

ГОСТ 13151.6—94

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ФЕРРОМОЛИБДЕН
МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

Издание официальное



**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ**
Минск

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН МТК 8 «Ферросплавы»

ВНЕСЕН Госстандартом Российской Федерации

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 6—94 от 21 октября 1994 г.)

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Белстандарт
Республика Грузия	Грузстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 17 января 1996 г. № 29 межгосударственный стандарт ГОСТ 13151.6—94 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 1996 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 13151.6—82

© ИПК Издательство стандартов, 1996

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Назначение и область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Общие требования	2
4 Аппаратура, реактивы и растворы	2
5 Проведение анализа	3
6 Обработка результатов	6

ФЕРРОМОЛИБДЕН

Метод определения фосфора

Ferromolybdenum.
Method for determination of phosphorus

Дата введения 1996—07—01

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения фосфора в ферромolibдене при массовой доле его от 0,01 до 0,12 %.

Метод основан на реакции образования желтой фосфорно-молибденовой гетерополиокислоты с последующим восстановлением ее в солянокислой среде тиомочевинной в присутствии сернокислой меди или ионами двухвалентного железа в присутствии солянокислого гидроксилamina до соединения, окрашенного в синий цвет, и измерения его оптической плотности.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3765—78 Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 3773—72 Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4147—74 Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4165—78 Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4198—75 Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5456—79 Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

ГОСТ 5962—67 Спирт этиловый ректификованный. Технические условия

ГОСТ 6344—73 Тиомочевина. Технические условия

ГОСТ 10484—78 Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 19275—73 Аммоний бромистый. Технические условия

ГОСТ 22867—77 Аммоний азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 24147—80 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 26201—84 Ферротитан, ферромолибден и феррованадий. Методы отбора и подготовки проб для химического и физико-химического анализов

ГОСТ 28473—90 Чугун, сталь, ферросплавы, хром, марганец металлические. Общие требования к методам анализа

3 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

3.1 Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 28473.

3.2 Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде порошка с максимальным размером частиц 0,16 мм по ГОСТ 26201.

4 АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125.

Кислота хлорная плотностью 1,5 г/см³.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или по ГОСТ 14261 и растворы 1:1 и плотностью 1,105 г/см³: 560 см³ соляной кислоты разбавляют водой до 1 дм³.

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275, раствор 50 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 или по ГОСТ 24147 и раствор 1:1.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор 20 г/дм³.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, раствор 25 г/дм³.

Буферный раствор: к 1 дм³ раствора хлористого аммония прибавляют 100 см³ соляной кислоты и перемешивают.

Тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор 80 г/дм³.

Медь (II) серноокислая 5-водная по ГОСТ 4165, раствор 10 г/дм³.

Железо треххлористое 6-водное по ГОСТ 4147, раствор 100 г/дм³ или квасцы железоаммонийные, раствор: 173 г реактива растворяют при слабом нагревании в 500 см³ воды, содержащей 10—30 см³ соляной кислоты, фильтруют и разбавляют водой до 1 дм³.

Массовая концентрация железа в растворе равна примерно 0,02 г/см³.

Восстановительная смесь: 150 см³ раствора серноокислой меди смешивают с 700 см³ раствора тиомочевины. Смесь выдерживают в течение 24 ч и отфильтровывают.

Гидроксилamina гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 200 г/дм³.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, свежеприготовленный раствор 50 г/дм³.

Реактив перекристаллизовывают: 250 г реактива растворяют в 400 см³ воды при нагревании до температуры 80 °С, раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают, приливают при перемешивании 300 см³ этилового спирта, дают осадку отстояться в течение 1 ч, после чего отфильтровывают его (при отсасывании) на фильтр средней плотности, помещенный в воронку Бюхнера. Осадок промывают 2—3 раза этиловым спиртом порциями по 20—30 см³ и высушивают на воздухе.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300 или по ГОСТ 5962.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198.

Стандартные растворы фосфора:

Раствор А: 0,4394 г фосфорнокислого калия, предварительно высушенного при температуре (105 ± 5) °С, растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Массовая концентрация фосфора в растворе А равна 0,0001 г/см³.

Раствор Б: 10,0 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают; готовят перед применением.

Массовая концентрация фосфора в растворе Б равна 0,00001 г/см³.

5 ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

5.1 Навеску пробы массой 0,5 г помещают в платиновую или

стеклоуглеродистую чашку, приливают 15 см³ азотной кислоты, осторожно по каплям 5 см³ фтористоводородной кислоты, 10 см³ хлорной кислоты, нагревают и выпаривают досуха. Чашку охлаждают, приливают 10 см³ соляной кислоты, 30—40 см³ воды и нагревают до растворения солей. Переносят раствор в коническую колбу вместимостью 250 см³. Чашку обмывают небольшим количеством аммиака и горячей водой, присоединяя промывные воды к раствору в колбе.

Приливают к раствору 150 см³ горячей воды, затем аммиак до выпадения осадка гидроксидов и еще в избыток 2 см³. Раствор с осадком нагревают до кипения и оставляют на 5—10 мин для коагуляции осадка.

Осадок гидроксидов, содержащий фосфор, отфильтровывают на фильтр средней плотности, промывают колбу и осадок 5—6 раз горячим раствором азотнокислого аммония с добавлением нескольких капель аммиака. Осадок смывают горячей водой в колбу, в которой проводилось осаждение.

Фильтр промывают 30 см³ горячего раствора соляной кислоты (1:1) и 3—4 раза горячей водой и отбрасывают. Раствор нагревают до растворения гидроксидов, приливают к нему горячей воды до объема 200 см³ и повторяют осаждение гидроксидов, как указано выше. Промытый осадок растворяют на фильтре в 30 см³ горячего раствора соляной кислоты (1:1). Промывают фильтр 5—6 раз горячей водой и отбрасывают. Раствор нагревают до кипения и охлаждают.

5.2 Если в ферромолибдене отношение мышьяка к фосфору превышает 1:1, то мышьяк удаляют следующим образом: раствор, полученный после растворения первоосажденного осадка гидроксидов, выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты и 10 см³ раствора бромистого аммония, растворяют соли при слабом нагревании, а затем выпаривают раствор досуха; добавляют 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Добавляют 20 см³ раствора соляной кислоты (1:1), растворяют соли при нагревании и охлаждают.

5.3 Раствор, полученный по 5.1 или 5.2, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки, перемешивают и используют для определения фосфора по одному из вариантов, указанных в 5.4 или 5.5.

5.4 Восстановление фосфорно-молибденовой гетерополикислоты тиомочевинной в присутствии сернокислой меди

5.4.1 В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают аликвотную часть раствора 10,0—25,0 см³, содержащую 10—70 мкг фосфора,

приливают 50 см³ буферного раствора, 10 см³ восстановительной смеси и выдерживают до обесцвечивания раствора. Затем по каплям при непрерывном перемешивании прибавляют 8,0 см³ раствора молибденовокислого аммония и перемешивают в течение 1—2 мин. После этого разбавляют раствор водой до метки и перемешивают.

Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 830 нм или фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн от 680 до 880 нм.

В качестве раствора сравнения применяют воду.

Массовую долю фосфора находят методом градуировочного графика после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы или методом сравнения со стандартным образцом с химическим составом, проведенным через все стадии анализа, и соответствующим требованиям настоящего стандарта.

5.4.2 Построение градуировочного графика

В шесть из семи мерных колб вместимостью 100 см³ помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 7,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005 и 0,00007 г фосфора. В седьмую колбу стандартный раствор фосфора не вводят.

В каждую из 7 колб прибавляют 50 см³ буферного раствора, 10 см³ восстановительной смеси и далее анализ проводят, как указано в 5.4.1.

В качестве раствора сравнения применяют раствор колбы, не содержащей стандартного раствора фосфора.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им массам фосфора строят градуировочный график.

5.5 Восстановление фосфорно-молибденовой гетерополикислоты ионами двухвалентного железа в присутствии солянокислого гидроксиламина

5.5.1

В коническую колбу вместимостью 100 см³ помещают aliquотную часть 10,0—25,0 см³, содержащую 10—70 мкг фосфора. Прибавляют 1,0 см³ раствора железоаммонийных квасцов или хлорного железа и раствор аммиака до начала выпадения осадка гидроксида железа, который растворяют в растворе соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³, избегая избытка. Прибавляют воду до объема 60 см³, затем прибавляют 10 см³ раствора солянокислого гидроксиламина, выдерживают при слабом нагревании до обесцвечивания раствора и затем нагревают до кипения.

Если раствор сохраняет желтую окраску, добавляют 1—2 капли

раствора аммиака. Бесцветный раствор охлаждают, прибавляют 10 см³ раствора соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³. Затем по каплям при непрерывном перемешивании прибавляют 8,0 см³ раствора молибденовокислого аммония и перемешивают в течение 1—2 мин.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 720 нм или фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн от 680 до 900 нм.

В качестве раствора сравнения применяют воду.

Массовую долю фосфора находят методом градуировочного графика после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы или методом сравнения со стандартным образцом с химическим составом, проведенным через все стадии анализа, и соответствующим требованиям настоящего стандарта.

5.5.2 Построение градуировочного графика

В шесть из семи мерных колб вместимостью 100 см³ помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 7,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005 и 0,00007 г фосфора. В седьмую колбу стандартный раствор фосфора не вводят.

В каждую из 7 колб прибавляют по 3 см³ раствора железозамонийных квасцов или хлорного железа, 20 см³ воды, по каплям раствор аммиака до начала выпадения осадка гидроксида железа, который затем растворяют, добавляя по каплям раствор соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³, избегая избытка. Содержимое колб разбавляют водой до 60 см³ и далее анализ продолжают, как указано в 5.5.1.

В качестве раствора сравнения применяют раствор колбы, не содержащий стандартного раствора фосфора.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им массам фосфора строят градуировочный график.

6 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

6.1 Массовую долю фосфора X , %, определяемую методом градуировочного графика, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \quad (1)$$

где m_1 — масса фосфора, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора пробы, г.

6.2 Массовую долю фосфора X_1 , %, определяемую методом сравнения, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{\hat{A}(D - D_1)}{D_2 - D_1}, \quad (2)$$

где \hat{A} — аттестованное значение массовой доли фосфора в стандартном образце, %;

D — значение оптической плотности раствора пробы;

D_1 — значение оптической плотности раствора контрольного опыта;

D_2 — значение оптической плотности раствора стандартного образца.

6.3 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли фосфора приведены в таблице.

Массовая доля фосфора, %	Погрешность результатов анализа Δ , %	Допускаемые расхождения, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях d_1	двух параллельных определений d_2	трех параллельных определений d_3	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения δ
От 0,01 до 0,02 включ.	0,004	0,005	0,004	0,005	0,003
Св. 0,02 » 0,05 »	0,006	0,007	0,006	0,008	0,004
» 0,05 » 0,10 »	0,008	0,011	0,009	0,011	0,006
» 0,10 » 0,12 »	0,012	0,015	0,012	0,015	0,008

УДК 669.15.28—198:543.06:006.354 ОКС 77.100 В19 ОКСТУ 0850

Ключевые слова: ферромолибден, фосфор, анализ, аппаратура, реактивы, раствор, результат

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Л.А. Кузнецова*
Корректор *В.С. Черная*
Компьютерная верстка *С.В. Рябова*

Изд.лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 14.02.96. Подписано в печать 19.04.96.
Усл.печ.л. 0,70. Уч.-изд.л. 0,53. Тираж 200 экз. С 3381. Зак. 180.

ИПК Издательство стандартов
107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник»
Москва, Лялин пер., 6.