ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

МОЛИБДЕН

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

ГОСТ 14338.3—91

Издание официальное

БЗ 11—12—91/1190

КОМИТЕТ СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ СССР
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.28.001.4:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

МОЛИБДЕН

Методы определения фосфора

Molybdenum. Methods for determination of phosphorus

ГОСТ 14338.3—91

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.93

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические методы определения фосфора (при массовой доле фосфора от 0,0002 до 0,015 %) в металлическом молибдене, оксиде молибдена и молибденовокислом аммонии.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 29103.

2. МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ КСИЛЕНОЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ ФОСФОРА ОТ 0,0002 ДО 0,01 %)

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании комплексного соединения фосфорно-молибденовой гетерополикислоты с ксиленоловым оранжевым. Кремний и мышьяк комплексного соединения с ксиленоловым оранжевым в этих условиях не образуют.

2.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Весы аналитические любого типа, позволяющие взвешивать с погрешностью не более 0,0002 г.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр любого типа.

Муфельная печь, обеспечивающая нагрев до 500 °С

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919.

Аммоний (натрий) молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный, раствор с массовой долей 10 %.

70 г соли растворяют в 400 см³ горячей воды и отфильтровывают через плотный фильтр. К раствору добавляют 250 см³ эти-

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1992

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта СССР

лового спирта (ректификата), оставляют на 1 ч отстаиваться, затем кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз водой со спиртом и высушивают на воздухе.

Аммоний фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 3772.

Стандартный раствор А: 0,426 г фосфорнокислого двузамещенного аммония переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0002 г фосфора.

Стандартный раствор Б: готовят разбавлением 1 см³ раствора А водой в мерной колбе вместимостью 100 см³.

1 см³ раствора Б содержит 0,000002 г фосфора.

Калия гидроксид, раствор с массовой долей 10 %.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1 : 1.

Ксиленоловый оранжевый, раствор с массовой долей 0,1 %, готовят не менее чем за 10 ч до использования, реактив проверяют на пригодность к реакции образования комплекса с фосфорномолибденовой гетерокислотой: в 10 см³ ацетона добавляют 0,1 см³ (3—4 капли) раствора ксиленолового оранжевого с массовой долей 0,1 %. Если раствор остается бесцветным или имеется слабо-розовое окрашивание — реактив пригоден для анализа, если же окраска фиолетовая — реактив комплекса с фосфорномолибденовой гетерополикислотой не образует.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Фенолфталеин, раствор с массовой долей 0,1 %.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

2.3. Проведение анализа

В зависимости от массовой доли фосфора берут навески в соответствии с табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля фосфора, %	Масса навески, г
От 0,0002 до 0,0008 включ.	1,0
Св. 0,0008 » 0,0015 »	0,5
» 0,0015 » 0,004 »	0,2
» 0,004 » 0,01 »	0,1

2.3.1. Навеску оксида молибдена помещают в стакан вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ раствора гидроксида калия с массовой долей 10 % и нагревают на электроплитке до полного растворения образца.

2.3.2. Аммоний молибденовокислый переводят в оксид молибдена прокаливанием при температуре 400—450 °С и далее растворяют по п. 2.3.1.

После охлаждения до комнатной температуры полученный щелочной раствор нейтрализуют азотной кислотой (1 : 1) по индикатору фенолфталеину и добавляют 10 см³ кислоты в избыток. Раствор нагревают до кипения.

Если выпадет осадок, его растворяют в растворе гидроксида калия с массовой долей 10 % и затем нейтрализуют по индикатору фенолфталеину раствором азотной кислоты, добавляя 10 см³ в избыток. Раствор охлаждают до комнатной температуры и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до объема примерно 80 см³.

В зависимости от массы навески анализируемого образца добавляют раствор молибдата аммония с массовой долей 10 % в объеме, приведенном в табл. 2.

Таблица 2

Масса навески, г	Объем раствора, см³
1,0	—
0,5	4,0
0,3	6,0
0,2	8,0
0,1	9,0

Затем пипеткой в колбу вводят 5 см³ раствора ксиленолового оранжевого с массовой долей 0,1 %, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор оставляют на 45 мин для образования устойчивого комплексного соединения. По истечении указанного времени оптическую плотность окрашенного раствора измеряют на фотоколориметре с зеленым светофильтром (длина волны 540 нм) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

Одновременно проводят три контрольных опыта на определение содержания фосфора в реактивах. В раствор контрольного опыта добавляют раствор молибдата аммония с массовой долей 10 % в объеме 10 см³. Раствор со средним значением оптической плотности используют в качестве раствора сравнения.

2.3.3. Навеску металлического молибдена массой 0,5 г растворяют в 20 см³ смеси, состоящей из трех объемов соляной кислоты и одного объема азотной кислоты. Раствор выпаривают досуха на электрической плитке.

Затем добавляют 10 см³ воды и вновь выпаривают, после чего добавляют 10 см³ раствора гидроксида калия с массовой долей 10 % и нагревают на электроплитке до полного растворения осадка.

После охлаждения до комнатной температуры раствор нейтрализуют азотной кислотой (1 : 1) по индикатору фенолфталеину и добавляют 10 см³ кислоты в избыток. Доливают водой примерно

до объема 80 см³ и оставляют на 10 мин. Затем пипеткой в колбу вводят 5 см³ раствора ксиленолового оранжевого с массовой долей 0,1 %.

Далее анализ проводят как указано в п. 2.3.1.

2.3.4. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью по 100 см³ приливают от 0,5 до 5,0 см³ (с интервалом 0,5 см³) раствора Б. Вводят по 10 см³ азотной кислоты (1 : 1), доливают воду примерно до объема 80 см³, добавляют 10 см³ раствора молибденовокислого аммония с массовой долей 0,1 %, оставляют на 10 мин для развития окраски образующейся гетерополикислоты. Затем пипеткой добавляют 5 см³ раствора ксиленолового оранжевого с массовой долей 0,1 %, доливают до метки водой, перемешивают и оставляют на 45 мин для образования устойчивого окрашенного комплексного соединения. По истечении указанного времени оптическую плотность окрашенного раствора измеряют на фотоколориметре с зеленым светофильтром (длина волны 540 нм) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта со средним значением оптической плотности из трех параллельных опытов.

По найденным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им концентрациям фосфора строят градуировочные графики.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю фосфора (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где m — масса фосфора в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса навески, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должны превышать величин, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля фосфора, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,0002 до 0,001 включ.	0,00008
Св. 0,001 » 0,003 »	0,0004
» 0,003 » 0,01 »	0,0008

3. МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И КАЛИЯ СУРЬМЯНОВИННОКИСЛОГО (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ ФОСФОРА ОТ 0,0005 ДО 0,015 %)

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании фосфорно-молибденовой гетерополикислоты и восстановлении ее аскорбиновой кислотой в присутствии антимонилтартрата калия после отделения фосфора на гидроксиде бериллия.

3.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Иономер универсальный типа ЭВ-74.

Трилон Б (комплексон III), двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты по ГОСТ 10652, раствор с массовой долей 10 %; готовят при нагревании.

Бериллий сернокислый, раствор концентрацией 1 г Be/дм³. Растворяют 19,65 г сернокислого бериллия в 1 дм³ воды.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Промывная жидкость: в 500 см³ воды прибавляют 30 см³ раствора трилона Б, 15 см³ аммиака и разбавляют водой до 600 см³.

Кислота хлорная, плотность 1,5 г/см³, разбавленная 1 : 1.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765.

Реакционная смесь: 1,74 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 см³ воды, прибавляют 21 см³ серной кислоты, охлаждают и доливают до 250 см³ водой.

Кислота аскорбиновая, раствор концентрацией 20 г/дм³.

Калий сурьмяновиннокислый (антимонилтартрат калия по ТУ 6—09—803), раствор концентрацией 3 г/дм³.

Аммония бромид по ГОСТ 19275.

Индикаторная бумага «Конго».

А также средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы, приведенные в разд. 2.2.

3.3. Подготовка проб к анализу

В зависимости от массовой доли фосфора берут навески в соответствии с табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля фосфора, %	Масса навески, г
От 0,0005 до 0,0015 включ.	1
Св. 0,001 » 0,003 »	0,5
» 0,002 » 0,007 »	0,2
» 0,005 » 0,015 »	0,1

3.3.1. Растворение образцов проводят по п. 2.3.1.

3.4. Проведение анализа

Полученные щелочные растворы нейтрализуют азотной кислотой (1 : 1) по индикаторной бумаге «Конго».

Приливают 50 см³ раствора трилона Б, 8 см³ раствора сернокислого бериллия, разбавляют водой до 100—120 см³ и кипятят 2—3 мин.

В горячий раствор приливают раствор аммиака до значения pH-9,5—10 и снова кипятят 2—3 мин.

Раствор охлаждают в проточной воде и осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности.

Фильтр с осадком промывают 5—6 раз промывной жидкостью. Осадок на фильтре растворяют в 30 см³ теплой соляной кислоты (1 : 1). Фильтрат собирают в стакан вместимостью 50 см³*, прибавляют 3 см³ хлорной кислоты (1 : 1) и выпаривают раствор до обильных паров хлорной кислоты.

Затем приливают 25 см³ и нагревают до растворения солей. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 2,5 см³ реакционной смеси, 5 см³ аскорбиновой кислоты и 0,5 см³ раствора антимонилтартрата калия. После приливания каждого реактива содержимое колбы перемешивают. Затем разбавляют водой до метки и вновь перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 825 нм на фотоэлектроколориметре на красном светофильтре (длина волны 750 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта со средним значением оптической плотности из трех параллельных результатов на содержание фосфора в реактивах.

3.5. Построение градуировочного графика

В стаканы вместимостью 50 см³ отбирают от 1 до 8 см³ стандартного раствора Б, приливают 3 см³ хлорной кислоты (1:1). Раствор выпаривают до обильных паров хлорной кислоты. В охлажденный раствор приливают 25 см³ воды и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 2,5 см³ реакционной смеси, 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и 0,5 см³ раствора антимонилтартрата калия. После приливания каждого реактива содержимое колбы перемешивают. Затем разбавляют водой до метки и снова перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 825 нм или на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром (длина волны 750 нм).

---

* Если содержание мышьяка в пробе превышает в два раза содержание фосфора, то после растворения гидроксида бериллия в солянокислую среду добавляют 0,1 г бромистого аммония и упаривают досуха. Прибавляют 10 см³ соляной кислоты, и 0,1 г бромистого аммония и повторяют выпаривание досуха.

3.6. Обработка результатов

3.6.1. Массовую долю фосфора (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где m — масса фосфора, найденная по градуировочному графику, г.

m_1 — масса навески образца, г.

3.6.2. Расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать величин, приведенных в табл. 5.

Таблица 5

Массовая доля фосфора, %	Допускаемые расхождения, %
От 0,0005 до 0,0010 включ.	0,0002
Св. 0,0010 » 0,0020 »	0,0004
» 0,0020 » 0,0050 »	0,0005
» 0,005 » 0,015 »	0,001

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН ТК № 108 «ТВЕДОСПЛАВ»**

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Ю. А. Абрамов, А. И. Скрипник, С. Н. Суворова, Г. В. Онучина, А. Г. Матюшина

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 27.09.91 № 1526

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 14338.3—82**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, раздела
ГОСТ 3118—77	2.2
ГОСТ 3760—79	3.2
ГОСТ 3765—78	2.2, 3.2
ГОСТ 3772—74	2.2
ГОСТ 4461—77	2.2
ГОСТ 10652—73	3.2
ГОСТ 14919—83	2.2
ГОСТ 18300—87	2.2
ГОСТ 19275—73	3.2
ГОСТ 29103—91	Разд. 1
ТУ 6—09—803—76	3.2

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *Г. А. Теребинкина*
Корректор *Е. И. Морозова*

Сдано в наб 30 11 91 Подп. в печ 12 03 92 Усл п л 0,75. Усл кр -отт 0 75 Уч -изд л. 0,48.
gost.e-ecolog.ru
Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557 Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 697