ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 11400— 2016

НИКЕЛЬ, ФЕРРОНИКЕЛЬ И НИКЕЛЕВЫЕ СПЛАВЫ

Определение содержания фосфора в виде фосфорованадомолибдата спектрофотометрическим методом молекулярной абсорбции

**(ISO 11400:1992,
Nickel, ferronickel and nickel alloys — Determination of phosphorus content — Phosphovanadomolybdate molecular absorption spectrometric method, IDT)**

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Центральным научно-исследовательским институтом черной металлургии им. И.П. Бардина» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 145 «Методы контроля металлопродукции»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 марта 2016 г. № 117-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 11400:1992 «Никель, ферроникель и никелевые сплавы. Определение содержания фосфора в виде фосфорованадомолибдата спектрофотометрическим методом молекулярной абсорбции» (ISO 11400:1992 «Nickel, ferronickel and nickel alloys — Determination of phosphorus content — Phosphovanadomolybdate molecular absorption spectrophotometric method», IDT).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5 (подраздел 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 1
4 Реактивы 2
5 Аппаратура 2
6 Отбор и подготовка проб 3
7 Проведение анализа 3
8 Обработка результатов 4
9 Протокол испытания 6
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НИКЕЛЬ, ФЕРРОНИКЕЛЬ И НИКЕЛЕВЫЕ СПЛАВЫ

Определение содержания фосфора в виде фосфорованадомолибдата спектрофотометрическим методом молекулярной абсорбции

Nickel, ferronickel and nickel alloys. Determination of phosphorus content as phosphovanadomolybdate by molecular absorption spectrometric method

Дата введения — 2016—11—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектрофотометрический метод молекулярной абсорбции для определения содержания фосфора в никеле, ферроникеле и сплавах на основе никеля в диапазоне от 0,0005 % до 0,06 % (масс.).

Мышьяк, хром, гафний, ниобий, кремний, тантал, титан и вольфрам оказывают мешающее влияние на определение фосфора, но помехи можно устранить связыванием мешающих элементов в комплексные соединения или удалением, например, Cr. Определение самого низкого содержания фосфора [0,0005 % (масс.)] может быть достигнуто только в образцах с низкими содержаниями мешающих элементов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие международные стандарты:

ИСО 648:1977[1)] Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой (ISO 648:1977, Laboratory glassware — One-mark pipettes)

ИСО 1042:1983[2)] Посуда лабораторная стеклянная. Колбы мерные с одной меткой (ISO 1042:1983, Laboratory glassware — One-mark volumetric flasks)

ИСО 5725:1986[3)] Прецизионность методов испытаний.Определение повторяемости и воспроизводимости результатов стандартного метода с помощью межлабораторных испытаний (ISO 5725:1986, Precision of test methods; Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests)

3 Сущность метода

Растворение навески пробы в смеси азотной и соляной кислот. Нагревание с хлорной кислотой раствора в стакане из фторпласта (PFA) или политетрафторэтилена (PTFE) до выделения дымящихся паров хлорной кислоты для удаления хрома в виде летучего хлористого хромила. Образование комплексных фторидов кремния и термостойких элементов.

Перевод фосфора в фосфорованадомолибденовый комплекс в растворе хлорной и азотной кислот.

Экстракция фосфорованадомолибденового комплекса метилизобутилкетоном в присутствии лимонной кислоты, добавляемой для связывания мышьяка в виде комплексного соединения.

[1)] Действует ИСО 648:2008 «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой».

[2)] Действует ИСО 1042:1998 «Посуда лабораторная стеклянная. Мерные колбы с одной меткой».

[3)] Действует ИСО 5725-1:1994, ИСО 5725-2:1994, ИСО 5725-3:1994, ИСО 5725-4:1994, ИСО 5725-5:1998, ИСО 5725-6:1994.

Издание официальное

4 Реактивы

При проведении анализа, если не указано иное, используют реактивы только установленной аналитической степени чистоты и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Проверяют с помощью холостых опытов (7.6), что соответствующие реактивы не содержат фосфора. Партии реактивов, показывающие высокие значения холостого опыта, непригодны для работы и не должны использоваться. Значение результата холостого опыта, рассчитанное на 1 г образца, должно быть ниже 0,0005 % (масс.).

4.1 Азотная кислота $\rho_{20} \approx 1{,}41$ г/см^3, разбавленная 1:4.

4.2 Фтористоводородная кислота (40 % масс.). $\rho_{20} \approx 1{,}14$ г/см^3.

Примечание — Фтористоводородная кислота оказывает чрезвычайно раздражающее и разъедающее воздействие на кожу и слизистые оболочки, вызывая сильные ожоги кожи, которые медленно заживают. В случае контакта кислоты с кожей, ее необходимо тщательно промыть водой и обратиться за медицинской помощью.

4.3 Лимонная кислота, раствор.

Растворяют 500 г моногидрата лимонной кислоты ($H_8C_6O_7 \cdot H_2O$) в воде, разбавляют до 1000 см^3 и перемешивают.

4.4 Метилизобутилкетон.

4.5 Молибдат аммония раствор.

Растворяют 15 г тетрагидрата молибдата аммония [$(NH4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$] в воде и разбавляют до 100 см^3. Этот раствор используют свежеприготовленным. Если получаются высокие и неустойчивые значения холостого опыта, необходимо заменить партию реактива.

4.6 Метаванадат аммония, раствор.

Растворяют 2,5 г метаванадата аммония (NH_4VO_3) в воде и разбавляют до 1000 см^3.

4.7 Нитрит натрия, раствор.

Растворяют 50 г нитрита натрия ($NaNO_2$) в воде и разбавляют до 1000 см^3.

4.8 Фторо-борная кислота, раствор

Суспендируют 75 г борной кислоты (H_3BO_3) в 600 см^3 в пластмассовом стакане. Добавляют 50 см^3 фтористоводородной кислоты (4.2), разбавляют до 1000 см^3 водой и нагревают до полного растворения борной кислоты. Хранят раствор в пластмассовом сосуде.

Перед использованием, если борная кислота выделяется в виде кристаллов, раствор осторожно нагревают.

4.9 Фосфор, основной стандартный раствор, содержащий 1,000 г/дм^3 фосфора.

Взвешивают с точностью до 0,0001 г 4,394 г дигидроортофосфата калия (KH_2PO_4), предварительно высушенного до постоянной массы при температуре 110 °С и охлажденного в эксикаторе. Навеску переносят в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1000 см^3 и растворяют в воде. Доводят до метки водой и перемешивают.

4.10 Фосфор, стандартный раствор, содержащий 10 мг/дм^3 фосфора.

Переносят 10,0 см^3 основного раствора фосфора (4.9) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1000 см^3. Разбавляют до метки водой и перемешивают.

5 Аппаратура

Стеклянную лабораторную посуду необходимо промывать горячей соляной кислотой ($\rho_{20} \approx 1{,}18$ г/см^3), ополаскивать водой и окончательно промывать дистиллированной водой.

Используют обычное лабораторное оборудование, а также следующую аппаратуру.

5.1 Спектрофотометр, с возможностью измерения оптической плотности раствора при длине волны 355 нм.

5.2 Термостойкие пластмассовые стаканы из политетрафторэтилена (PTFE) или, предпочтительно, из фторпласта (PFA). Стаканы из PFA имеют графитовые основания и специальную конструкцию, позволяющую выполнять операцию выпаривания кислот до температуры 280 °С.

Стаканы должны быть тщательно очищены перед анализом. Для этого в стаканы наливают соляную кислоту ($\rho_{20} \approx 1{,}18$ г/см^3), разбавленную 1:1, и кипятят приблизительно 2 минуты, затем промывают водой и ополаскивают дистиллированной водой.

5.3 Электроплита с контролируемой температурой поверхности.

6 Отбор и подготовка проб

6.1 Отбор и подготовку лабораторной пробы выполняют в соответствии с обычными согласованными процедурами или в случае разногласий используют соответствующий международный стандарт.

6.2 Лабораторная проба представляет собой обычно фрезерные или сверлильные стружки, и дальнейшая подготовка пробы не обязательна.

6.3 Если предполагается, что лабораторная проба загрязнена маслом или смазкой в процессе фрезерования или сверления, ее необходимо промыть ацетоном высокой степени чистоты и высушить на воздухе.

6.4 Если лабораторная проба содержит частицы или кусочки, которые сильно различаются по размерам, испытуемый образец получают отбором однородных частиц (или дополнительным измельчением).

7 Проведение анализа

Примечание — Дымящая хлорная кислота является мощным окислителем и может вызывать взрывы при контакте с органическими материалами. Любое выпаривание должно выполняться в вытяжном шкафу, приспособленном для работы с хлорной кислотой.

7.1 Навеска и приготовление анализируемого раствора

7.1.1 Навеску пробы взвешивают с точностью до 0,1 мг в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1 — Масса навески пробы

Ожидаемое содержание фосфора % (масс.)	Навеска, г	Максимальная концентрация мешающих элементов, % (масс.)					
		As	Hf	Nb	Ta	Ti	W
От 0,0005 до 0,010	1,0	0,05	0,1	1	0,1	2	2
» 0,0020 » 0,040	0,25	0,2	0,5	5	0,5	10	8
» 0,0050 » 0,050	0,10	0,5	1,5	10	1	25	25

7.1.2 Переносят навеску пробы для анализа в пластмассовый стакан (5.2) и добавляют 5 см^3 азотной кислоты ($\rho_{20} \approx 1{,}41$ г/см^3), затем 5 см^3 соляной кислоты ($\rho_{20} \approx 1{,}18$ г/см^3). К пробам с высокими содержаниями Nb, Si, Ta или Hf добавляют также 7 см^3 фтористоводородной кислоты (4.2). Накрывают стакан крышкой из PTFE и осторожно нагревают до прекращения реакции. Добавляют 10 см^3 хлорной кислоты ($\rho_{20} \approx 1{,}66$ г/см^3) и выпаривают, немного сдвинув крышку для выхода паров, до образования густого пара дымящей хлорной кислоты.

Примечание — Никель и некоторые медноникелевые сплавы, такие как монель, легче растворяются в азотной кислоте ($\rho_{20} \approx 1{,}41$ г/см^3), разбавленной 1:1.

7.1.3 Для образцов, содержащих менее 0,1 % (масс.) хрома, опускают следующую процедуру (7.2) и продолжают непосредственно с (7.3).

7.2 Отгонка хрома

Продолжают дымление кислоты до тех пор, пока на крышке не исчезнут капли жидкости и хром будет полностью окислен до шестивалентного состояния. Начинают добавлять по каплям соляную кислоту ($\rho_{20} \approx 1{,}18$ г/см^3) к дымящему раствору в частично приоткрытый стакан до тех пор, пока не перестанут выделяться окрашенные пары. Затем возобновляют дымление для полного окисления оставшегося хрома. Повторяют обработку соляной кислотой до тех пор, пока будут выделяться пары, окрашенные в желтый цвет, при добавлении соляной кислоты. Затем содержимое стакана охлаждают до комнатной температуры.

7.3 Комплексообразование (для маскирования мешающих элементов)

7.3.1 Добавляют 25 см^3 разбавленной азотной кислоты (4.1) и 4 см^3 фтористоводородной кислоты (4.2) к раствору (7.2) и продолжают нагревание в течение 8—10 мин до тех пор, пока не растворится весь осадок.

Примечание — Необходимо, чтобы осажденные оксиды термостойких металлов растворились полностью. Если этого не происходит, то можно добавить еще 2 см^3 фтористоводородной кислоты (4.2) и повторить кипячение. Если осадок все еще остается нерастворенным, то для проведения анализа необходимо взять новую навеску с меньшей массой.

7.3.2 Добавляют 10 см^3 раствора нитрита натрия (4.7) и продолжают кипятить раствор в течение 10 мин для восстановления всех оставшихся дихроматов и полного удаления оксидов азота. Во время кипячения стенки стакана несколько раз обмывают водой.

7.3.3 Добавляют 40 см^3 раствора фторо-борной кислоты (4.8), быстро охлаждают содержимое стакана до температуры 20 °С — 30 °С и немедленно начинают процедуру развития окраски.

Примечание — Оксиды могут снова осаждаться, если охлаждение раствора занимает более 10 мин.

7.4 Развитие окраски и экстрагирование

7.4.1 Добавляяют 10 см^3 раствора метаванадата аммония (4.6.) и 15 см^3 раствора парамолибдата аммония (4.5) к охлажденному прозрачному раствору. Выдерживают раствор при температуре 18 °С — 25 °С не менее 7 мин, но не более 15 мин.

7.4.2 Переносят раствор в делительную воронку вместимостью 250 см^3, имющую метку на уровне объема 100 см^3 и, если необходимо, доводят до метки водой. Добавляют 10 см^3 раствора лимонной кислоты (4.3), перемешивают и немедленно добавляют 40 см^3 метилизобутилкетона (4.4). Встряхивают воронку в течение 30 с. Дают возможность разделиться слоям и отбрасывают нижнюю (водную) фазу.

Высушивают изнутри стержень делительной воронки небольшим кусочком фильтровальной бумаги. Фильтруют органический слой через сухой бумажный фильтр в небольшой сухой стакан и сразу же измеряют оптическую плотность.

7.5 Фотометрирование

Температура растворов должна быть постоянна, в пределах ±1 °С. Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре (5.1) при длине волны 355 нм, в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. В качестве раствора сравнения используют метилизобутилкетон (4.4).

7.6 Холостой опыт

Выполняют холостой опыт параллельно с определением, следуя той же самой методике и используя те же количества всех реактивов, что и при определении, но исключая навеску пробы.

7.7 Градуировка

7.7.1 В серию из четырех пластмассовых стаканов (5.2) добавляют, соответственно, (0; 2,5; 5,0 и 10,0) см^3 стандартного раствора фосфора (4.10). Это соответствует (0; 0,025; 0,05 и 0,100) мг фосфора, далее продолжают анализ, как указано в 7.1.2—7.5.

7.7.2 Вычитают значение оптической плотности первого «нулевого» раствора из значения оптической плотности каждого раствора, содержащего фосфор, и строят градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от массы добавленного фосфора, выраженной в миллиграммах.

7.8 Количество определений

Выполняют определение, по крайней мере, дважды.

8 Обработка результатов

8.1 Расчет

8.1.1 Делают поправку на величину холостого опыта, вычитая значение оптической плотности раствора холостого опыта (7.6) из значения оптической плотности анализируемого раствора (7.5). По значению оптической плотности анализируемого раствора (см. 7.7.2), используя градуировочный график, находят содержание фосфора, в миллиграммах.

8.1.2 Содержание фосфора в пробе, выраженное в процентах (массовых), рассчитывают по формуле

$$m_2/10\,m_1, \qquad (1)$$

где m_1 — масса навески пробы, г;

m_2 — масса фосфора, найденная в навеске, мг.

8.2 Прецизионность

8.2.1 Межлабораторные испытания

До восьми лабораторий в шести странах участвовали в проверке данной методики, с использованием двух образцов металлического никеля, четырех образцов ферроникеля (семь лабораторий в четырех странах) и шести образцов сплавов на основе никеля (восемь лабораторий в шести странах). Образцы анализировали три или четыре раза в разные дни. Номинальный состав образцов приведен в таблице 2.

8.2.2 Статистический анализ

8.2.2.1 Результаты анализа, полученные при реализации программы межлабораторных испытаний, были оценены в соответствии с международным стандартом ИСО 5725. Данные были проверены на наличие статистических выбросов по критериям Кохрана и Диксона, приведенным в ИСО 5725.

Таблица 2 — Номинальный состав испытуемых образцов, (% масс.)

Никель и ферроникель						
Образец	P	As	Cr	Fe	Si	Ni
Ni № 1	0,00005	—	—	< 0,1	—	Остальное
Ni № 2	0,0008	—	—	0,2	—	Остальное
Fe-Ni № 1	0,01	< 0,001	0,5	Остальное	0,5	25
Fe-Ni № 2	0,01	0,1	4,5	Остальное	5	25
Fe-Ni № 3	0,045	< 0,001	0,5	Остальное	0,6	25
Fe-Ni № 4	0,045	0,1	4,5	Остальное	5	25

Никелевые сплавы									
Образец	P	Co	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni	Nb	W
4D-7	0,01	—	—	32	1	—	65	—	—
4D-8	0,01	—	21	—	4	9	62	3	—
4D-9	0,02	—	18	—	19	3	53	5	—
4D-10	0,02	—	20	—	46	—	31	—	—
4D-11	0,01	1	21	—	20	8	47	—	—
4D-12	0,005	42	21	—	2	4	20	4	4

8.2.2.2 Принципы критерия Кохрана заключаются в том, что выборка результатов будет считаться выбросом, если внутрилабораторная дисперсия одной лаборатории слишком большая, по сравнению с дисперсиями других лабораторий. По критерию Диксона определяют, если среднее значение результата одной лаборатории значимо отличается от средних значений других лабораторий. Оба испытания проводят при 95 %-ном уровне доверительной вероятности.

8.2.2.3 Повторяемость и воспроизводимость были рассчитаны в соответствии со стандартом ИСО 5725 при 95 %-ном уровне доверительной вероятности. Результаты статистического анализа приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Результаты статистического анализа

Стандартный образец	Среднее значение, % (масс.)	Внутрилабораторное СКО	Межлабораторное СКО	Повторяемость	Воспроизводимость
Ni № 2	0,00091	0,00007	0,00012	0,0002	0,0004
Fe Ni № 1	0,0100	0,0004	0,0002	0,0012	0,0014
Fe Ni № 2	0,0100	0,0004	—	0,0012	0,0012
Fe Ni № 3	0,0437	0,0014	0,0021	0,0038	0,0068
Fe Ni № 4	0,0425	0,0010	0,0010	0,0027	0,0038
4D-7	0,0120	0,0006	0,0007	0,0016	0,0026
4D-8	0,0089	0,0009	0,0015	0,0024	0,0050
43D9	0,0148	0,0008	0,0006	0,0023	0,0028
4D-10	0,0185	0,0003	0,0007	0,0010	0,0022
4.D-11	0,0135	0,0006	0,0008	0,0016	0,0027
4D-12[1)]	0,0054	0,0001	0,0008	0,0004	0,0022

[1)] Стандартный образец сплава BAM 328-1 с аттестованным содержанием фосфора 0,005 % (масс.) использовали в качестве образца 4D-12.

8.2.2.4 При анализе двух образцов металлического никеля результаты одной лаборатории были исключены (из статистической обработки) для образца 2, как выброс, по критерию Кохрана. Содержание фосфора в образце 1 оказалось ниже уровня, установленного в разделе 1 данного метода, и полученные результаты не имели смысла.

В образцах ферроникеля результаты одной лаборатории были исключены для образца 4 в соответствии с критерием Кохрана.

Результаты трех лабораторий для группы образцов сплавов были исключены: результаты одной лаборатории, как выброс в соответствии с критерием Кохрана (для образца 4D-12) и двух других — как выбросы в соответствии с критерием Диксона (для образцов 4D-9 и 4D-10).

9 Протокол испытания

Протокол испытания должен включать следующую информацию:

a) ссылку на используемый метод;

b) результаты анализов;

c) количество независимых повторных определений;

d) любые необычные явления, замеченные при проведении анализа;

e) любые операции, не включенные в настоящий стандарт или рассматриваемые как необязательные.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 648:1977	MOD	ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой»
ИСО 1042:1983	—	*
ИСО 5725: 1986	—	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном фонде технических регламентов и стандартов.

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

- MOD — модифицированные стандарты.

УДК 669.24:543.422:546.18:006.354

ОКС 77.100
77.120.40

Ключевые слова: никель, ферроникель, никелевые сплавы, химический анализ, определение содержания, фосфор, молекулярная абсорбционная спектрометрия

Редактор *А.А. Лиске*
Технический редактор *В.Ю. Фотиева*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 31.03.2016. Подписано в печать 07.04.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,10. Тираж 34 экз. Зак. 977.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru