

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

ГОСТ 12347—77

Издание официальное

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.15—194 : 546.18.06 : 006.354 Группа В39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения фосфора

Alloy and high-alloy steels.
Methods for determination of phosphorus

ГОСТ 12347—77

ОКСТУ 0809

Срок действия с 01.07.78
до 01.07.98

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и экстракционно-фотометрический методы определения фосфора (при массовой доле фосфора от 0,002 до 0,25%) в легированных и высоколегированных сталях.

Визуальный колориметрический метод определения фосфора и титриметрический метод определения фосфора даны в рекомендуемых приложениях 1 и 2.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 20560—81.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

2.1. Определение фосфора в сталях с массовой долей вольфрама до 5%, никеля до 5%, содержащих хром (при отношении массовой доли хрома к массовой доле фосфора не более 200)

2.1.1. *Сущность метода*

Метод основан на реакции образования желтой фосфорномолибденовой гетерополикислоты $H_3[P(Mo_{12}O_{40})]\cdot n\cdot H_2O$ и последующем восстановлении ее в азотно-хлорнокислом растворе до синего комплексного соединения аскорбиновой кислотой, или в солянокислой среде ионами двухвалентного железа в присутствии соответственно антимонилтартрата калия или гидрохлорида гидроксиламина. Комплекс устойчив не менее 1,5 ч. Применение азотной

Издание официальное Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1989

кислоты для растворения навески препятствует улетучиванию фосфора в виде фосфористого водорода.

Трехвалентный фосфор предварительно окисляют до пятивалентного марганцовокислым калием.

Ванадий при массовой доле его до 5% определению не мешает. Мешают титан, цирконий и ниобий.

Мешающее действие мышьяка устраняют отгонкой его в виде реххлористого мышьяка.

Марганец мешает определению при массовой доле его более 3%. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.1.2. *Аппаратура, реактивы*

Спектрофотометр типа СФ-46 или фотоэлектроколориметр типа КФК-2 или другого типа, обеспечивающие такую же точность измерения.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:1, 1:2, 1:4, 1:10 и 1:100.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1, 1:3, 1:100 и плотностью 1,105 г/см^3. Для приготовления раствора соляной кислоты плотностью 1,105 г/см^3 560 см^3 соляной кислоты разбавляют водой до 1 дм^3 и перемешивают.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм^3.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275—73, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3.

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

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456—79, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм^3.

Спирт этиловый по ГОСТ 18300—87.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, перекристаллизованный, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3, раствор следует хранить в кварцевом или полиэтиленовом сосуде. Для перекристаллизации 250 г реактива растворяют в 400 см^3 воды при нагревании до 70—80°С, раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», охлаждают до комнатной температуры, приливают при перемешивании 300 см^3 этилового спирта, дают осадку отстояться в течение 1 ч и отфильтровывают его на фильтр «белая лента», помещенный в воронку Бюхнера под вакуумом, пользуясь водоструйным насосом. Осадок промывают 2—3 раза этиловым спиртом и высушивают на воздухе.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198—75, дважды перекристаллизованный: 100 г реактива растворяют в 150 см^3 воды при нагревании, после чего выливают раствор тонкой

струей в фарфоровую чашку, энергично перемешивая его стеклянной палочкой. Когда раствор охладится до комнатной температуры, чашку с кристаллами охлаждают в холодной проточной воде, изредка перемешивая его стеклянной палочкой. После охлаждения кристаллы отфильтровывают под вакуумом, пользуясь водоструйным насосом, на пористую стеклянную пластинку воронки и промывают 2 раза по 5 см³ ледяной водой.

Осадок на фильтре растворяют в 4—5 приемов в 80 см³ горячей воды и кристаллизацию повторяют. Кристаллы фосфорнокислого калия однозамещенного высушивают при температуре (110± ±5)°С до постоянной массы.

Стандартные растворы фосфорнокислого калия однозамещенного:

раствор А с массовой концентрацией фосфора 0,0001 г/см³: 0,4393 г калия фосфорнокислого однозамещенного помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в 100 см³ воды, доливают водой до метки и перемешивают;

раствор Б с массовой концентрацией фосфора 0,00001 г/дм³: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают; готовят перед употреблением.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³.

Реакционная смесь: 1,74 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 см³ воды при нагревании, прибавляют 50 см³ азотной кислоты, охлаждают, доливают водой до 250 см³ и перемешивают; готовят перед употреблением.

Калия антимонилтартрат, по нормативно-технической документации; раствор с массовой концентрацией 3 г/дм³.

Железо (III) хлорное по ГОСТ 4147—74, раствор с массовой концентрацией 80 г/дм³: 40 г хлорного железа растворяют в 200—300 см³ воды при нагревании, отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 500 см³, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Вместо раствора хлорного железа может быть использован азотнокислый раствор железа с массовой концентрацией 17 г/дм³. 8,5 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 400 см³, постепенно прибавляют 150 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:2, и растворяют навеску при нагревании. Раствор отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 500 см³, стакан и осадок на фильтре промывают 4—5 раз горячей водой. Раствор охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Кислота хлорная, плотностью 1,54 г/см³.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.1.3. *Проведение анализа*

2.1.3.1. 0,5 г стали (при массовой доле фосфора до 0,01%) или 0,2 г стали (при массовой доле фосфора выше 0,01%) помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 10 см³ азотной кислоты, 30 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании.

Раствор разбавляют горячей водой до 200—250 см³, нагревают до кипения и дают отстояться осадку вольфрамовой (частично кремниевой) кислоты в течение 30 мин.

Осадок отфильтровывают на фильтр «синяя лента» с добавлением небольшого количества беззольной бумажной массы и собирают фильтрат в стакан вместимостью 500 см³. Осадок на фильтре промывают 6—8 раз горячей азотной кислотой, разбавленной 1:100. Фильтр с осадком вольфрамовой кислоты отбрасывают. Раствор выпаривают до состояния влажных солей, приливают 5—7 см³ азотной кислоты и выпаривают до состояния влажных солей. Приливание азотной кислоты и выпаривание повторяют еще два раза.

Приливают 5 см³ азотной кислоты, 10—15 см³ воды и нагревают до растворения солей. Осадок кремниевой кислоты (и остаточную вольфрамовую кислоту) отфильтровывают на фильтр «белая лента», содержащий небольшое количество беззольной бумажной массы, и собирают фильтрат в стакан вместимостью 250 см³. Осадок на фильтре промывают 6—8 раз горячей азотной кислотой, разбавленной 1:100.

Фильтр с осадком кремниевой кислоты и остаточной вольфрамовой кислоты отбрасывают.

Примечание. При массовой доле кремния в анализируемом образце свыше 1,5% фильтр с осадком кремниевой кислоты помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 800—900°С. Осадок смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 8—10 капель азотной кислоты, 3—5 мл фтористоводородной кислоты и осторожно выпаривают содержимое тигля досуха. Остаток в тигле сплавляют с 1—2 г углекислого натрия при 1000—1100°С. Плав выщелачивают азотной кислотой, разбавленной 1 : 10, при кипячении. Тигель обмывают водой и полученный раствор присоединяют к основному фильтрату.

В случае, если сталь содержит более 3% марганца, раствор выпаривают досуха. Остаток выдерживают в сушильном шкафу при температуре (140±5)°С в течение 1 ч.

К остатку прибавляют 5—10 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха. Эту операцию проводят еще 4 раза. Далее анализ ведут начиная с отгонки мышьяка.

Раствор нагревают до кипения, прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до выпадения бурого осадка двуокиси марганца (1—2 см³) и кипятят 2—3 мин. К кипящему раствору приливают по каплям раствор азотистокислого натрия до растворения осадка. Раствор выпаривают досуха, приливают 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха.

При массовой доле мышьяка в анализируемом образце более 10% от массовой доли фосфора или, если массовая доля мышьяка неизвестна, последний удаляют отгонкой в виде треххлористого мы-

шьяка. Для этого к сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток растворяют при нагревании в 15 см³ соляной кислоты, приливают 10 см³ раствора бромистого аммония и выпаривают раствор до состояния влажных солей. Затем приливают 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают до состояния влажных солей. Приливание соляной кислоты и выпаривание раствора до состояния влажных солей повторяют еще раз.

Приливают 15 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:3, и нагревают до растворения солей. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Далее определение проводят по одному из методов, указанных в пп. 2.1.3.2 и 2.1.3.3.

2.1.3.2. Определение фосфора (0,002—0,04%) с применением в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты в присутствии антимонилтартрата калия.

Аликвотную часть раствора, равную 20 см³ (при массовой доле фосфора от 0,002 до 0,02%) или 10 см³ (при массовой доле фосфора свыше 0,02 до 0,04%) помещают в два стакана вместимостью 100 см³, прибавляют по 1 см³ хлорной кислоты и выпаривают до начала выделения ее паров.

Соли растворяют в 20 см³ воды при нагревании. Растворы охлаждают до температуры не менее 20°С. В один из стаканов приливают 5 см³ реакционной смеси, 10 см³ раствора аскорбиновой кислоты и 1 см³ раствора антимонилтартрата калия.

Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют через 30 мин на спектрофотометре при длине волны 880 нм или на фотоэлектроколориметре, интервал светопоглощения 680—900 нм, в кювете с толщиной слоя 50 мм при массовой доле фосфора от 0,002 до 0,02% или в кювете с толщиной слоя 20 мм при массовой доле фосфора свыше 0,01—0,04%, применяя в качестве раствора сравнения вторую аликвотную часть, содержащую указанные выше реактивы в тех же количествах, за исключением реакционной смеси.

Массу фосфора в (мкг) с учетом поправки контрольного опыта находят по градуировочному графику, построенному с применением аскорбиновой кислоты.

2.1.3.—2.1.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.1.3.3. Определение фосфора (0,01—0,25%) с применением в качестве восстановителя ионов двухвалентного железа в присутствии гидрохлорида гидроксиламина

В две мерные колбы вместимостью по 100 см³ помещают аликвотные части полученного раствора, равные 20 см³ (при массовой доле фосфора 0,01—0,06%), 10 см³ (при массовой доле фосфо-

ра свыше 0,06 до 0,12%) или 5 см³ (при массовой доле фосфора свыше 0,12 до 0,25%). В каждую колбу приливают по 4 см³ раствора хлорного железа (или азотнокислого железа), раствор аммиака (1:1) до начала выпадения гидроксида железа, который затем растворяют, добавляя по каплям соляную кислоту (плотностью 1,105 г/см³). Добавляют по 10 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина.

Растворы медленно нагревают до обесцвечивания, избегая их закипания. Если растворы сохраняют желтоватую окраску, необходимо добавить по 1—2 капли раствора аммиака (1:1), при появлении мути добавляют по 2—3 капли соляной кислоты (плотностью 1,105 г/см³) и нагревают до кипения. В случае, если растворы сохраняют желтоватую окраску, что приводит к заниженным результатам, анализ следует повторить.

Растворы охлаждают. В одну из мерных колб приливают 10 см³ соляной кислоты (плотностью 1,105 г/см³), перемешивают и добавляют по каплям при непрерывном перемешивании 8 см³ раствора молибденовокислого аммония. Раствор перемешивают в течение 1—2 мин до появления голубой окраски, доливают водой до метки и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 830 нм или на фотоэлектроколориметре, интервал светопоглощения 680—900 нм в кювете с толщиной слоя 50 мм, применяя в качестве раствора сравнения вторую аликвотную часть, содержащую указанные выше реактивы в тех же количествах, за исключением раствора молибденовокислого аммония.

Массу фосфора (в мкг) с учетом поправки контрольного опыта находят по градуировочному графику, построенному с применением гидрохлорида гидроксиламина.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

2.2. Определение фосфора в хромистых и хромоникелевых сталях

2.2.1. *Сущность метода*

Метод основан на реакции образования желтой фосфорномолибденовой гетерополикислоты и последующем восстановлении ее в азотно-хлорнокислом растворе до синего комплексного соединения аскорбиновой кислотой или в солянокислой среде ионами двухвалентного железа в присутствии соответственно антимонилтартрата калия или гидрохлорида гидроксиламина.

Навеску стали растворяют в смеси азотной и соляной кислот. Хром окисляют до шестивалентного в азотнокислой среде надсернокислым аммонием. Для полного окисления трехвалентного фосфора до пятивалентного применяют марганцовокислый калий.

Фосфор осаждают с коллектором гидроксидом железа в аммиачной среде. Осадок отфильтровывают и растворяют его в соляной кислоте.

Молибден определению не мешает

Марганец мешает при массовой доле его более 3%.

2.2.2. *Реактивы*

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478—75, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³.

Остальные реактивы— по п. 2 1 2

2 2.1; 2 2 2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.2.3. *Проведение анализа*

0,5 г стали помещают в стакан вместимостью 400 см³, прибавляют 10 см³ азотной кислоты, 30 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании.

К раствору контрольного опыта прибавляют 4 см³ раствора хлорного железа (или азотнокислого железа)

Раствор выпаривают досуха, прибавляют 5—10 см³ азотной кислоты и выпаривают содержимое стакана до влажных солей. Эту операцию повторяют еще раз. К раствору приливают 5 см³ азотной кислоты, нагревают, разбавляют водой до 80—100 см³ и нагревают почти до кипения.

Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр «белая лента», содержащий небольшое количество беззольной бумажной массы. Фильтрат собирают в стакан вместимостью 400 см³. Осадок на фильтре промывают 6—8 раз горячей азотной кислотой, разбавленной 1:100.

Фильтр с осадком кремниевой кислоты отбрасывают.

Примечание При массовой доле кремния в анализируемом образце свыше 1,5% фильтр с осадком кремниевой кислоты помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 800—900°С Осадок смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 8—10 капель азотной кислоты, 3—5 см³ фтористоводородной кислоты и осторожно выпаривают содержимое тигля досуха

Остаток в тигле сплавляют с 1—2 г углекислого натрия при 1000—1100°С. Плав выщелачивают азотной кислотой, разбавленной 1 10, при кипячении Тигель обмывают водой и полученный раствор присоединяют к основному фильтрату

В случае, если сталь содержит более 3% марганца, раствор выпаривают досуха Остаток выдерживают в сушильном шкафу при температуре (140±5)°С в течение 1 ч К остатку прибавляют 5—10 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха Эту операцию проводят еще 4 раза Далее анализ ведут начиная с отгонки мышьяка

К фильтрату приливают 20 см³ раствора надсернокислого аммония и нагревают раствор до окисления хрома до шестивалентного К кипящему раствору прибавляют 1—2 см³ раствора марганцовокислого калия и кипятят до выпадения двуокиси марганца, затем приливают раствор аммиака до полного выделения гидроокиси железа и приблизительно 0,5 г надсернокислого аммония. Содержимое стакана кипятят 1—2 мин, дают осадку отстояться в течение 3—5 мин, после чего отфильтровывают осадок на фильтр «белая лента»

Стакан и осадок на фильтре промывают по 5—6 раз горячим раствором аммиака, разбавленным 1:100. Гидроксид железа смывают с фильтра водой в стакан, в котором проводили осаждение. Фильтр промывают 40 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1, с добавлением нескольких капель раствора азотистокислого натрия и 5—6 раз горячей водой. Промывную жидкость собирают в стакан с осадком.

Содержимое стакана нагревают до растворения осадка и выпаривают раствор до 5—10 см³.

При массовой доле мышьяка в анализируемом образце более 10% от массовой доли фосфора или, если массовая доля мышьяка неизвестна, последний удаляют отгонкой в виде трехлористого мышьяка. Для этого солянокислый раствор выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют при нагревании в 15 см³ соляной кислоты, приливают 10 см³ раствора бромистого аммония и выпаривают раствор до состояния влажных солей, затем приливают 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают до состояния влажных солей. Приливание соляной кислоты и выпаривание раствора до состояния влажных солей повторяют еще раз.

К раствору приливают 15 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:3, и нагревают до растворения солей.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность, как указано в пп. 2.1.3.2, 2.1.3.3.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Определение фосфора в сталях с массовой долей титана до 5%, циркония до 5%, ниобия до 5%, вольфрама и молибдена до 20%

2.3.1. *Сущность метода*

Метод основан на реакции образования желтой фосфорномолибденовой гетерополикислоты и последующем восстановлении ее в азотно-хлорнокислом растворе до синего комплексного соединения аскорбиновой кислотой или в солянокислой среде ионами двухвалентного железа в присутствии соответственно антимонилтартрата калия или гидрохлорида гидроксиламина.

Навеску стали растворяют в смеси азотной и соляной кислот, содержащей молибденовокислый аммоний. Удаляют хлор-ионы многократным выпариванием раствора досуха с азотной кислотой. Остаток выдерживают при (140±5)°С для окисления трехвалентного фосфора до пятивалентного и основной массы хрома до шестивалентного.

Фосфор, хром, вольфрам и молибден отделяют щелочью от железа, титана, циркония и ниобия, остающихся в осадке. Затем фосфор отделяют от хрома, вольфрама и молибдена соосаждением с

коллектором-гидроксидом кальция и железа в растворе гидроксида калия.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3.2. *Реактивы*

Калия гидроксид, растворы с массовой концентрацией 150 г/дм³, 20 г/дм³ и 10 г/дм³. Реактив практически не должен содержать карбонатов. Для чего его готовят из промытого водой гидроксида калия. Для проверки к 50 см³ реактива прибавляют 5 см³ раствора хлористого бария по ГОСТ 4108—72 (50 г/дм³) и перемешивают. При выпадении белого осадка считают, что содержание карбонатов недопустимо велико, при легком помутнении реактив годен к употреблению. Хранят в герметизированной полиэтиленовой посуде.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76.

Кальций азотнокислый по ГОСТ 4142—77, раствор: готовят следующим образом: 60 г $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ растворяют в 200—300 см³ воды, раствор отфильтровывают через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 500 см³, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

При загрязнении азотнокислого кальция фосфором реактив очищают следующим образом: 60 г $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и 0,4 г хлорного железа растворяют в 200—300 см³ воды при нагревании, добавляют сухой углекислый кальций до образования избытка, приблизительно равного 2—3 г, кипятят и дают осадку отстояться в течение 15—20 мин. Под слоем гидроксида железа должен оставаться белый осадок углекислого кальция. Раствор отфильтровывают через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 500 см³. Осадок на фильтре, не промывая, отбрасывают. Раствор охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ полученного раствора содержит приблизительно 0,02 г кальция.

Железо карбонильное, особо чистое, азотнокислый раствор; готовят следующим образом: 5 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 400 см³, постепенно прибавляют 150 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:2, и растворяют навеску при нагревании. Раствор отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 500 см³, стакан и осадок на фильтре промывают по 4—5 раз горячей водой.

Раствор охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ полученного раствора содержит 0,01 г железа.

Смесь растворов азотнокислого кальция и азотнокислого железа; готовят следующим образом: 500 см³ раствора азотнокислого кальция прибавляют к 250 см³ раствора азотнокислого железа и перемешивают.

Промывная жидкость; готовят следующим образом: к 1 дм³ раствора гидроксида калия (10 г/дм³) прибавляют 30 см³ смеси

растворов азотнокислого кальция и азотнокислого железа и перемешивают. Спустя 10—15 мин раствор отфильтровывают через двойной фильтр «белая лента». Фильтр с осадком, не промывая, отбрасывают. Раствор готовят перед применением.

Остальные реактивы — по п. 2.1.2.

2.3.3. *Проведение анализа*

0,5 г стали помещают в стакан вместимостью 250 см^3, прибавляют 20 см^3 раствора молибденовокислого аммония, 10 см^3 азотной кислоты и 30 см^3 соляной кислоты.

Навеску растворяют при нагревании и выпаривают раствор досуха на кипящей водяной бане или осторожно выпаривают на плите, накрытой толстым слоем асбеста. Прибавляют 10 см^3 азотной кислоты и выпаривают раствор досуха на кипящей водяной бане. Эту операцию повторяют еще раз. Сухой остаток осторожно нагревают на плите до прекращения выделения окислов азота, затем на плите или в сушильном шкафу при (140±5)°С в течение 1 ч.

К сухому остатку прибавляют 5—10 см^3 соляной кислоты и нагревают до растворения солей. При этом на дне стакана остаются нерастворимые соединения титана, циркония, ниобия, вольфрама и молибдена. Прибавляют 40—50 см^3 горячей воды и кипятят 2—3 мин.

Прибавляют раствор гидроксида калия (150 г/дм^3) до щелочной реакции по индикаторной бумаге конго и 70 см^3 в избыток. Раствор перемешивают, осторожно нагревают до кипения и продолжают нагревать на кипящей водяной бане в течение 25—30 мин. Дают отстояться осадку в течение 5—7 мин.

Раствор отфильтровывают через фильтр «белая лента» диаметром 15 см в стакан вместимостью 600 см^3 с нанесенной на нем меткой на уровне 500 см^3. Промывают стакан 5—6 раз и осадок на фильтре 18—20 раз горячим раствором гидроксида калия (20 г/дм^3). Осадок отбрасывают. Фильтрат охлаждают, разбавляют водой до 500 см^3.

К фильтрату прибавляют 15 см^3 смеси растворов азотнокислого кальция и карбонильного железа и перемешивают. Спустя 5 мин прибавляют еще 6 см^3 этой смеси. Через 15 мин (и не более, чем через 2 ч) осадок гидроокисей кальция и железа, содержащий фосфор, отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной бумажной массы. Стакан промывают 4—5 раз и осадок на фильтре 7—8 раз промывной жидкостью.

Осадок гидроксида кальция и железа растворяют на фильтре в 40 см^3 горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1, накрыв при этом воронку часовым стеклом. Фильтрат собирают в стакан, в котором проводили осаждение. Часовое стекло обмывают горячей соляной кислотой, разбавленной 1:100, фильтр промывают той же кислотой 7—8 раз.

При массовой доле мышьяка в анализируемом образце более 10% от массовой доли фосфора или, если массовая доля мышьяка неизвестна, последний удаляют отгонкой в виде треххлористого мышьяка. Для этого полученный солянокислый раствор выпаривают досуха, прибавляют 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Эту операцию повторяют еще раз. Сухой остаток растворяют при нагревании в 15 см³ соляной кислоты, приливают 10 см³ раствора бромистого аммония и выпаривают раствор до состояния влажных солей. Эту операцию повторяют еще раз. Прибавляют 15 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:3, и нагревают до растворения солей. При выпадении осадка кремниевой кислоты раствор разбавляют горячей водой до 80—100 см³ и нагревают до кипения.

Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр средней плотности, содержащей небольшое количество беззольной бумажной массы. Фильтрат собирают в стакан вместимостью 400 см³. Стакан и осадок на фильтре промывают 6—8 раз горячей соляной кислотой, разбавленной 1:100. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

Фильтр с осадком кремниевой кислоты помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при (800—900)°С Осадок смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 8—10 капель азотной кислоты, 3—5 см³ фтористоводородной кислоты и осторожно выпаривают содержимое тигля досуха.

Остаток в тигле сплавляют с 1—2 г углекислого натрия при (1000—1100)°С. Плав выщелачивают горячей азотной кислотой, разбавленной 1:10, при кипячении. Полученный раствор присоединяют к основному раствору. Тигель обмывают горячей водой, присоединяя промывную жидкость к основному раствору.

Раствор выпаривают до 5—10 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность, как указано в пп. 2.1.3.2, 2.1.3.3.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4. Построение градуировочного графика

2.4.1. *Построение градуировочного графика с применением в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты в присутствии антимонилтартрата калия*

В шесть стаканов вместимостью по 100 см³ помещают 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см³ стандартного раствора Б однозамещенного фосфорнокислого калия, что соответствует: 2, 5, 10, 15, 20, 30 мкг фосфора. Седьмой стакан вместимостью 100 см³ служит для проведения контрольного опыта на содержание фосфора в реактивах.

В каждый стакан приливают по 1 см³ хлорной кислоты и выпаривают растворы до начала выделения ее паров. Далее анализ ведут, как указано в п. 2.1.3.2.

По найденным значениям оптической плотности с учетом поправки контрольного опыта и соответствующим им массам фосфора строят градуировочный график.

2.4.2. *Построение градуировочного графика с применением в качестве восстановителя ионов двухвалентного железа в присутствии гидрохлорида гидроксиламина*

В девять мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0, 6,5 см³ стандартного раствора Б однозамещенного фосфорнокислого калия, что соответствует 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60; 65 мкг фосфора. Десятая мерная колба вместимостью 100 см³ служит для проведения контрольного опыта на содержание фосфора в реактивах

В каждую колбу приливают по 5 см³ раствора хлорного железа (или азотнокислого железа), по 20 см³ воды и раствор аммиака (1:1) до начала выпадения гидроксида железа, который затем растворяют, добавляя по каплям соляную кислоту (плотностью 1,105 г/см³) и далее анализ ведут, как указано в п. 2.1.3.3.

По найденным значениям оптической плотности с учетом поправки контрольного опыта и соответствующим им массам фосфора строят градуировочный график.

2.4.1; 2.4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.5. Обработка результатов

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

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

где m — масса фосфора, найденная по градуировочному графику, мкг;

m_1 — масса навески стали, взятой для измерения, мкг.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.5.2. Допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля фосфора, %	Допускаемые расхождения, %
От 0,002 до 0,004	0,002
Св 0,004 » 0,008	0,003
» 0,008 » 0,015	0,004
» 0,015 » 0,03	0,005
» 0,03 » 0,06	0,006
» 0,06 » 0,12	0,008
» 0,12 » 0,25	0,01

3. Экстракционно-фотометрический метод определения фосфора в сталях, содержащих до 2% титана, до 0,5% циркония, до 1% ниобия, до 10% вольфрама, молибден, никель и хром

3.1. Сущность метода

Метод основан на экстрагировании фосфора из хлорнокислой среды изобутиловым спиртом в виде желтого фосфорномолибденового комплекса, который восстанавливают в органической фазе (отделяя предварительно водный слой) до синего комплексного соединения ($\lambda_{max}=725$ нм) хлористым оловом. Экстракт гомогенизируют ацетоном и заканчивают анализ фотометрически. Окраска синего комплексного соединения устойчива в течение не менее 3 ч.

Навеску стали растворяют в смеси азотной и соляной кислот. Раствор выпаривают с хлорной кислотой до начала выделения ее паров. Если сталь содержит хром, его удаляют отгонкой в виде хлористого хромила. Остаточный хром восстанавливают сернистокислым натрием.

Мешающее действие циркония, ниобия, вольфрама и титана (при массовой доле последнего менее 1%) устраняют добавлением фтористого аммония. Молибден и никель определению не мешают.

Содержание мышьяка менее 0,003% не мешает определению фосфора. При содержании мышьяка более 0,003% и вольфрама менее 3%, мышьяк отгоняют в виде треххлористого мышьяка.

3.2. Аппаратура, реактивы

Спектрофотометр типа СФ-46 или фотоэлектроколориметр КФК-2 или другого типа, обеспечивающие такую же точность измерения.

Кислота хлорная.

Натрий сернистокислый (сульфит натрия) безводный по ГОСТ 195—77, раствор, насыщенный при комнатной температуре.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм^3. Раствор следует хранить в полиэтиленовом сосуде.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и 1 н. раствор; готовят следующим образом: к 700 см^3 воды прибавляют 20 см^3 серной кислоты, перемешивают и охлаждают.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, перекристаллизованный (по п. 2.1.2) сернокислый раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3; готовят следующим образом: 50 г реактива помещают в стакан вместимостью 400 см^3, прибавляют 200 см^3 воды и растворяют при нагревании. Раствор отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, охлаждают, осторожно прибавляют 115 см^3 серной кислоты, разбавляют водой до метки и перемешивают. Раствор следует хранить в кварцевом или полиэтиленовом сосуде.

Спирт изобутиловый по ГОСТ 6016—77.

Олово двухлористое по НТД, раствор А; готовят следующим образом: 10 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют при нагревании в 25 см³ соляной кислоты.

Раствор Б; готовят следующим образом: к 1 см³ раствора А прибавляют 200 см³ 1 н. раствора серной кислоты и перемешивают. Раствор Б годен к применению в течение суток.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Остальные реактивы и аппаратуру см. в пп. 2.1.2 и 2.2.2.

3.1; 3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.3. Проведение анализа

3.3.1. 0,5 г стали (при массовой доле фосфора от 0,002 до 0,12%) или 0,25 г (при массовой доле фосфора от 0,12 до 0,25%) помещают в стакан вместимостью 200—250 см³, прибавляют 10 см³ азотной кислоты, 30 см³ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и растворяют навеску при нагревании.

При массовой доле мышьяка более 0,003% и вольфрама менее 3% мышьяк удаляют отгонкой. Для этого анализируемый раствор выпаривают досуха, прибавляют 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Эту операцию повторяют еще раз. Сухой остаток растворяют при нагревании в 15 см³ соляной кислоты, приливают 10 см³ раствора бромистого аммония и выпаривают раствор до состояния влажных солей, затем прибавляют 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают до состояния влажных солей. Эту операцию повторяют еще раз. После этого прибавляют 15 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:3, и нагревают до растворения солей.

К полученному раствору прибавляют 40—50 см³ хлорной кислоты, нагревают раствор до начала выделения ее паров и еще 5 мин.

В том случае, если сталь содержит хром, его отгоняют в виде хлористого хромила, для этого после полного окисления хрома хлорной кислотой снимают часовое стекло и прибавляют по каплям соляную кислоту до прекращения выделения бурых паров хлористого хромила. Стакан накрывают стеклом и нагревают раствор до полного окисления хрома. Операцию отгонки хлористого хромила повторяют до его полного удаления.

Раствор немного охлаждают, прибавляют к нему 2—3 см³ насыщенного раствора сернистокислого натрия, 10—15 см³ воды и кипятят 5—7 мин, затем прибавляют 15 см³ раствора фтористого аммония и нагревают 5 мин.

Если раствор мутный, его отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 100 см³ через фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной бумажной массы. Стакан и осадок на фильтре промывают по 5—6 раз горячей водой.

Раствор охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

3.3.2. 10 см³ полученного раствора (при массовой доле фосфора

от 0,002 до 0,06%) или 5 см³ (при массовой доле фосфора от 0,06 до 0,25%) помещают в делительную воронку вместимостью 200 см³.

Раствор разбавляют до 50 см³ хлорной кислотой, разбавленной 1:50, прибавляют 10 см³ сернокислого раствора молибденовокислого аммония, 20 см³ изобутилового спирта и встряхивают 1 мин.

Дают разделиться слоям, водный слой отбрасывают, к спиртовому слою прибавляют 15 см³ раствора Б хлористого олова и встряхивают 1 мин. Дают разделиться слоям, водный слой отбрасывают.

Органический слой сливают в сухую мерную колбу вместимостью 50 см³, споласкивают делительную воронку ацетоном, присоединяя его к раствору в мерной колбе, доливают ацетоном до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 725 нм или на фотоколориметре с красным светофильтром (область светопропускания 620—640 нм) в кювете с толщиной слоя 20 мм, в качестве раствора сравнения служит экстракт второй аликвотной части, к которой добавляют все указанные выше реактивы, за исключением молибденовокислого аммония.

Массу фосфора (в мкг) с учетом поправки контрольного опыта находят по градуировочному графику.

3.3.1; 3.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.3.3. *Построение градуировочного графика*

В делительные воронки вместимостью по 200 см³ с меткой, нанесенной на уровне 50 см³, помещают 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 и 3 см³ стандартного раствора Б однозамещенного фосфорнокислого калия, что соответствует 2,5; 5; 10; 15; 20; 25 и 30 мкг фосфора.

Прибавляют по 1,5 см³ раствора фтористого аммония, доливают до 50 см³ хлорной кислотой, разбавленной 1:50, затем прибавляют по 10 см³ сернокислого раствора молибденовокислого аммония, по 20 см³ изобутилового спирта и встряхивают 1 мин.

Дают разделиться слоям, водный слой отбрасывают. К спиртовому слою прибавляют 15 см³ раствора Б хлористого олова и встряхивают 1 мин. Дают разделиться слоям, водный слой отбрасывают.

Органический 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 спектрофотометре при длине волны 725 нм или на фотоэлектроколориметре, интервал светопоглощения 620—640 нм, в кювете с толщиной слоя 20 мм. В качестве раствора сравнения служит экстракт раствора контрольного опыта.

По найденным значениям оптической плотности с учетом поправки контрольного опыта строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю фосфора (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

где m — масса фосфора, найденная по градуировочному графику, мкг;

m_1 — масса навески стали, взятой для измерения, мкг.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4.2. Допускаемые расхождения указаны в п. 2.5.2.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Рекомендуемое

ВИЗУАЛЬНЫЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА (0,002—0,25%)

1. Общие требования

1 1 Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 20560—81

2. Метод определения фосфора в сталях с массовой долей вольфрама до 5%, хрома до 5% и никеля до 5%

2 1 Сущность метода

Метод основан на реакции образования желтой фосфорномолибденовой гетерополикислоты $H_3P(Mo_{12}O_{40})/n\ H_2O$, которую экстрагируют эфиром и восстанавливают хлористым оловом до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет Интенсивность окраски эфирного слоя сравнивают со шкалой стандартных растворов Синяя окраска комплекса устойчива в течение 3—5 мин

Трехвалентный фосфор предварительно окисляют до пятивалентного марганцовокислым калием

Мешающее влияние ванадия устраняют добавлением двухвалентного железа Мешают определению титан, цирконий и ниобий

Мешающее действие мышьяка устраняют отгонкой его в виде треххлористого мышьяка

2 2 Реактивы

Медь азотнокислая по нормативно технической документации

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1 9 и 1 13

Кобальт марки К0 по ГОСТ 123—78

Кобальт азотнокислый по ГОСТ 4528—78

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, раствор, готовят следующим образом 75 г молибденовокислого аммония растворяют при нагревании в 500 $см^3$ воды, раствор охлаждают и вливают при перемешивании в 500 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1 1 Раствор выдерживают в течение 3—5 сут и отфильтровывают через фильтр «белая лента» Перед применением раствор разбавляют водой в соотношении 1 1 При наличии желтого осадка раствор не годен к применению

Олово двухлористое по НТД раствор, готовят следующим образом 2 г $SnCl_2\ 2H_2O$ растворяют при нагревании в 30 $см^3$ соляной кислоты, раствор охлаждают, прибавляют к нему 70 $см^3$ воды и перемешивают

Эфир диэтиловый

Железо карбонильное по нормативно технической документации (99,9% общего железа)

Железо сернокислое закисное по ГОСТ 4148—78, раствор с массовой концентрацией 300 $г/дм^3$ в серной кислоте, разбавленной 1 50

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор с массовой концентрацией 40 $г/дм^3$

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор с массовой концентрацией 50 $г/дм^3$

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275—73, раствор с массовой концентрацией 100 $г/дм^3$

2 3 Подготовка к анализу

2 3 1 *Приготовление шкалы стандартных растворов*

2 3 1 1 Пробирки для цветных стандартных и анализируемых растворов должны быть изготовлены из одного и того же стекла и иметь по всей высоте одинаковый диаметр

Рекомендуется применять пробирки с внутренним диаметром приблизительно 8 мм, так как необходимая точность результатов анализа достигается при сравнении достаточно слабых окрасок Высота пробирок для стандартных растворов должна составлять 220 мм, для анализируемых растворов 160 мм

Подбор пробирок одинакового диаметра производят путем приливания в чистые сухие пробирки пипеткой одинаковых количеств воды Пробирки, у которых уровни воды расположатся на одинаковой высоте, можно считать имеющими практически одинаковые диаметры

Для приготовления цветных стандартных растворов используют растворы азотнокислой меди, азотнокислого кобальта, азотнокислого железа и азотной кислоты, разбавленной 1 13

Раствор азотнокислой меди, готовят следующим образом 100 г $Cu(NO_3)_2\ 6H_2O$ растворяют в 95 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 9 Раствор фильтруют

Раствор азотнокислого кобальта, готовят следующим образом 10 г кобальта марки К0 растворяют при нагревании в 100 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 1, раствор выпаривают до 70—80 см³, охлаждают, отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают 10 см³ раствора переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают

Примечание Вместо металлического кобальта раствор азотнокислого кобальта можно приготовить из соли $Co\ (NO_3)_2\ 6H_2O$

Раствор азотнокислого железа 4,971 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 400 см³, постепенно приливают 50—60 см³ азотной кислоты (1 4) и растворяют при нагревании Раствор фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 100 см³ Стакан и фильтр промывают горячей водой Раствор охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Смешивают 81 2 см³ раствора азотнокислой меди, 97,0 см³ раствора азотнокислого кобальта и 21,8 см³ раствора азотнокислого железа (раствор А) Полученный раствор разбавляют азотной кислотой, разбавленной 1 13, как указано в табл 1

Таблица 1

Количество раствора А см³	Объем азотной кислоты разбавленной 1 13, см³	Массовая доля фосфора %
3 0	47,0	0,005
4,7	45 3	0,010
7,7	42,3	0,015
11,5	38,5	0,020
14,5	35,5	0,025
18,0	32,0	0,030
21,5	28,5	0,035

После заполнения цветными стандартными растворами пробирки плотно закрывают резиновыми пробками и помещают в гнезда штатива с молочным стеклом Шкала после этого должна быть проверена и откорректирована путем добавления в каждую пробирку по каплям тех растворов, из которых был приготовлен имитирующий раствор Растворы добавляют до тех пор, пока окраска имитирующего раствора в каждой пробирке не станет аналогичной окраске эфирного слоя над раствором навески соответствующего стандартного образца Используют стандартные образцы углеродистой и низколегированной стали

Соотношение количеств растворов А и азотной кислоты, разбавленной 1 13, применяемых при приготовлении шкалы стандартных растворов, приведено в табл 1

Массовая доля фосфора (см табл 1) соответствует навеске стандартного образца 0,2 г и разбавлении раствора до 50 см³

Для подготовки растворов стандартных образцов стали, служащих для проверки и корректировки шкалы стандартных растворов, 0,2 г стали помещают в стакан вместимостью 100 см³ и растворяют при нагревании в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 1 В кипящий раствор прибавляют раствор марганцовокислого калия до начала выделения бурого осадка двуокиси марганца Добавляют по каплям раствор азотистокислого натрия для растворения двуокиси марганца и кипятят до удаления оксидов азота Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают водой до метки и перемешивают

2 см³ полученного раствора помещают в пробирку для колориметрирования

2 3 1 2 К раствору прибавляют 1 см³ раствора молибденовокислого аммония, закрывают пробирку пробкой и взбалтывают ее содержимое Прибавляют из бюретки 2 см³ эфира, закрывают пробирку пробкои и снова 2—3 раза взбалтывают ее содержимое Дают отстояться пене, добавляют 8—10 капель раствора хлористого олова, преимущественно в центр эфирного слоя

После прибавления раствора хлористого олова содержимое пробирки не следует взбалтывать, так как голубая окраска эфирного слоя при этом частично ослабевает

Через 5—10 мин добавляют еще 3—4 капли раствора хлористого олова Закрывают пробирку пробкой и сравнивают интенсивность окраски эфирного слоя со шкалой стандартных растворов Окраска эфирного слоя устойчива в течение 3—5 мин с момента окончания добавления раствора хлористого олова

В растворе контрольного опыта на массу фосфора в реактивах практически не должно содержаться фосфора

В тех случаях, когда для проверки данного стандартного раствора трудно подобрать соответствующий ему по массовой доле фосфора стандартный образец стали, можно изменить навеску стандартного образца или пользоваться комбинированной навеской двух стандартных образцов При этом масса измененной или комбинированной навески должна оставаться в пределах 0,16—0,24 г в целях сохранения относительного постоянного количества ионов трехвалентного железа в растворе

2 4 Проведение анализа

2 4 1 0,2 г стали (при массовой доле фосфора от 0,002 до 0,07%) или 0,1 г (при массовой доле фосфора более 0,07%) помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 10 см³ азотной кислоты, 30 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании

Раствор разбавляют горячей водой до 200—250 см³, нагревают до кипения и дают отстояться осадку вольфрамовой (частично кремниевой) кислоты в течение 30 мин

Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной бумажной массы, собирая фильтрат в стакан вместимостью 500 см³ Осадок на фильтре промывают 6—8 раз горячей азотной кислотой, разбавленной 1 100 Фильтр с осадком вольфрамовой кислоты отбрасывают Раствор выпаривают до состояния влажных солей

Приливают 5—7 см³ азотной кислоты и выпаривают раствор до состояния влажных солей Прибавление азотной кислоты и выпаривание раствора досуха повторяют еще раз

Приливают 5 см³ азотной кислоты, 10—15 см³ воды и нагревают до растворения солей, затем раствор нагревают до кипения, прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до выпадения бурого осадка двуокиси марганца (1—2 см³) и кипятят 2—3 мин К кипящему раствору приливают по каплям 5%-ный раствор азотистокислого натрия до растворения осадка Раствор кипятят несколько минут для удаления окислов азота и охлаждают

(Измененная рдакция, Изм. № 1).

2 4 2 При массовой доле мышьяка в анализируемом образце более 10% от массовой доли фосфора или, если массовая доля мышьяка неизвестна, последний удаляют отгонкой в виде треххлористого мышьяка Для этого анализируемый раствор выпаривают досуха К сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха Эту операцию повторяют еще раз Сухой остаток растворяют при нагревании в 15 см³ соляной кислоты, приливают 10 см³ раствора бромистого аммония и выпаривают раствор до состояния влажных солей, затем приливают 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают раствор до состояния влажных солей Приливание соляной кислоты и выпаривание раствора до состояния влажных солей повторяют еще раз Приливают 5 см³ азотной кислоты, 5—10 см³ воды и растворяют соли при нагревании

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ (при массовой доле фосфора от 0,002 до 0,14%) или 100 см³ (при массовой доле фосфора от 0,14 до 0,25%) В колбу вместимостью 100 см³ прибавляют 5 см³ азотной кислоты, раствор охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают

В пробирку для колориметрирования помещают аликвотную часть анализируемого раствора в соответствии с табл 2

Если сталь содержит ванадий, к раствору в пробирке прибавляют 0,5 см³ раствора сернокислого закисного железа Пробирку закрывают резиновой пробкой и взбалтывают ее содержимое 2—3 раза

Анализ заканчивают визуальным колориметрическим методом, как указано в п 2 3 1 2

Таблица 2

Массовая доля фосфора %	Масса навески г	Объем мерной колбы см³	Объем аликвотной части, см³
0,002—0,035	0,2	50	2
0,035—0,07	0,2	50	1
0,07—0,14	0,1	50	1
0,14—0,25	0,1	100	1

3. Метод определения фосфора в хромистых и хромоникелевых сталях

3 1 Сущность метода

Метод основан на растворении стали в смеси азотной и соляной кислот. Хром окисляют до шестивалентного в азотнокислой среде надсернокислым аммонием Для полного окисления трехвалентного фосфора до пятивалентного применяют марганцовокислый калий

Фосфор осаждают с коллектором гидроокисью железа в аммиачной среде. Осадок отфильтровывают и растворяют в азотной кислоте

Анализ заканчивают визуальным колориметрическим методом

3 2 Реактивы

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478—75, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Остальные реактивы — по п 2 2

3 3 Проведение анализа

0,2 г стали (при массовой доле фосфора от 0,002 до 0,07%) или 0,1 г (при массовой доле фосфора от 0,07 до 0,25%) помещают в стакан вместимостью 400 см³, прибавляют 15 см³ азотной кислоты, 10 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании Раствор выпаривают до состояния влажных солей, прибавляют 5—10 см³ азотной кислоты и выпаривают содержимое стакана до состояния влажных солей

Эту операцию повторяют еще раз. Приливают 5 см³ азотной кислоты, нагревают, разбавляют раствор водой до объема 80—100 см³ и нагревают до кипения, затем приливают 20 см³ раствора надсернокислого аммония и нагревают раствор до полного окисления хрома до шестивалентного. К кипящему раствору прибавляют 1—2 см³ раствора марганцовокислого калия и кипятят до выпадения двуокиси марганца. Приливают раствор аммония до полного выделения гидроксида железа и приблизительно 0,5 г надсернокислого аммония. Содержимое стакана кипятят 1—2 мин, дают осадку отстояться в течение 3—5 мин и отфильтровывают его на фильтр «белая лента». Стакан и осадок на фильтре промывают по 5—6 раз горячим раствором аммиака, разбавленного 1 : 100. Гидроксид железа смывают с фильтра водой в стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр промывают 40 см³ горячей азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, с добавлением нескольких капель раствора азотистокислого натрия и 5—6 раз горячей водой. Промывную жидкость собирают в стакан с осадком.

Содержимое стакана нагревают до растворения осадка и выпаривают раствор до объема 8—10 см³.

Анализ продолжают, как указано в п. 2.4.2.

4. Метод определения фосфора в сталях с массовой долей вольфрама до 5%, титана до 1,5%, ниобия, хрома, никеля и ванадия до 1,5%

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении навески стали в смеси азотной и соляной кислот. Хром окисляют до шестивалентного нагреванием с хлорной кислотой. При этом трехвалентный фосфор окисляется до пятивалентного.

Хром отделяют от фосфора отгонкой в виде хлористого хромила. Мешающее действие вольфрама, титана, циркония и ниобия устраняют прибавлением бифторида аммония.

Анализ заканчивают визуальным колориметрическим методом.

4.2. Реактивы

Кислота хлорная по нормативно-технической документации, плотностью 1,50 г/см³.

Аммоний фтористый кислый (бифторид аммония) по ГОСТ 9546—75.

Остальные реактивы — по п. 2.2.

4.3. Проведение анализа

0,2 г стали (при массовой доле фосфора от 0,002 до 0,07%) или 0,1 г (при массовой доле фосфора от 0,07 до 0,25%) помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ азотной кислоты, 30 см³ соляной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и растворяют навеску при нагревании.

При массовой доле мышьяка в анализируемом образце более 10% от массы фосфора или, если массовая доля мышьяка неизвестна, его удаляют отгонкой в виде треххлористого мышьяка. Для этого анализируемый раствор выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют при нагревании в 15 см³ соляной кислоты, приливают 10 см³ раствора бромистого аммония и выпаривают раствор до состояния влажных солей, затем приливают 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают до состояния влажных солей. Приливание соляной кислоты и выпаривание раствора до состояния влажных солей повторяют еще раз.

К раствору приливают 10 см³ хлорной кислоты и нагревают содержимое стакана до полного окисления хрома. Снимают часовое стекло и осторожно приливают по стенкам стакана 5 см³ соляной кислоты до прекращения выделения бурых паров хлористого хромила. Стакан снова накрывают стеклом и нагревают раствор до полного окисления хрома. Операцию отгонки хлористого хромила повторяют несколько раз до удаления основной массы хрома.

Прибавляют 10 см³ азотной кислоты. Раствор нагревают и прибавляют (не прекращая нагревания) при перемешивании 0,4 г бифторида аммония, взвешен-

ного с погрешностью не более 0,01 г После растворения осадка, содержащего титан, цирконий и ниобий, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают Осадку вольфрамовой кислоты дают отстояться в течение 15 мин.

В пробирку для колориметрирования помещают аликвотную часть анализируемого раствора в соответствии с табл 3

Если сталь содержит ванадий, к раствору в пробирке прибавляют 0,5 см³ раствора сернокислого закисного железа Пробирку закрывают резиновой пробкой и взбалтывают ее содержимое 2—3 раза

Анлиз заканчивают визуальным колориметрическим методом, как указано в п 2312

Таблица 3

Массовая доля фосфора, %	Масса навески, г	Объем мерной колбы, см³	Объем аликвотной части см³
0,002—0,07	0,2	100	2
0,07—0,14	0,1	100	2
0,14—0,25	0,1	100	1

5. Обработка результатов

5 1 Массовую долю фосфора в процентах, с учетом поправки контрольного опыта, находят по шкале стандартных растворов

В зависимости от массы навески, объема мерной колбы и аликвотной части раствора найденный по шкале результат умножают на соответствующий коэффициент, как указано в табл 4

Таблица 4

Масса навески, г	Объем мерной колбы, см³	Аликвотная часть раствора, см³	Вычисление результатов анализа
0,2	50	2	Результат находят по шкале стандартных растворов
0,2	100	2	Результат умножают на два
0,2	50	1	Результат умножают на два
0,1	50	1	Результат умножают на четыре
0,1	100	2	Результат умножают на четыре
0,1	100	1	Результат умножают на восемь

5 2 Допускаемые расхождения между крайними результатами трех параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл 5

Таблица 5

Массовая доля фосфора, %	Допускаемые расхождения, %
От 0,002 до 0,004	0,002
Св 0,004 » 0,008	0,003
» 0,008 » 0,015	0,004
» 0,015 » 0,03	0,005
» 0,03 » 0,06	0,006
» 0,06 » 0,12	0,008
» 0,12 » 0,25	0,01

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Рекомендуемое

1. Титриметрический метод определения фосфора (0,02—0,25%)

1 1 Сущноть метода

Метод основан на осаждении фосфора в виде фосфоромолибдата аммония $(NH_4)_3PO_4$ $12MoO_3$ $2H_2O$ Осадок растворяют в титрованном растворе щелочи, избыток которой оттитровывают азотной кислотой

Применение азотной кислоты для растворения навески препятствует улетучиванию фосфора в виде фосфористого водорода

Трехвалентный фосфор предварительно окисляют до пятивалентного

Мешающее действие мышьяка устраняют отгонкой его в виде треххлористого мышьяка

Метод не применим для анализа сталей, содержащих титан, цирконий, ниобий и более 5% вольфрама

1 2 Реактивы

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1 2, 1 100

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм^3

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор с массовой концентрацией 56 г/дм^3

Аммиак водный раствор по ГОСТ 3760—79

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78

Молибденовая жидкость, готовят смешиванием двух растворов 36 г молибденовокислого аммония растворяют в 30 см^3 раствора аммиака и 50 см^3 воды; 115 см^3 раствора аммиака осторожно вливают в 575 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1 1, и добавляют 230 см^3 воды Полученные растворы охлаждают и смешивают, осторожно вливая первый раствор во второй при сильном взбалтывании, чтобы образующаяся белая мvть растворилась При этом нужно периодически охлаждать раствор, не допуская его нагревания Затем раствор выдерживают в течение 48 ч Перед применением его фильтруют

Спирт этиловый по ГОСТ 18300—87

Аммонии роданистый, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217—73, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3

Фенолфталеин по НТД, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3, готовят следующим образом 1 г фенолфталеина растворяют в 60 см^3 этилового спирта и смешивают с 40 см^3 воды

Вода нейтральная, готовят следующим образом к 1 дм^3 воды, из которой предварительно удаляют углекислоту кипячением в течение 2—3 ч, приливают 5 см^3 раствора фенолфталеина и такое количество титрованного раствора гидроксида натрия, чтобы вода приобрела устойчивую розовую окраску Затем к раствору прибавляют по каплям титрованный раствор азотной кислоты до исчезновения окраски 50 см^3 нейтрализованной таким образом воды должны окраситься в розовый цвет от прибавления одной капли титрованного раствора едкого натра

Бария гидроксид по ГОСТ 4107—78

Известь натронная

Натрия гидроксид (натр едкий) по ГОСТ 4328--77, титрованный раствор; готовят следующим образом 33 г гидроксида натрия растворяют в 10 дм^3 воды, из которой предварительно удаляют углекислоту кипячением в течение 2—3 ч.

К раствору приливают 3—5 см³ раствора с массовой концентрацией 10 г/дм³ гидроксида бария и выдерживают в течение 2—3 сут, пока образовавшийся осадок углекислоты бария отстоится полностью. Раствор хранят в бутыли, закрытой резиновой пробкой с двумя отверстиями: в одно из них вставлен поглотитель с натронной известью, в другое — сифонная трубка с краном, не доходящая до дна бутыли на 0,5 см, с загнутым кверху концом.

Прозрачный раствор сифонируют в другую бутыль и хранят, как указано выше.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, титрованный раствор; готовят следующим образом: 50 см³ азотной кислоты помещают в бутыль и разбавляют до объема 10 дм³ водой, из которой предварительно удаляют углекислоту кипячением в течение 2—3 ч. 1 см³ раствора азотной кислоты должен примерно соответствовать 1 см³ титрованного раствора гидроксида натрия. Раствор хранят в бутыли, закрытой резиновой пробкой с двумя отверстиями: в одно из них вставлен поглотитель с натронной известью, в другое — сифонная трубка (с краном), не доходящая до дна бутыли на 0,5 см.

Соотношение между титрованными раствора гидроксида натрия и азотной кислоты устанавливают следующим образом: в коническую колбу вместимостью 300 см³ наливают из бюретки 25 см³ раствора гидроксида натрия, прибавляют 25 см³ нейтральной воды и титруют азотной кислотой до исчезновения красной окраски

Соотношение между растворами гидроксида натрия и азотной кислоты (K) вычисляют по формуле

$$K = \frac{V}{V_1},$$

где V — объем раствора гидроксида натрия, взятый для титрования, см³,

V_1 — объем раствора азотной кислоты, израсходованный на титрование, см³.

Титр раствора гидроксида натрия устанавливают по навеске стандартного образца стали с известным содержанием фосфора, близкого по составу к анализируемому образцу, проводят ее через все стадии анализа, как указано в п. 1.3 1.

Титр раствора гидроксида натрия (T), выраженный в граммах фосфора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m \cdot C}{(V - V_1 \cdot K) \cdot 100},$$

где m — масса навески стандартного образца стали, г;

C — массовая доля фосфора в стандартном образце, %;

V — объем раствора гидроксида натрия, взятый для растворения осадка фосфоромолибдата аммония, см³;

V_1 — объем раствора азотной кислоты, израсходованный на титрование раствора гидроксида натрия при анализе стандартного образца, мл;

K — соотношение между титрованными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты

1.3. Проведение анализа

1 3.1. *Определение фосфора в сталях, не содержащих вольфрама и с массовой долей хрома менее 5%*

1 3 1.1. 2 г стали помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, прибавляют 70 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 2, и растворяют при нагревании.

Если навеска не растворяется в азотной кислоте, к ней прибавляют 10 см³ соляной кислоты, нагревают до растворения и выпаривают раствор до состояния влажных солей. Прибавляют 10 см³ азотной кислоты и вновь выпаривают раствор до состояния влажных солей, затем прибавляют 10 см³ азотной кислоты, 15—20 см³ воды и нагревают до растворения солей

1 3 1 2. Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной бумажной массы, собирая

фильтрат в коническую колбу вместимостью 300 см³ Осадок на фильтре промывают 6—8 раз горячей азотной кислотой, разбавленной 1 100 Фильтр с осадком кремниевой кислоты отбрасывают.

Примечание Если массовая доля кремния в анализируемом образце превышает 1,5%, фильтр с осадком кремниевой кислоты помещают в платиновыи тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 800—900°С Осадок смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 8—10 капель азотной кислоты, 3—5 см³ фтористоводородной кислоты и осторожно выпаривают содержимое тигля досуха Остаток в тигле сплавляют с 1—2 г углекислого натрия при 1000—1100°С. Плав выщелачивают водой при кипячении, тигель обмывают водой и прибавляют азотную кислоту, разбавленную 1 1, до разложения карбонатов (прекращения вспенивания) Полученный раствор присоединяют к основному фильтрату.

К кипящему фильтрату прибавляют 5—10 см³ раствора с массовой концентрацией 40 г/дм³ марганцовокислого калия и кипятят до выпадения бурого осадка двуокиси марганца Не прекращая нагревания, приливают по каплям раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³ азотистокислого натрия до полного растворения осадка и кипятят до удаления окислов азота

При массовой доле мышьяка в анализируемой стали более 10% от массы фосфора или если содержание мышьяка неизвестно, последний удаляют отгонкой в виде треххлористого мышьяка Для этого раствор выпаривают досуха, к сухому остатку прибавляют 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают раствор досуха Эту операцию повторяют еще два раза для разложения нитратов Сухой остаток растворяют при нагревании в 15 см³ соляной кислоты, приливают 10 см³ раствора с массовой концентрацией 100 г/дм³ бромистого аммония и выпаривают до состояния влажных солей Выпаривание раствора до состояния влажный солей повторяют еще раз, добавляя перед выпариванием 10 см³ соляной кислоты, затем прибавляют 10 см³ азотной кислоты и выпаривают до состояния влажных солей Прибавление азотной кислоты и выпаривание до состояния влажных солей повторяют еще раз После этого прибавляют 10 см³ азотной кислоты, 10—15 см³ воды и нагревают до растворения солей

Раствор охлаждают, прибавляют к нему раствор аммиака до начала выпадения осадка гидроксида железа, который растворяют в азотной кислоте, приливая ее по каплям Прибавляют еще 5 см³ азотной кислоты

Раствор нагревают до 50—60°С, прибавляют 50 см³ молибденовой жидкости и взбалтывают несколько минут до выпадения желтого осадка фосфоромолибдата аммония Осадку дают отстояться в течение 2—3 ч

Осадок отфильтровывают на фильтр «синяя лента» с добавлением небольшого количества беззольной бумажной массы Колбу, в которой проводилось осаждение, и осадок на фильтре промывают 6—7 раз азотной кислотой разбавленной 1 100, для удаления железа Для проверки полноты отмывания осадка от железа 0 5—1 см³ стекающей промывной жидкости собирают в пробирку и приливают 3—5 капель раствора с массовой концентрацией 100 г/дм³ роданистого аммония Жидкость в пробирке должна оставаться бесцветной

Осадок промывают 5—7 раз раствором азотнокислого калия для удаления свободнои азотной кислоты Для проверки полноты отмывания осадка 8—10 капель стекающей промывной жидкости собирают в пробирку, приливают две капли раствора с массовой концентрацией 10 г/дм³ фенолфталеина и одну каплю титрованного раствора гидроксида натрия Если осадок отмыт, жидкость в пробирке должна окраситься в красный цвет

Фильтрат отбрасывают Фильтр с осадком помещают в колбу, в которой проводилось осаждение, приливают 25 см³ нейтральной воды, пять капель раствора фенолфталеина, разрывают фильтр стеклянной палочкой на мелкие части и взбалтывают содержимое колбы Приливают титрованный раствор гидроксида натрия до появления красной окраски и взбалтывают содержимое колбы до полного растворения осадка Если осадок фосфоромолибдата аммония не растворился, приливают еще некоторое количество титрованного раствора гидроксида натрия (после растворения осадка раствор должен иметь розовую окраску)

Прибавляют еще 3—5 см³ раствора гидроксида натрия, обмывают стенки колбы нейтральной водой и титруют избыток щелочи титрованным раствором азотной кислоты до исчезновения красной окраски К фильтрату с осадком контрольного опыта приливают 25 см³ нейтральной воды, 25 см³ титрованного раствора гидроксида натрия и после растворения осадка оттитровывают избыток щелочи титрованным раствором азотной кислоты, как описано выше

1 3 2 *Определение фосфора в сталях с массовой долей вольфрама менее 5% и хрома менее 5%*

2 г стали помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, приливают 60 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 2, 15 см³ соляной кислоты и растворяют при умеренном нагревании

Раствор выпаривают до объема 20—30 см³, разбавляют горячей водой до объема 250—300 см³, нагревают до кипения и дают отстояться осадку вольфрамовой кислоты в течение 2 ч

Осадок отфильтровывают на фильтр «синяя лента», содержащий небольшое количество беззольной бумажной массы. Фильтрат собирают в стакан вместимостью 600 см³ Стакан и осадок на фильтре промывают 8—10 раз горячей азотной кислотой, разбавленной 1 100 Осадок отбрасывают

Раствор выпаривают до состояния влажных солей, прибавляют 10 см³ азотной кислоты, 30—40 см³ воды и нагревают до растворения солей

Далее анализ ведут, как указано в п 1 3 1 2.

1 4 Обработка результатов

1 4 1 Массовую долю фосфора (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1 K) \cdot T}{m} \cdot 100,$$

где V — объем раствора гидроксида натрия, взятый для растворения осадка фосфоромолибдата аммония, см³;

V_1 — объем раствора азотной кислоты, израсходованный на титрование избытка раствора гидроксида натрия при анализе стали, см³;

K — соотношение между титрованными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты;

T — титр раствора гидроксида натрия, выраженный в граммах фосфора;

m — масса навески, г

1 4 2 Допускаемые расхождения между крайними результатами трех параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля фосфора, %	Допускаемые расхождения, %
От 0,02 до 0,04	0,006
Св 0,04 » 0,08	0,007
» 0,08 » 0,16	0,008
» 0,16 » 0,25	0,01

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

И. Н. Голиков; А. А. Федоров (руководитель темы); **Ф. В. Черняковская; О. И. Путимцева**

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 08.06.77 № 1435

3. ВЗАМЕН ГОСТ 12347—77, кроме общих указаний

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, перечисления, приложения
ГОСТ 83—79	2 1 2
ГОСТ 123—78	Приложение 1
ГОСТ 2603—79	3 2
ГОСТ 3118—77	2 1 2, 2 3 2, 3 2, приложение 1 приложение 2
ГОСТ 3760—79	2 1 2, приложение 1, приложение 2
ГОСТ 3765—78	2 1 2, 3 2; приложение 1, приложение 2
ГОСТ 4107—78	Приложение 2
ГОСТ 4108—72	2 3 2
ГОСТ 4142—77	2 3 2
ГОСТ 4147—74	2 1 2
ГОСТ 4148—78	Приложение 1
ГОСТ 4197—74	2 1 2, приложение 1, приложение 2
ГОСТ 4198—75	2 1 2
ГОСТ 4204—77	3 2
ГОСТ 4217—77	Приложение 2
ГОСТ 4328—77	Приложение 2
ГОСТ 4461—77	2 1 2, 3 2, приложение 1, приложение 2
ГОСТ 4518—75	3 2
ГОСТ 4528—78	Приложение 1
ГОСТ 4530—76	2 3 2
ГОСТ 5456—79	2 1 2
ГОСТ 6016—77	3 2
ГОСТ 9546—75	Приложение 1
ГОСТ 10484—78	2 1 2
ГОСТ 18300—87	2 1 2, приложение 2
ГОСТ 19275—73	2 1 2, приложение 1

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, перечисления, приложения
ГОСТ 20478—75	2 2 2; приложение 1
ГОСТ 20490—75	2 1 2; приложение 1 приложение 2
ГОСТ 20560—81	1 1; приложение 1

5. Срок действия продлен до 01.07.98 Постановлением Госстандарта СССР от 20.10.87 № 3950

gost.e-ecolog.ru

ие (март 1989 г.) с Изменением № 1, утвержденным в октябре 1987 г. (ИУС 1—88)