

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-54-56

УДК (UDC) 545.2:546.881

ПРИМЕНЕНИЕ ВЕСОВОГО АВТОМАТИЧЕСКОГО ТИТРАТОРА «ТИТРИОН» ПРИ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

© Елена Сергеевна Кулагина, Лидия Семеновна Фокина

ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

Статья поступила 12 октября 2017 г.

В ИЦ ЗАО «ИСО» разработаны и внедрены методики амперометрического и потенциометрического определения хрома, марганца, ванадия и церия в сырье и материалах металлургического производства с использованием весового автоматического титратора «Титрион». Автоматизация процесса титрования, сбора и обработки данных снижает трудозатраты оператора, сокращает время анализа и улучшает его метрологические характеристики. Разработанные методики охватывают практически всю номенклатуру ГСО состава сырья и материалов металлургического производства в широком диапазоне определяемых содержаний, соответствуют предъявляемым метрологическим требованиям и внесены в отраслевой и федеральный реестры.

Ключевые слова: весовой автоматический титратор «Титрион» (весовая бюретка); стандартные образцы (СО); аттестация СО; ванадий; хром; марганец; церий; амперометрическое и потенциометрическое титрование; методики выполнения измерений; сырье и материалы металлургического производства; отраслевой и федеральный реестры.

THE USE OF A WEIGHT AUTOMATIC TITRATOR "TITRION" IN THE CERTIFICATION OF THE REFERENCE MATERIALS

© Elena S. Kulagina and Lidiya S. Fokina

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM), Yekaterinburg, Russia; e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

Submitted October 12, 2017.

The procedures of amperometric and potentiometric determination of chromium, manganese, vanadium and cerium in raw and materials of metallurgical production using a weight automatic titrator "TITRION" have been developed and implemented at the Research center of the Institute for Certified Reference Materials (ICRM). The use of the device provides automation of the titration along with collection of information and data processing which reduces the labor costs, shortens the analysis time, and improves the metrological characteristics. The developed methods, included in the branch and Federal Register, cover almost the entire range of the state standard reference samples of the raw and materials of metallurgical production in a wide range of detectable concentrations and match the metrological requirements.

Keywords: weight automatic titrator "TITRION" (weight burette); reference materials (RM); certification of reference materials; vanadium; chromium; manganese; cerium; amperometric and potentiometric titration; measurement procedure; raw and materials of metallurgical production; branch and Federal Register.

Для определения малых содержаний ванадия в стандартных образцах (СО) материалов черной металлургии (чугуны, стали, никелевые и прецизионные сплавы) используют методы амперометрического, потенциометрического и кулонометрического титрования солью Мора и электрогенерированным железом (II) соответственно с биамперометрической индикацией окончания химической реакции восстановления ванадия (V) [1, 2]. Методы основаны на объемном титровании и определении точки эквивалентности по «скачку» потенциала или по кривым титрования с последующей их обработкой. При применении стеклянных мер вместимости погрешность изме-

рения включает целый ряд составляющих, связанных с измерением объема титранта и влиянием температуры на результаты измерения.

В настоящей работе для автоматизации процесса амперометрического и потенциометрического титрования при определении ванадия использовали титратор «Титрион».

Титратор «Титрион» представляет собой модульную систему в виде расположенных на корпусе устройств. На горизонтальном основании находятся весы, анализатор «Эксперт-001» и магнитная мешалка. За мешалкой расположена стойка с держателем электродной системы и трубки насоса.

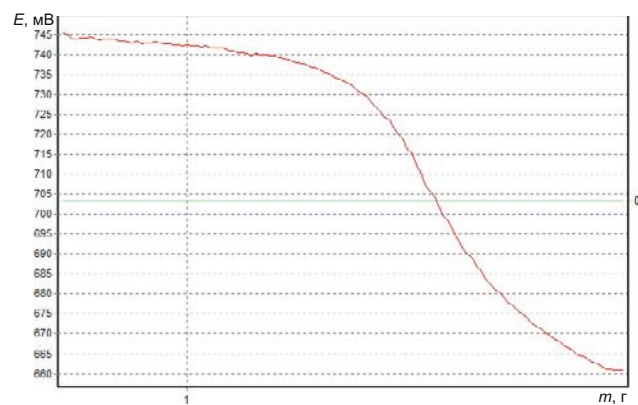


Рис. 1. Зависимость величины ЭДС электродной системы (потенциометрическое титрование) от массы титранта

Одним из преимуществ титратора «Титрион» является измерение массы титранта вместо его объема. Это позволяет исключить погрешности, связанные с применением стеклянных мер вместимости и влиянием температуры. Массовая концентрация раствора для титрования выражается в г/кг. Массу титранта, пошедшего на титрование, измеряют на весах, подключенных к титратору, с точностью $e = d = 0,01$ г. В результате измеренное значение массы раствора прослеживается к эталону массы — килограмму.

Процессом титрования управляет анализатор «Эксперт-001». Программное обеспечение (ПО) позволяет контролировать процесс титрования (дискретность и скорость титрования), запуская и останавливая подачу титранта. При известном приближенном значении массы титранта, требуемого для проведения титрования, ПО анализатора позволяет разбить кривую титрования на несколько участков с различной скоростью титрования:

первая зона — вводят заданный объем титранта с максимальной скоростью 2 г/мин;

вторая зона — участок до зоны эквивалентности — скорость подачи титранта уменьшается до 1,01 г/мин;

третья зона — титрование в зоне эквивалентности — скорость подачи титранта минимальна (0,05 – 0,41 г/мин), что позволяет зарегистрировать больше точек на волнообразном участке

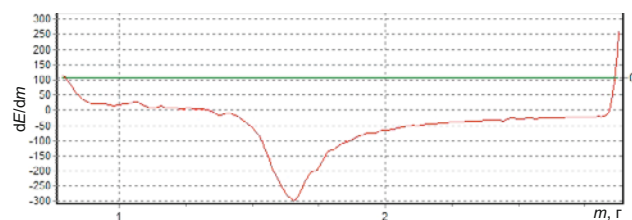


Рис. 2. Дифференциальная форма кривой потенциометрического титрования

кривой при прохождении точки эквивалентности (ТЭ). Такие возможности ПО титратора позволяют корректировать время титрования.

На дисплей выводится график зависимости величины диффузионного тока (при амперометрическом титровании) и ЭДС электродной системы (при потенциометрическом титровании) от массы титранта (рис. 1).

Координаты точки эквивалентности отображаются на дисплее. Полученные данные используются при расчете конечного результата анализа.

Обработку кривой титрования с ее переводом в дифференциальную форму и определение точки эквивалентности автоматически осуществляет ПО титратора (рис. 2).

Компьютерная обработка кривых титрования (определение ТЭ и объема титранта, пошедшего на титрование) позволяет уменьшить нижнюю границу определяемых содержаний, значительно расширяет рабочий диапазон определяемых содержаний и повышает точность анализа.

Данный прибор позволяет титровать малые содержания ванадия (0,00005 г) при малом расходе титранта (концентрация титранта — 0,5 г/кг) с высокой точностью, используя минимальную скорость титрования.

Титратор «Титрион» использовали для определения ванадия потенциометрическим методом с весовым титрованием в комплектах СО для спектрального анализа легированных чугунов ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48, ИСО ЧГ51 – ИСО ЧГ53 и в СО стали УНЛ 6г (табл. 1). Определение проводили в режиме «Регистрация кривой титрова-

Таблица 1. Результаты определения ванадия

Индекс СО	Аттестованное значение A , %	Расширенная неопределенность аттестованного значения $U_{0,95}(A)$, %	Среднее значение массовой доли ванадия X , %	Воспроизведение массовой доли ванадия $ X - A $, %	Норматив контроля воспроизведения массовой доли ванадия Δ , %
ИСО ЧГ46	0,109	0,002	0,106	0,002	0,005
ИСО ЧГ48	0,0016	0,0002	0,0019	0,0002	0,0004
ИСО ЧГ51	0,293	0,006	0,288	0,006	0,009
ИСО ЧГ52	0,0049	0,0005	0,0050	0,0005	0,0008
ИСО ЧГ53	0,137	0,003	0,133	0,003	0,006
УНЛ6г	0,207	0,005	0,204	0,005	0,008

Таблица 2. Перечень аттестованных методик (методов) измерений

Номер документа по отраслевому реестру (по Федеральному реестру)	Определяемый компонент	Материал	Диапазон определяемых содержаний, %
МХ-0234–99 ред. 2015 (ФР.1.31.2016.23872)	Церий	Сталь, чугун	0,01 – 0,1
НДИ 01.01.02.03.128–2013	Ванадий	Сталь, чугун	0,003 – 5,0
		Сплавы прецизионные	5,0 – 10,0
НДИ 01.01.03.04.06.131–2013 (ФР. 1. 31. 2017. 27149)	Ванадий	Сталь	0,02 – 0,30
		Сплавы на никелевой основе	0,02 – 0,2
		Феррохром	0,05 – 0,15
		Руды хромовые и концентраты	0,04 – 0,10
НДИ 01.01.02.03.04.05.06.136–2013	Хром	Сталь, чугун	0,10 – 35
		Сплавы на никелевой основе, сплавы прецизионные	0,1 – 30,0
		Феррохром	25 – 99,9
		Ферросиликохром	25 – 60
		Хром металлический	96 – 99,9
		Оксид хрома (III)	Руды хромовые и концентраты
НДИ 01.01.02.04.05.06.145–2014 (ФР. 1. 31. 2016. 25287)	Марганец	Огнеупоры	1,0 – 65
		Сталь, чугун	1,0 – 20
		Руды марганцевые и концентраты	40 – 60
		Ферросиликомарганец	50 – 80
		Ферромарганец	65 – 95
		Марганец металлический	80 – 98
		Шлак марганцевый	40 – 60
Оксид марганца (II)	Шлаки, флюсы	0,5 – 50	

ния» с выполнением автоматического титрования и регистрацией полной кривой титрования.

Экспериментальные данные обрабатывали по следующей схеме: после проверки приемлемости полученных результатов в условиях повторяемости и внутрилабораторной прецизионности для оценивания воспроизведения массовой доли ванадия в ГСО использовали норматив контроля Δ , вычисляемый по формуле:

$$\Delta = \sqrt{U_{0,95}^2(A) + 4\sigma_{R,л}^2/N},$$

где $U_{0,95}(A)$ — расширенная неопределенность [или характеристика погрешности $\sigma_{0,95}(A)$] аттестованного значения СО для доверительной вероятности 0,95; $\sigma_{R,л}$ — среднеквадратическое отклонение, характеризующее внутрилабораторную прецизионность результатов измерений, вычисленное в соответствии с СТО 20872050.СМК.СК.09–2013 [3]; N — число средних результатов.

Применение весового автоматического титратора «Титрион» значительно уменьшает трудозатраты оператора при обработке кривых титрования и ускоряет расчет результатов анализа. Это позволяет сократить время анализа и улучшить его метрологические характеристики.

Разработанные методики определения ванадия, хрома, марганца и церия с использованием

весового автоматического титратора «Титрион», предназначенные для установления химического состава СО и аналитического контроля сырья и материалов черной металлургии, внесены в отраслевой и федеральный реестры (табл. 2).

Методики охватывают практически всю номенклатуру ГСО состава сырья и материалов металлургического производства в широком диапазоне определяемых содержаний ванадия, хрома, марганца и церия.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 22536.12–88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения ванадия. — М.: Изд-во стандартов, 1989. С. 94 – 104.
- ГОСТ 12351–2003. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения ванадия. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 15 с.
- СТО 20872050.СМК.СК.09–2013. Стандарт организации. Оценка метрологических характеристик стандартных образцов металлургического производства. — Екатеринбург: ЗАО «Институт стандартных образцов», 2013.

REFERENCES

- RF State Standard GOST 22536.12–88. Carbon steel and unalloyed cast iron. Methods for determination of vanadium. — Moscow: Izd. Standartov, 1989. P. 94 – 104. [in Russian].
- RF State Standard GOST 12351–2003. Alloyed and high alloyed steels. Methods for determination of vanadium. — Moscow: Izd. Standartov, 2004. — 15 p. [in Russian].
- STO 20872050.SMK.SK.09–2013. Standard of organization. Estimation of metrological characteristics of reference materials of metallurgical production. — Yekaterinburg: ZAO "Institut standartnykh obraztsov", 2013 [in Russian].