ГОСТ 13151.6—94

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ФЕРРОМОЛИБДЕН

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

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 ферромолибдене при массовой доле его от 0,01 до 0,12 %.

Метод основан на реакции образования желтой фосфорно-молибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее в солянокислой среде тиомочевиной в присутствии сернокислой меди или ионами двухвалентного железа в присутствии солянокислого гидроксиламина до соединения, окрашенного в синий цвет, и измерении 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

Издание официальное

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/см^3.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или по ГОСТ 14261 и растворы 1:1 и плотностью 1,105 г/см^3: 560 см^3 соляной кислоты разбавляют водой до 1 дм^3.

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275, раствор 50 г/дм^3.

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

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор 20 г/дм^3.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, раствор 25 г/дм^3.

Буферный раствор: к 1 дм^3 раствора хлористого аммония прибавляют 100 см^3 соляной кислоты и перемешивают.

Тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор 80 г/дм^3.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165, раствор 10 г/дм^3.

Железо треххлористое 6-водное по ГОСТ 4147, раствор 100 г/дм^3 или квасцы железоаммонийные, раствор: 173 г реактива растворяют при слабом нагревании в 500 см^3 воды, содержащей 10—30 см^3 соляной кислоты, фильтруют и разбавляют водой до 1 дм^3.

Массовая концентрация железа в растворе равна примерно 0,02 г/см^3.

Восстановительная смесь: 150 см^3 раствора сернокислой меди смешивают с 700 см^3 раствора тиомочевины. Смесь выдерживают в течение 24 ч и отфильтровывают.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 200 г/дм^3

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, свежеприготовленный раствор 50 г/дм^3.

Реактив перекристаллизовывают: 250 г реактива растворяют в 400 см^3 воды при нагревании до температуры 80 °С, раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают, приливают при перемешивании 300 см^3 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 см^3 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 дм^3, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Массовая концентрация фосфора в растворе А равна 0,0001 г/см^3.

Раствор Б: 10,0 см^3 стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают; готовят перед применением.

Массовая концентрация фосфора в растворе Б равна 0,00001 г/см^3.

5 ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

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

стеклоуглеродистую чашку, приливают 15 см^3 азотной кислоты, осторожно по каплям 5 см^3 фтористоводородной кислоты, 10 см^3 хлорной кислоты, нагревают и выпаривают досуха. Чашку охлаждают, приливают 10 см^3 соляной кислоты, 30—40 см^3 воды и нагревают до растворения солей. Переносят раствор в коническую колбу вместимостью 250 см^3. Чашку обмывают небольшим количеством аммиака и горячей водой, присоединяя промывные воды к раствору в колбе.

Приливают к раствору 150 см^3 горячей воды, затем аммиак до выпадения осадка гидроксидов и еще в избыток 2 см^3. 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 см^3 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 см^3 и повторяют осаждение гидроксидов, как указано выше. Промытый осадок растворяют на фильтре в 30 см^3 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 см^3 соляной кислоты и 10 см^3 раствора бромистого аммония, растворяют соли при слабом нагревании, а затем выпаривают раствор досуха; добавляют 10 см^3 соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Добавляют 20 см^3 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 см^3, 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 тиомочевиной в присутствии сернокислой меди

5.4.1 В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают аликвотную часть раствора 10,0—25,0 см^3, содержащую 10—70 мкг фосфора,

приливают 50 см^3 буферного раствора, 10 см^3 восстановительной смеси и выдерживают до обесцвечивания раствора. Затем по каплям при непрерывном перемешивании прибавляют 8,0 см^3 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 см^3 помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 7,0 см^3 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 см^3 буферного раствора, 10 см^3 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 см^3 помещают аликвотную часть 10,0—25,0 см^3, содержащую 10—70 мкг фосфора, прибавляют 1,0 см^3 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/см^3, избегая избытка. Прибавляют воду до объема 60 см^3, затем прибавляют 10 см^3 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 см^3 раствора соляной кислоты плотностью 1,105 г/см^3. Затем по каплям при непрерывном перемешивании прибавляют 8,0 см^3 раствора молибденовокислого аммония и перемешивают в течение 1—2 мин.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, 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 см^3 помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 7,0 см^3 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 см^3 раствора железоаммонийных квасцов или хлорного железа, 20 см^3 воды, по каплям раствор аммиака до начала выпадения осадка гидроксида железа, который затем растворяют, добавляя по каплям раствор соляной кислоты плотностью 1,105 г/см^3, избегая избытка. Содержимое колб разбавляют водой до 60 см^3 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

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

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

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

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_k	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

gost.e-ecolog.ru