УДК 669.26:546.18.06:006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ХРОМ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ

Метод определения фосфора

Metallic chrome.
Method for determination of phosphorus

ГОСТ 13020.4—85

(СТ СЭВ 4506—84)

Взамен ГОСТ 13020.4—75

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20 мая 1985 г. № 1411 срок действия установлен

с 01.07.86
до 01.07.96

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения фосфора в металлическом хроме (при массовой доле фосфора от 0,002 до 0,04%).

Метод основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополикислоты, восстановлении ее или в хлорсернокислой среде аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмяновиннокислого калия или в солянокислой среде ионами двухвалентного железа в присутствии солянокислого гидроксиламина до соединения, окрашенного в синий цвет, и измерении его оптической плотности. Хром предварительно отгоняют в виде хлористого хромила.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4506—84.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде стружки толщиной не более 0,5 мм по ГОСТ 23916—79.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:20 и 1:50.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1 и плот-

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

gost.e-ecolog.ru

ностью 1,105 г/см³: 560 см³ соляной кислоты разбавляют до метки водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³ и перемешивают.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, насыщенная бромом: к 1 дм³ соляной кислоты приливают 50 см³ брома, осторожно перемешивают и хранят в прохладном месте под тягой.

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275—73, 10 %-ный раствор.

Бром по ГОСТ 4109—79.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота хлорная, 42 или 57 %-ный раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и разбавленный 1:100.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79 и 1 %-ный раствор.

Квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205—77, 10%-ный раствор: 100 г квасцов помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в 200 см³ серной кислоты (1:20), доливают до метки этим же раствором серной кислоты и перемешивают.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456—79, 20 %-ный свежеприготовленный раствор.

Калий виннокислый кислый по ГОСТ 3654—79.

Сурьмы (III) окись.

Калий сурьмяновиннокислый, 0,15 %-ный раствор. При отсутствии реактива его готовят: 28,2 г кислого виннокислого калия растворяют при кипячении в 600 см³ воды и добавляют небольшими порциями 14,6 г окиси сурьмы. При получении непрозрачного раствора его отфильтровывают. Раствор охлаждают до температуры (0—5) °С и выдерживают при этой температуре в течение 2—3 ч. Затем полученные кристаллы отфильтровывают через плотный стеклянный фильтр и высушивают при температуре 100 °С.

Натрий сернистокислый пиро по ГОСТ 10575—76, 10 %-ный раствор.

Кислота аскорбиновая, 2 %-ный свежеприготовленный раствор.

Спирт этиловый, ректификованный по ГОСТ 5962—67.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, 5 %-ный свежеприготовленный раствор. 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 этилового спирта, перемешивают и через 1 ч осадок под вакуумом отфильтровывают на фильтр средней плотности, помещенный в воронку Бюхнера. Осадок промывают 2—3 раза этиловым спиртом и высушивают на воздухе. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Реактивная смесь: 1,74 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 см³ воды и приливают 20 см³ серной кислоты. Раствор охлаждают, разбавляют до 250 см³ водой и перемешивают.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198—75.

Стандартные растворы фосфора:

раствор А: 0,4394 г фосфорнокислого калия, предварительно высушенного при температуре 105—110 °С до постоянной массы и охлажденного в эксикаторе, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ примерно в 200 см³ воды, затем раствор доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

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

раствор Б: 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед применением.

Массовая концентрация фосфора в растворе Б равна 0,000005 г/см³.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску пробы массой 0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ соляной кислоты, насыщенной бромом, накрывают колбу стеклом и растворяют навеску при слабом нагревании. В момент растворения добавляют еще 10 см³ соляной кислоты, насыщенной бромом, и снова нагревают до полного растворения навески. Раствор выпаривают досуха, приливают 10 см³ соляной кислоты и растворяют соли при нагревании, затем добавляют 10 см³ раствора бромистого аммония и выпаривают досуха. Приливают 40 см³ хлорной кислоты и выпаривают до выделения обильных паров хлорной кислоты.

Для удаления основной массы хрома прибавляют по каплям соляную кислоту и отгоняют хром в виде красно-бурых паров хлористого хромила. Соляную кислоту прибавляют до тех пор, пока раствор не окрасится в зеленый цвет, что свидетельствует о восстановлении хрома.

Раствор снова нагревают до окисления хрома и вновь отгоняют хром путем прибавления соляной кислоты. Эту операцию повторяют несколько раз до приобретения раствором слабо-желтой окраски, что свидетельствует об удалении основной массы хрома.

Соли растворяют при нагревании в 100—150 см³ воды. Нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, и промывают 8—10 раз серной кислотой (1:50) и 5—6 раз горячей водой. Фильтрат сохраняют.

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при температуре 600—700 °С. Охладив тигель, остаток смачивают 2—3 каплями воды, прибавляют 2—3 капли серной кислоты, 3—4 см³ раствора фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Остаток прокаливают при температуре 600—700 °С, охлаждают, прибавляют 1 г углекислого натрия и сплавляют при

температуре 950 °С. Полученный плав выщелачивают в стакане вместимостью 150 см³ в 50 см³ горячей серной кислоты (1:50) и присоединяют к основному раствору.

К объединенному раствору объемом 150—200 см³ прибавляют 10 см³ железоаммонийных квасцов, осторожно нейтрализуют аммиаком до начала выпадения в осадок гидроокисей металлов и добавляют дополнительно 2—3 см³ аммиака. Раствор нагревают до кипения, кипятят в течение 2—3 мин и дают осадку отстояться. Осадок гидроокисей, содержащий фосфор, отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают 6—8 раз горячим раствором аммиака.

Осадок смывают в стакан, в котором проводилось осаждение, и растворяют в 30 см³ горячей соляной кислоты (1:1). Фильтр промывают 2—3 раза тем же раствором соляной кислоты, 6—8 раз водой и собирают фильтрат в тот же стакан, в котором проводилось осаждение. Раствор выпаривают до объема около 40 см³.

3.2. При использовании в качестве восстановителя раствора аскорбиновой кислоты в присутствии раствора сурьмяновиннокислого калия и массовой доле фосфора от 0,002 до 0,04 % поступают следующим образом.

3.2.1. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

В стакан вместимостью 100 см³ отбирают 25 см³ фильтрата, приливают 1 см³ хлорной кислоты и нагревают до выделения паров хлорной кислоты.

Соли растворяют в 20 см³ воды, приливают 5 см³ раствора пиросернистокислого натрия и кипятят в течение 2—3 мин. Раствор охлаждают, приливают 5 см³ реактивной смеси, 10 см³ раствора аскорбиновой кислоты и 1 см³ раствора сурьмяновиннокислого калия. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 680 до 750 нм или от 830 до 920 нм, обеспечивающей наибольшую чувствительность определения фосфора. Раствором сравнения служит вода.

Массу фосфора находят по градуировочному графику после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы или методом сравнения по стандартным образцам металлического хрома, близким по составу к анализируемому металлическому хрому и проведенным через все стадии анализа.

3.2.2. Построение градуировочного графика

В семь из восьми стаканов вместимостью по 100 см³ каждый отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0000025; 0,000005; 0,00001; 0,00002; 0,00003;

0,00004; 0,00005 г фосфора. В восьмой стакан стандартный раствор не отбирают. В каждый стакан прибавляют по 1 см³ хлорной кислоты, выпаривают растворы до паров хлорной кислоты и далее поступают, как указано в п. 3.2.1.

Раствором сравнения служит раствор восьмого стакана, не содержащий стандартного раствора фосфора.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующему им содержанию фосфора строят градуировочный график.

3.3. При использовании в качестве восстановителя раствора соли двухвалентного железа в присутствии раствора солянокислого гидроксиламина и содержании фосфора свыше 0,005 % поступают следующим образом.

3.3.1. Раствор, подготовленный по п. 3.1, переносят в мерную колбу, вместимость которой указана в табл. 1, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Таблица 1

Массовая доля фосфора в анализируемой пробе, %	Вместимость мерной колбы для разбавления, см³	Объем аликвотной части раствора пробы, см³	Масса навески соответствующая аликвотной части раствора, г	Вместимость мерной колбы для фотометрирования, см³
От 0,005 до 0,02	50	20	0,2	50
Св. 0,02 » 0,04	100	25	0,125	100

Раствор фильтруют в сухой стакан через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

В два стакана вместимостью по 100 см³ каждый в зависимости от содержания фосфора (см. табл. 1) помещают аликвотную часть раствора. При содержании фосфора свыше 0,02 % к аликвотной части приливают дополнительно 1,5 см³ железоаммонийных квасцов.

При непрерывном перемешивании добавляют аммиак до образования небольшого устойчивого осадка гидроокиси железа, который растворяют, добавляя осторожно по каплям, при перемешивании, раствор соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³. Избыток соляной кислоты не допускается.

К прозрачным растворам в зависимости от вместимости применяемой при фотометрировании мерной колбы прибавляют соответственно 5 или 10 см³ раствора солянокислого гидроксиламина и нагревают (не доводя до кипения) до исчезновения желтой окраски растворов. Если растворы сохраняют желтоватую окраску, к ним добавляют по 2—3 капли раствора аммиака. При появлении мути добавляют по 2—3 капли соляной кислоты плотностью

1,105 г/см³. Обесцвеченные растворы охлаждают и в зависимости от содержания фосфора переливают в мерные колбы вместимостью, указанной в табл. 1.

В одну из мерных колб приливают по каплям, перемешивая, соответственно 5 или 10 см³ соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³, 4 или 8 см³ раствора молибденовокислого аммония и после перемешивания в течение 1—1,5 мин раствор доливают водой до метки, затем снова перемешивают.

Раствор второй мерной колбы, содержащий все применяемые реактивы, за исключением раствора молибденовокислого аммония, служит раствором сравнения.

Через 15 мин измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре при длине волны 720 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 680 до 900 нм.

Массу фосфора находят по градуировочному графику после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы или методом сравнения по стандартным образцам металлического хрома, близким по составу к анализируемому металлическому хрому и проведенным через все стадии анализа.

При использовании для фотометрирования раствора в мерной колбе вместимостью 50 см³ в формулу расчета результатов анализа необходимо внести соответствующую корректировку.

3.3.2. Построение градуировочного графика

В семь из восьми колб вместимостью по 100 см³ каждая отбирают 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0 и 16,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005; 0,00006; 0,00007; 0,00008 г фосфора. В восьмую колбу стандартный раствор не отбирают.

В каждую колбу приливают по 25 см³ воды, по 4 см³ железоаммонийных квасцов, растворы нейтрализуют аммиаком до выпадения осадка гидроокиси железа, который растворяют, добавляя осторожно, по каплям, перемешивая, раствор соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³. Избыток соляной кислоты не допускается.

К прозрачным растворам прибавляют 10 см³ раствора солянокислого гидроксиламина и нагревают (не доводя до кипения) до исчезновения желтой окраски растворов. Если растворы сохраняют желтоватую окраску, к ним прибавляют по 2—3 капли раствора аммиака. При появлении мути добавляют по 2—3 капли раствора соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³ и обесцвеченные растворы охлаждают. Раствор переливают в мерные колбы вместимостью 100 см³, приливают по 10 см³ раствора соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³ по каплям, перемешивая, по 8 см³ раствора молибденовокислого аммония и после перемешивают в течение 1—1,5 мин. Растворы доливают водой до метки, после чего снова перемешивают.

Через 15 мин измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре при длине волны 720 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 680 до 900 нм.

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

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующему им содержанию фосфора строят градуировочный график.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

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

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

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

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

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

D — оптическая плотность анализируемого раствора металлического хрома;

D_1 — оптическая плотность раствора стандартного образца;

D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта.

4.3. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля фосфора, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,002 до 0,005 включ.	0,002
Св. 0,005 » 0,010 »	0,003
» 0,010 » 0,020 »	0,004
» 0,02 » 0,04 »	0,007

gost.e-ecolog.ru