

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ**Метод определения ванадия**

Rare-earth metals and their oxides.
Method of determination of vanadium

ГОСТ
23862.20-79

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. № 3989 срок действия установлен

с 01.01. 1981 г.
до 01.01. 1986 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения ванадия (от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}\%$) в редкоземельных металлах и их оксидах (кроме церия, празеодима, европия и их оксидов).

Метод основан на каталитическом действии ионов ванадата на реакцию окисления Аш-кислоты броматом калия. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют на фотоэлектроколориметре. Содержание ванадия в пробе находят по градуировочному графику.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 23862.0—79.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или аналогичный прибор.

Баня водяная.

Пипетки на 2 мл.

Аппарат кварцевый для перегонки.

Стакан вместимостью 250, 1000 мл.

Цилиндры кварцевые с притертыми пробками вместимостью 5 мл, откалиброванные на 5 и 10 мл; перед работой цилиндры тщательно моют перегнанной серной кислотой, разбавленной 1:1,

прополаскивают бидистиллатом, помещают в стакан вместимостью 1000 мл и пропаривают в кипящей воде в течение 30—40 мин.

Бумага универсальная индикаторная.

Вода деионизованная.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, х. ч., дополнительно перегнанная в кварцевом аппарате (отбирают средние фракции), разбавленная 1:1, 1:3 и 3,6 н. раствор.

Аммиак водный, ос. ч., разбавленный 1:4.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78.

Кислота щавелевая, х. ч., 0,1%-ный раствор.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, х. ч., 2%-ный раствор.

Кислота уксусная, ос. ч., дополнительно дважды перегнанная в кварцевом аппарате (отбирают средние фракции), разбавленная 1:20.

Калий бромноватокислый по ГОСТ 4457—74, х. ч., дополнительно дважды перекристаллизованный из водных растворов, 1%-ный раствор. Для перекристаллизации бромноватокислого калия навеску массой 200—240 г помещают в стакан вместимостью 1000 мл, добавляют 800 мл горячей воды, раствор фильтруют через фильтр, предварительно промытый несколько раз горячей водой, фильтрат упаривают до появления на поверхности кристаллической пленки, охлаждают до 15°C. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, растворяют в 700 мл горячей воды, фильтруют, упаривают до появления на поверхности кристаллической пленки, охлаждают до 15°C. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат при 80—85°C. Перекристаллизованный бромноватокислый калий хранят в темной банке с притертой крышкой.

1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты монокальневая соль (Аш-кислота), ч., дополнительно перекристаллизованная из водных растворов, 0,02 М раствор: навеску Аш-кислоты массой 0,073 г помещают в кварцевый цилиндр, доводят водой до метки 10 мл, погружают в воду с температурой 70—80°C на 30—40 с, охлаждают до комнатной температуры. Цилиндр оборачивают темной бумагой. Для перекристаллизации Аш-кислоты готовят ее горячий насыщенный раствор, отфильтровывают через фильтр, предварительно промытый несколько раз горячей водой, фильтрат охлаждают до температуры 10—12°C. Выпавшие кристаллы фильтруют и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Перекристаллизованную Аш-кислоту готовят в день употребления и хранят в темной банке с притертой крышкой.

Ванадий металлический:

Стандартный раствор ванадия (запасной), содержащий 1 мг/мл ванадия: навеску металлического ванадия массой 0,1 г помещают в стакан вместимостью 250 мл, добавляют 10 мл раствора серной кислоты, разбавленной 1:3, 1 мл азотной кислоты. Пос-

ле полного растворения пробы содержимое стакана упаривают до паров серного ангидрида, охлаждают до комнатной температуры, обмывают стенки стакана водой и снова упаривают до паров серного ангидрида, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 10—15 мл воды и по каплям приливают раствор марганцовокислого калия до устойчивой розовой окраски. Избыток марганцовокислого калия разрушают, добавляя по каплям раствор щавелевой кислоты при перемешивании до исчезновения розовой окраски. Содержимое стакана переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор ванадия, содержащий 0,1 мкг/мл ванадия готовят последовательным разбавлением водой стандартного (запасного) раствора ванадия в 10000 раз. Раствор готовят в день употребления.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску анализируемой пробы окиси РЗЭ массой 0,2 г или соответствующее количество металла помещают в кварцевый цилиндр вместимостью 15 мл, смачивают водой, приливают 2 мл 3,6 н. раствора серной кислоты, помещают в водяную баню с температурой 70—80°C до полного растворения образца, охлаждают до комнатной температуры, доводят водой до метки 10 мл и перемешивают.

Из полученного раствора отбирают 2 мл в кварцевый цилиндр вместимостью 15 мл, устанавливают раствором аммиака рН 2—2,5 по универсальной индикаторной бумаге, добавляют 0,4 мл раствора бромноватокислого калия, доводят раствором уксусной кислоты до метки 5 мл, перемешивают, добавляют 0,2 мл раствора Аш-кислоты, перемешивают. Цилиндры с растворами погружают в водяную баню с температурой 50—52°C и выдерживают при этой температуре в течение 15 мин, быстро охлаждают до комнатной температуры. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют на фотоэлектроколориметре ($\lambda_{\text{max}} = 490$ нм) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют воду.

Одновременно с анализом образца через все стадии анализа проводят контрольный опыт на реактивы. Значение оптической плотности раствора контрольного опыта вычитают из значения оптической плотности испытуемого раствора и по полученному значению оптической плотности находят массу ванадия по градуировочному графику.

3.2. Построение градуировочного графика

3.2.1. В кварцевые цилиндры вместимостью 15 мл вводят по 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 мл раствора ванадия (содержащего 0,1 мкг/мл ванадия), приливают по 0,4 мл раствора бромноватокислого калия, доводят раствором уксусной кислоты до метки 5 мл, переме-

шивают, добавляют по 0,2 мл раствора Аш-кислоты и перемешивают. В один из цилиндров вводят все реактивы, кроме ванадия (нулевой раствор). Цилиндры с растворами погружают в водяную баню с температурой 50—52°C и выдерживают при этой температуре в течение 15 мин, быстро охлаждают до комнатной температуры. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектрориметре ($\lambda_{\max}=490$ нм) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. Значение оптической плотности нулевого раствора вычитают из значения оптических плотностей стандартных растворов. Измерение повторяют не менее трех раз.

По найденным средним значениям оптических плотностей и соответствующим им массам ванадия строят градуировочный график, по оси абсцис откладывают массу ванадия, а по оси ординат — оптическую плотность раствора. Отдельные точки графика проверяют одновременно с проведением анализа проб.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю ванадия (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 5 \cdot 10^{-4},$$

где m_1 — масса ванадия в образце, мкг;

m — масса навески анализируемой пробы, г.

4.2. Расхождения результатов двух параллельных определений и результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в таблице.

Массовая доля ванадия, %	Допускаемые расхождения, %
$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$