УДК 669.5'296'782—198:546.18.06:006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ФЕРРОСИЛИКОЦИРКОНИЙ

Методы определения фосфора

Ferrosilicozirconium. Methods for determination of phosphorus

ГОСТ 17001.5—86

Взамен ГОСТ 17001.5—71

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24 ноября 1986 г. № 3512 срок действия установлен

с 01.01.88
до 01.01.98

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает методы определения фосфора в ферросиликоцирконии: фотометрический — при массовой доле от 0,02 до 0,30% и экстракционно-фотометрический — при массовой доле от 0,02 до 0,10%.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13020.0—75.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613—73.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на реакции образования желтой фосфорномолибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее в солянокислой среде ионами двухвалентного железа в присутствии солянокислого гидроксиламина или тиомочевины до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет.

Мешающее влияние циркония устраняют осаждением циркония гидроокисью натрия.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

gost.e-ecolog.ru

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1 : 1 и 1 : 20.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1 : 1, и плотностью 1,105 г/см³: 560 см³ соляной кислоты разбавляют до метки водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³ и перемешивают.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³.

Квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205—77, сернокислый раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³: 100 г квасцов растворяют в 1 дм³ раствора серной кислоты (1 : 20).

Массовая концентрация железа в растворе равна 0,0116 г/см³.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456—79, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165—78, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

Тиомочевина по ГОСТ 6344—73, раствор с массовой концентрацией 80 г/дм³.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Восстановительная смесь: 150 см³ раствора сернокислой меди смешивают с 700 см³ раствора тиомочевины. После отстаивания в течение 24 ч смесь фильтруют и осадок отбрасывают.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³. При необходимости молибденовокислый аммоний перекристаллизовывают: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см³ воды при нагревании до 80°С. Раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают, приливают 300 см³ спирта, перемешивают и через 1 ч осадок фильтруют под вакуумом на фильтр средней плотности, помещенный в воронку Бюхнера. Осадок промывают 2—3 раза спиртом и высушивают на воздухе.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198—75. При необходимости фосфорнокислый калий перекристаллизовывают: 100 г однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в 150 см³ горячей воды при нагревании; после чего выливают раствор тонкой струей в фарфоровую чашку, энергично перемешивая стеклянной палочкой.

После охлаждения раствора до комнатной температуры, чашку с кристаллами охлаждают в холодной воде или холодильнике, перемешивая содержимое чашки. По охлаждении кристаллы отфильтровывают под вакуумом на воронке с пористой стеклянной пластинкой и промывают ледяной водой дважды по 5 см³.

Осадок переносят в стакан и растворяют в 80 см³ горячей воды при нагревании; после чего повторяют перекристаллизацию как указано выше. Кристаллы фосфорнокислого однозамещенного калия высушивают при (110±5)°С в фарфоровой чашке до постоянной массы.

Стандартные растворы фосфора

Раствор А: 0,4394 г однозамещенного фосфорнокислого калия, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в 100 см³ воды, доливают водой до метки и перемешивают.

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

Раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация фосфора в растворе Б равна 0,00001 г/см³; готовят в день применения.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску ферросиликоциркония массой 0,5 г (при массовой доле фосфора от 0,02 до 0,15%) или массой 0,25 г (при массовой доле фосфора свыше 0,15 до 0,30%) помещают в платиновую чашку или чашку из стеклоуглерода, прибавляют 15 см³ азотной кислоты и осторожно по каплям 5 см³ фтористоводородной кислоты.

После полного растворения навески приливают 15 см³ серной кислоты (1 : 1), выпаривают до обильных паров серной кислоты. Содержимое чашки охлаждают, стенки чашки обмывают водой и снова выпаривают до обильных паров серной кислоты.

После охлаждения соли растворяют в 30 см³ воды, с добавлением 5 см³ соляной кислоты (1 : 1).

Содержимое чашки переносят в колбу вместимостью 250 см³, нейтрализуют раствором гидроксида натрия до начала выделения гидроксида циркония, переносят в колбу вместимостью 250 см³, в которой находится 50 см³ горячего раствора гидроксида натрия. Раствор нагревают до кипения, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой, перемешивают и фильтруют в сухую колбу вместимостью 250 см³ через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

2.3.2. При применении в качестве восстановителя тиомочевины в две конические колбы вместимостью по 100 см³ каждая помещают по 25 см³ фильтрата, приливают по 3 см³ раствора железоаммонийных квасцов, выпавший осадок гидроксида железа растворяют в солянной кислоте плотностью 1,105 г/см³ и дают еще по 2 см³ этой же кислоты в избыток. Затем приливают по 10 см³ восстановительной смеси. Раствору дают постоять 5 мин, приливают 10 см³ соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³ и в одну из колб по каплям и при перемешивании приливают 8 см³ молибде-

новокислого аммония. Затем растворы переносят в мерные колбы вместимостью по 100 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Через 10—15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре в области светопропускания 680—880 нм.

В качестве раствора сравнения применяют раствор второй мерной колбы, не содержащий раствора молибденовокислого аммония.

2.3.3. При применении в качестве восстановителя соли двухвалентного железа в присутствии гидроксиламина в две конические колбы вместимостью по 100 см³ помещают по 25 см³ фильтрата, приливают по 5 см³ железоаммонийных квасцов. Выпавший осадок гидроксида железа растворяют соляной кислотой плотностью 1,105 г/см³ и еще приливают по 5 см³ этой же кислоты в избыток и нагревают до исчезновения мути.

При непрерывном перемешивании и по каплям приливают раствор аммиака до образования небольшого устойчивого осадка гидроксида железа, который растворяют соляной кислотой плотностью 1,105 г/см³, не допуская ее избытка. К растворам приливают по 10 см³ раствора солянокислого гидроксиламина, нагревают, не доводя до кипения, до исчезновения желтой окраски раствора.

Бесцветные растворы быстро охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью по 100 см³ и прибавляют по 10 см³ соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³.

Затем в одну из колб по каплям и при перемешивании прибавляют 8 см³ раствора молибденовокислого аммония. После перемешивания в течение 1—2 мин растворы доливают водой до метки и снова перемешивают.

Через 10—15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 680 до 900 нм.

В качестве раствора сравнения применяют раствор второй мерной колбы, не содержащий раствор молибденовокислого аммония.

Массу фосфора находят по градуировочному графику после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы или методом сравнения со стандартными образцами ферросиликоциркония, близкими по составу к анализируемому ферросиликоцирконию и проведенными через все стадии анализа.

2.3.4. Построение градуировочного графика.

В семь конических колб из восьми вместимостью 100 см³ помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 7,5 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004;

0,00005; 0,00006 и 0,000075 г фосфора. В каждую колбу приливают по 25 см³ воды, по 3 или по 5 см³ раствора железоаммонийных квасцов, в зависимости от применяемого восстановителя, нейтрализуют раствор аммиаком до выделения осадка гидроксида железа. Осадок растворяют в соляной кислоте плотностью 1,105 г/см³ и далее анализ проводят как указано в пункте 2.3.2 или 2.3.3.

Раствором сравнения служит раствор восьмой колбы, не содержащий стандартного раствора фосфора.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им содержаниям фосфора строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю фосфора (X) в процентах, определенную методом градуировочного графика, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

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

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

2.4.2. Массовую долю фосфора (X_1) в процентах, определенную методом сравнения вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{C\,(D - D_2)}{D_1 - D_2},$$

где C — массовая доля фосфора в стандартном образце, %;

D — оптическая плотность анализируемого раствора пробы;

D_1 — оптическая плотность раствора стандартного образца;

D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта.

2.4.3. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в таблице.

Массовая доля фосфора, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,020 до 0,050 включ.	0,008
Св. 0,050 » 0,100 »	0,010
» 0,100 » 0,200 »	0,015
» 0,20 » 0,30 »	0,02

3. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на экстракции фосфора из хлорнокислой среды изобутиловым спиртом в виде желтого фосфорномолибденового комплекса, который восстанавливают в органической фазе до синего комплекса хлористым оловом. Экстракт гомогенизируют ацетоном.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота хлорная 57%-ный раствор и разбавленная 1 : 50.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и раствор с молярной концентрацией 0,5 моль/дм^3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Железо (II) сернокислое 7-водное по ГОСТ 4148—78, раствор с массовой концентрацией 30 г/дм^3: 30 г железа (II) сернокислого растворяют в 500 см^3 воды, к которой осторожно добавлено 100 см^3 серной кислоты. Затем разбавляют водой до 1 дм^3.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3: 50 г молибденовокислого аммония при необходимости перекристаллизованного как указано в п. 2.2, помещают в стакан, прибавляют 200 см^3 воды и растворяют при нагревании. Раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают, прибавляют 115 см^3 серной кислоты, вновь охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, разбавляют до метки водой и перемешивают; готовят перед применением.

Аммоний ванадиевокислый мета по ГОСТ 9336—75.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75, насыщенный раствор.

Олово двухлористое 2-водное по ГОСТ 36—78.

Раствор А: 10 г двухлористого олова растворяют при нагревании в 25 см^3 соляной кислоты.

Раствор Б: К 1 см^3 раствора А прибавляют 200 см^3 серной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/дм^3 и перемешивают.

Спирт изобутиловый по ГОСТ 6016—77.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198—75, при необходимости перекристаллизованный как указано в п. 2.2.

Стандартные растворы фосфора по п. 2.2.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску ферросиликоциркония массой 0,25 г помещают в платиновую чашку или чашку из стеклоуглерода, прибавляют приблизительно 0,2 г ванадиевокислого аммония, смачивают водой, прибавляют 10 см^3 азотной ксилоты, 2—3 см^3 фтори-

стоводородной кислоты и растворяют сначала на холоде, а затем при нагревании. Прибавляют 15 см³ хлорной кислоты и нагревают до начала выделения паров хлорной кислоты. Чашку охлаждают, обмывают стенки водой и снова нагревают до начала выделения паров хлорной кислоты.

Прибавляют 25 см³ раствора сернокислого железа, 20 см³ насыщенного раствора борной кислоты и нагревают до растворения солей. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Аликвотную часть раствора 20 см³ (при массовой доле фосфора до 0,05 %) или 10 см³ (при массовой доле фосфора свыше 0,05 до 0,10%) помещают в делительную воронку. Раствор разбавляют до 50 см³ хлорной кислотой (1 : 50), прибавляют 10 см³ сернокислого раствора молибденовокислого аммония, 20 см³ спирта, встряхивают 1 мин и дают разделиться слоям. Водный слой отбрасывают, а к спиртовому слою прибавляют 15 см³ раствора Б двухлористого олова и встряхивают 1 мин. После расслаивания водный слой отбрасывают. Спиртовой слой сливают в сухую мерную колбу вместимостью 50 см³, ополаскивают делительную воронку ацетоном, присоединяя его к раствору в мерной колбе, доливают ацетоном до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре в области светопропускания 615 или 720 нм, применяя в качестве раствора сравнения смесь изобутилового спирта (20 см³) и ацетона (30 см³).

Массу фосфора находят по градуировочному графику после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы или методом сравнения со стандартными образцами ферросиликоциркония, близкими по составу к анализируемому ферросиликоцирконию и проведенными через все стадии анализа.

3.3.2 *Построение градуировочного графика*

В пять делительных воронок из шести помещают 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 см³ стандартного раствора Б фосфора, что соответствует 0,000010; 0,000015; 0,000020; 0,000025 и 0,000030 г фосфора. В каждую воронку приливают 50 см³ хлорной кислоты (1 : 50), 10 см³ сернокислого раствора молибденовокислого аммония, 20 см³ спирта и далее поступают как указано в п. 3.3.1.

Раствор шестой делительной воронки, не содержащий стандартного раствора фосфора, служит раствором контрольного опыта.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им содержаниям фосфора строят градуировочный график.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю фосфора (X) и (X_1), определенную методом градуировочного графика или методом сравнения, вычисляют как указано в п. 2.4.

3.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в таблице.

gost.e-ecolog.ru