УДК 669.13.001.4:006.354 Группа В09

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СТАЛЬ УГЛЕРОДИСТАЯ И ЧУГУН НЕЛЕГИРОВАННЫЙ

Методы определения фосфора

Carbon steel and unalloyed cast iron.
Methods for determination of phosphorus

ГОСТ 22536.3—88 (СТ СЭВ 485—75)

ОКСТУ 0809

Срок действия с 01.01.90
до 01.07.95

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический (при массовой доле фосфора 0,005—0,25 %), титриметрический (при массовой доле фосфора 0,02—2,5 %) и гравиметрический (при массовой доле 0,01—2 %) методы определения фосфора в углеродистой стали и нелегированном чугуне.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22536.0—87.

1.2. Погрешность результата анализа (при доверительной вероятности 0,95) не превышает предела Δ, приведенного в табл. 1, при выполнении условий:

расхождение результатов двух (трех) параллельных измерений не должно превышать (при доверительной вероятности $P=0,95$) значения d_2 (d_3), приведенного в табл. 1;

воспроизведенное в стандартном образце значение массовой доли фосфора не должно отличаться от аттестованного более чем на допускаемое (при доверительной вероятности $P=0,85$) значение δ, приведенное в табл. 1.

При невыполнении одного из вышеуказанных условий проводят повторные измерения массовой доли фосфора. Если и при повторных измерениях требования к точности результатов не выполняются, результаты анализа признают неверными, измерения прекращают до выявления и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Расхождение двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях (например, при внутрилабораторном контроле воспроизводимости), не должно превышать (при доверительной вероятности 0,95) значения $d_к$, приведенного в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля фосфора, %	Δ, %	Допускаемые расхождения, %			δ, %
		d_2	d_3	$d_к$	
От 0,005 до 0,010 включ.	0,0018	0,0018	0,0020	0,0020	0,0010
Св. 0,010 » 0,02 »	0,0024	0,0025	0,0030	0,0030	0,0015
» 0,02 » 0,05 »	0,004	0,004	0,005	0,005	0,003
» 0,05 » 0,10 »	0,006	0,006	0,007	0,007	0,004
» 0,10 » 0,20 »	0,009	0,009	0,011	0,011	0,006
» 0,20 » 0,5 »	0,013	0,014	0,017	0,017	0,009
» 0,5 » 1,0 »	0,03	0,03	0,04	0,04	0,02
» 1,0 » 2,5 »	0,04	0,04	0,05	0,05	0,03

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на реакции образования желтой фосфорномолибденовой гетеропокислоты $H_3[P(Mo_{12}O_{40})]\cdot n\,H_2O$, восстановлении ее до синего комплексного соединения ионами двухвалентного железа в присутствии гидроксиламина, тиомочевиной в присутствии сернокислой меди или аскорбиновой кислотой в присутствии антимонилтартрата калия и последующем измерении светопоглощения растворов при λ=680—900 нм, λ=680—880 нм или λ=830—920 нм соответственно.

2.2. Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Тигель платиновый по ГОСТ 6563—75.

Тигель стеклоуглеродный № 4.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84, разбавленная 1:1, 1:10 и 5:95.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или по ГОСТ 14261—77, разбавленная 1:1, 1:3, 1:20 и плотностью 1,105 г/см³.

Для приготовления раствора соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³ 560 см³ соляной кислоты разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или по ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1:4.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота хлорная квалификации «х. ч.» или «ч. д. а.».

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

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм³.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198—75.

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

Квасцы железоаммонийные по НТД, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³: 100 г железоаммонийных квасцов растворяют при нагревании в 150 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:10, раствор охлаждают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и разбавляют водой до метки.

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

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275—73, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Аммоний молибденовокислый 4-водный, по ГОСТ 3765—78, перекристаллизованный, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³: 50 г молибденовокислого аммония растворяют в 300 см³ воды при 40 °С, раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Раствор следует хранить в кварцевом или полиэтиленовом сосуде.

Для перекристаллизации молибденовокислого аммония 250 г реактива растворяют в 400 см³ воды при нагревании до 70—80 °С, раствор фильтруют через фильтр «белая лента», охлаждают до комнатной температуры, приливают при перемешивании 300 см³ этилового спирта, дают осадку отстояться в течение 1 ч и отфильтровывают его на фильтр «белая лента», помещенный в воронку Бюхнера, пользуясь водоструйным насосом. Осадок промывают 2—3 раза этиловым спиртом и высушивают на воздухе.

Гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456—79 или гидроксиламин сернокислый по ГОСТ 7298—79, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³.

Тиомочевина по ГОСТ 6344—73, раствор с массовой концентрацией 80 г/дм³.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165—78, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

Калий сернистокислый пиро, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300—87 или по ГОСТ 5962—67.

Восстановительная смесь: 150 см³ раствора сернокислой меди смешивают с 700 см³ раствора тиомочевины. После отстаивания в

течение 24 ч смесь фильтруют через плотный фильтр и осадок отбрасывают.

Магний хлористый 6-водный по ГОСТ 4209—77.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Бумага индикаторная «конго».

Магнезиальная смесь: 50 г хлористого магния и 100 г хлористого аммония растворяют в 500 см³ воды, прибавляют небольшой избыток аммиака и оставляют раствор на 12 ч, после чего отфильтровывают осадок на плотный фильтр. К фильтрату прибавляют соляную кислоту (1:1) до появления синей окраски индикаторной бумаги конго.

Реакционная смесь: 1,74 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 см³ воды при нагревании, прибавляют 21 см³ серной кислоты, охлаждают, доливают водой до 250 см³ и перемешивают; готовят перед применением.

Стандартный раствор фосфора: 0,4393 г однозамещенного фосфорнокислого калия, перекристаллизованного и высушенного до постоянной массы при 100—105 °С, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в 100 см³ воды, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,0001 г фосфора.

При необходимости устанавливают массовую концентрацию стандартного раствора фосфора: 50 см³ стандартного раствора помещают в стакан вместимостью 300 см³, прибавляют 5 см³ соляной кислоты и 20 см³ магнезиальной смеси. Прибавляют раствор аммиака до появления запаха, охлаждают до температуры не выше 10 °С, энергично перемешивают стеклянной палочкой, добавляют еще 10 см³ аммиака и оставляют на 12 ч.

Осадок отфильтровывают на плотный фильтр с небольшим количеством беззольной фильтро-бумажной массы и промывают 12—15 раз холодным раствором аммиака (1:100). Фильтр с осадком помещают в прокаленный и взвешенный платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 1000—1100 °С, после чего охлаждают и взвешивают. Одновременно проводят контрольный опыт на содержание фосфора в реактивах.

Массовую концентрацию стандартного раствора *(Т)*, выраженную в граммах фосфора на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0{,}2787}{V},$$

где m_1, m_2 — масса осадка пирофосфорнокислого магния соответственно в анализируемом образце и в растворе контрольного опыта, г;

0,2787 — коэффициент пересчета массы осадка пирофосфорнокислого магния на фосфор;

V — объем раствора, взятый для анализа, см³.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску стали или чугуна в зависимости от массовой доли фосфора (табл. 2) помещают в колбу или стакан вместимостью 100 см³ и растворяют при нагревании в 20—30 см³ горячей азотной кислоты (1:1).

Таблица 2

Массовая доля фосфора, %	Масса навески, г.
От 0,005 до 0,05 включ.	1,0
Св. 0,05 » 0,10 »	0,5
» 0,10 » 0,25 »	0,25

После полного растворения навески прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до выпадения бурого осадка диоксида марганца (2—4 см³) и кипятят 2—3 мин. Затем к раствору приливают по каплям раствор азотистокислого натрия до растворения осадка и полного просветления раствора и кипятят до удаления оксидов азота.

Раствор выпаривают досуха, прибавляют 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 15 см³ соляной кислоты и нагревают до растворения солей, прибавляют 20—30 см³ воды, охлаждают и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, раствор доливают до метки водой и перемешивают.

Если образуется осадок (графит, кремниевая кислота), его отделяют, отфильтровывая раствор на фильтр средней плотности с небольшим количеством фильтробумажной массы. Осадок на фильтре промывают 5—6 раз горячим раствором соляной кислоты (5:95) и 3—4 раза горячей водой.

Фильтр с осадком отбрасывают, если массовая доля кремния в пробе не превышает 1 %.

При массовой доле кремния выше 1 % фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 800—900 °С. Осадок смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 3—5 капель серной кислоты (1:4), 3—5 см³ фтористоводородной кислоты и осторожно выпаривают содержимое тигля досуха. Осадок в тигле сплавляют с 1—2 г углекислого натрия при 1000—1100 °С в течение 10—15 мин. Плав выщелачивают водой и отфильтровывают на фильтр средней плотности. Тигель обмывают водой и присоединяют фильтрат к основному раствору. Раствор выпаривают до объема 50—60 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Примечание. Операцию удаления кремния можно проводить, используя стеклоуглеродный тигель. Для этого навеску стали или чугуна помещают в стеклоуглеродный тигель и растворяют при нагревании в 20—30 см³ горячей азотной кислоты (1:1) и 5 см³ фтористоводородной кислоты. Раствор выпаривают до состояния влажных солей, после чего приливают 5 см³ азотной кислоты (1:1), 20 см³ воды и кипятят раствор до полного удаления оксидов азота, далее анализ продолжают, как указано выше.

Если массовая доля мышьяка в анализируемом образце более чем в два раза превышает массовую долю фосфора, то его удаляют в виде бромида. При массовой доле фосфора менее 0,01 % удаляют любое количество мышьяка. Для этого раствор после окисления фосфора выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Затем сухой остаток растворяют в 10 см³ соляной кислоты, прибавляют 10 см³ раствора бромистого аммония и выпаривают раствор досуха. Обработку соляной кислотой проводят три раза. К сухому остатку приливают 15 см³ соляной кислоты и нагревают до растворения солей, прибавляют 20—40 см³ воды.

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

2.3.2. Определение фосфора с применением в качестве восстановителя ионов двухвалентного железа в присутствии солянокислого или сернокислого гидроксиламина (при массовой доле фосфора от 0,05 до 0,25 %).

В две мерные колбы вместимостью по 100 см³ помещают аликвотные части полученного раствора, равные 100 см³, приливают 10 см³ воды (в случае навески пробы 0,25 г в колбы добавляют 1—2 см³ раствора железоаммонийных квасцов) и раствор аммиака до начала выпадения гидроксида железа, который затем растворяют, добавляя по каплям соляную кислоту плотностью 1,105 г/см³. Добавляют 10 см³ раствора гидроксиламина и оставляют на теплой плите до обесцвечивания раствора. 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.

Растворы охлаждают и приливают по 10 см³ раствора соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³. В одну из мерных колб приливают 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.

Оптическую плотность растворов измеряют через 10 мин на спектрофотометре при длине волны 680—900 нм или на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн 620—640 нм. В качестве раствора сравнения используют вторую аликвотную часть, к которой добавлены все указанные реактивы, за исключением раствора молибде-

новокислого аммония. Одновременно с выполнением анализа проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов. В аликвотную часть контрольного опыта прибавляют 5 см³ раствора железоаммонийных квасцов, воды до объема 25—30 см³ и нейтрализуют аммиаком, далее анализ продолжают как указано выше.

Из значения оптической плотности каждого анализируемого раствора вычитают значение оптической плотности контрольного опыта.

Массу фосфора находят по градуировочному графику или методом сравнения со стандартным образцом.

2.3.3. Определение фосфора с применением в качестве восстановителя тиомочевины (при массовой доле фосфора от 0,01 до 0,25 %).

В две мерные колбы вместимостью до 100 см³ помещают аликвотные части равные 10 см³ полученного по п. 2.3.1 испытуемого раствора, приливают 15 см³ воды и по каплям раствор аммиака (1:1) до начала выпадения гидроксида железа, который растворяют, прибавляя по каплям раствор соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³ и 2 см³ в избыток. К полученному раствору прибавляют 10 см³ восстановительной смеси, дают постоять 1—2 мин, прибавляют 10 см³ соляной кислоты плотностью 1,105 см³ и по каплям при непрерывном перемешивании в одну из колб прибавляют 8 см³ раствора молибденовокислого аммония. Раствор перемешивают в течение 1—2 мин, после чего разбавляют водой до метки и перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при λ=680—880 нм или на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн 620—640 нм. В качестве раствора сравнения используют вторую аликвотную часть анализируемой пробы, в которую прибавляют все реактивы за исключением раствора молибденовокислого аммония.

Одновременно с выполнением анализа проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов. В аликвотную часть контрольного опыта прибавляют 5 см³ раствора железоаммонийных квасцов, воды до объема 25—30 см³ и нейтрализуют аммиаком, далее анализ продолжают как указано выше.

Из значения оптической плотности каждого анализируемого раствора вычитают значение оптической плотности контрольного опыта.

Массу фосфора находят по градуировочному графику или методом сравнения со стандартным образцом.

2.3.4. Определение фосфора с применением в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты в присутствии антимонилтартрата калия (при массовой доле фосфора от 0,005 до 0,25 %).

В два стакана вместимостью 100 см³ помещают аликвотные ча-

сти равные 10 см³ полученного по п. 2.3.1 испытуемого раствора (при массовой доле фосфора 0,005—0,02 %) или 5 см³ (при массовой доле фосфора 0,02—0,25 %), прибавляют по 1—2 см³ хлорной кислоты (плотностью 1,5 г/см³) и выпаривают растворы до начала выделения ее паров.

Соли растворяют в 20 см³ воды при нагревании, добавляют 3 см³ раствора сульфита натрия и кипятят 2—3 мин. 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 10 мин на спектрофотометре при длине волны 880 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания 680—750 или 830—920 нм.

В качестве раствора сравнения используют вторую аликвотную часть, к которой добавлены все указанные выше реактивы, за исключением реакционной смеси.

Результаты анализа с учетом поправки контрольного опыта вычисляют по градуировочному графику или методом сравнения со стандартным образцом.

2.3.5. Построение градуировочного графика

В девять конических колб или стаканов помещают навески карбонильного железа, соответствующие массе навески анализируемой пробы. В восемь из них добавляют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 7,0 см³ стандартного раствора фосфора. Девятая колба служит для проведения контрольного опыта на содержание фосфора в реактивах.

В колбы приливают 20—30 см³ азотной кислоты (1:1) и нагревают до полного растворения навески, прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до выпадения бурого осадка диоксида марганца и кипятят 2—3 мин. Затем к раствору приливают по каплям раствор азотистокислого натрия до растворения осадка и полного просветления раствора и кипятят до удаления оксидов азота.

Раствор выпаривают досуха, прибавляют 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 15 см³ соляной кислоты и нагревают до растворения солей, прибавляют 20—30 см³ воды, охлаждают и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³. Раствор доливают до метки водой и перемешивают.

В случае определения фосфора с применением в качестве восстановителя ионов двухвалентного железа в присутствии солянокислого гидроксиламина или тиомочевины, отбирают аликвотную часть раствора, равную 10 см³, что соответствует 0,000005;

0,000010; 0,000020; 0,000030; 0,000040; 0,000050; 0,000060 и 0,000070 г фосфора.

В случае определения фосфора с аскорбиновой кислотой отбирают аликвотную часть раствора, равную 5 см^3, что соответствует: 0,0000025; 0,0000050; 0,0000100; 0,0000150; 0,0000200; 0,0000300 и 0,0000350 г фосфора.

Далее анализ проводят как указано в пп. 2.3.2, 2.3.3 или 2.3.4.

В качестве раствора сравнения используют аликвотную часть раствора контрольного опыта, в которую добавлены все реактивы за исключением раствора молибденовокислого аммония (если анализ проводят по пп. 2.3.2. или 2.3.3.), или раствора реакционной смеси, если по п. 2.3.4.

По найденным значениям оптической плотности с учетом поправки контрольного опыта и соответствующим им значениям массы фосфора строят градуировочный график. Допускается построение градуировочного графика в координатах: оптическая плотность — массовая доля фосфора.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю фосфора (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

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

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

2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли фосфора приведены в табл. 1.

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на осаждении окисленного до пятивалентного состояния фосфора в виде фосфорномолибденового комплекса желтого цвета, растворении осадка в растворе гидроксида натрия и титровании избытка гидроксида натрия азотной кислотой.

3.2. Реактивы и растворы

Платиновый тигель по ГОСТ 6563—75.

Стеклоуглеродный тигель № 4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84 и разбавленная 1:1, 1:10 и 1:100.

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

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275—73, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74 раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Аммоний роданистый, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Бария гидроксид, 8-водный по ГОСТ 4107—78.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180—76, перекристаллизованная и высушенная до постоянной массы при 110—120 °С.

Известь натронная.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300—87 или по ГОСТ 5962—67.

Молибденовая жидкость: 36 г молибденовокислого аммония растворяют в 30 см³ раствора аммиака и 50 см³ воды; 115 см³ раствора аммиака осторожно вливают в 575 см³ азотной кислоты (1:1) и добавляют 230 см³ воды. Полученные растворы охлаждают и смешивают, осторожно вливая первый раствор во второй при сильном взбалтывании, чтобы образующаяся белая муть растворилась. При этом нужно периодически охлаждать раствор, не допуская его нагревания. Затем раствор выдерживают в течение 48 ч; перед применением фильтруют.

Индикатор фенолфталеин по НТД, спиртовой раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³; 1 г фенолфталеина растворяют в 60 см³ этилового спирта и добавляют 40 см³ воды.

Вода нейтральная: к 1 дм³ дистиллированной воды, из которой предварительно удаляют углекислоту кипячением в течение 2—3 ч, приливают 5 см³ раствора фенолфталеина и такое количество стандартного раствора гидроксида натрия, чтобы вода приобрела устойчивую розовую окраску. Затем к раствору прибавляют по каплям стандартный раствор азотной кислоты до исчезновения окраски. 50 см³ нейтрализованной таким образом воды должны окраситься в розовый цвет от прибавления одной капли стандартного раствора гидроксида натрия.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, стандартный раствор: 35 г натрия гидроксида растворяют в 10 дм³ холодной воды, освобожденной от углекислоты предварительным кипячением в течение 2—3 ч. К раствору прибавляют 5 г гидроксида бария, перемешивают и выдерживают в течение 2—3 суток, пока образовавшийся

осадок углекислого 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 к верху концом.

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

Кислота азотная, стандартный раствор: 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 титрованого 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.

Устанавливают соотношение между стандартными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты: в коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают из бюретки 25 см³ раствора гидроксида натрия, прибавляют 25 см³ нейтральной воды и титруют стандартным раствором азотной кислоты до исчезновения розовой окраски.

Коэффициент (K), определяющий соотношение между объемами растворов гидроксида натрия и азотной кислоты, 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.

Массовую концентрацию раствора гидроксида натрия устанавливают по навеске щавелевой кислоты или по стандартному образцу, близкому по составу и массовой доле фосфора к анализируемой пробе.

Массовую концентрацию раствора гидроксида натрия (T_1), выраженную в граммах фосфора на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T_1=\frac{m}{V}\cdot 0{,}0214,$$

где m — навеска щавелевой кислоты, г;

V — объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование щавелевой кислоты, см³;

0,0214 — соотношение эквивалентных масс фосфора и щавелевой кислоты.

3.3. Проведение анализа

Навеску стали или чугуна в зависимости от массовой доли фосфора (см. табл. 3) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и растворяют при нагревании в 30—40 см³ азотной кислоты (1:1), накрыв колбу часовым стеклом. Сняв стекло, кипятят раствор до удаления оксидов азота.

Таблица 3

Массовая доля фосфора, %	Навеска стали или чугуна, г
От 0,02 до 0,08 включ.	2,0
Св. 0,08 » 0,25 »	1,0
» 0,25 » 1,0 »	0,5
» 1,0 » 2,5 »	0,2

Если образуется осадок (графит, кремниевая кислота) его 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 (1:100). Фильтр с осадком отбрасывают, если массовая доля кремния не превышает 1,5 %.

Если массовая доля кремния в анализируемом образце превышает 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 (1:10), при кипячении. Тигель обмывают водой, полученный раствор фильтруют и присоединяют к основному фильтрату. Раствор выпаривают до 50—60 см³.

Примечание. Операцию удаления кремния можно проводить, используя стеклоуглеродный тигель, как приведено в п. 2.3.1.

К кипящему раствору приливают 5 см³ раствора марганцовокислого калия и кипятят до выпадения бурого осадка диоксида марганца. Не прекращая нагревания, прибавляют по каплям раствор азотистокислого натрия до полного растворения осадка и получения прозрачного раствора. Раствор кипятят до удаления оксидов азота.

Если массовая доля мышьяка в анализируемой пробе более 10 % от массовой доли фосфора или, если массовая доля мышьяка неизвестна, последний удаляют отгонкой. Для этого раствор выпаривают досуха, к сухому остатку прибавляют 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают раствор досуха. Эту операцию выполняют три раза для разложения нитратов. Сухой остаток растворяют

при нагревании в 15 см³ соляной кислоты, приливают 10 см³ раствора бромистого аммония или бромистого калия и выпаривают до состояния влажных солей. Выпаривание раствора до состояния влажных солей повторяют, 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 проводят два раза. После этого прибавляют 10 см³ азотной кислоты, 10—15 см³ воды и нагревают до растворения солей.

Раствор охлаждают, приливают к нему раствор аммиака до начала выпадения осадка гидроксида железа, который растворяют несколькими каплями азотной кислоты, после чего прибавляют 5 см³ кислоты в избыток.

Раствор нагревают до 50—60 °С, прибавляют 50 см³ молибденовой жидкости и взбалтывают несколько минут до выпадения желтого осадка фосфорномолибденовокислого аммония. Осадку дают отстояться в теплом месте 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 5—7 раз азотной кислотой (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 роданистого аммония. Жидкость в пробирке должна остаться бесцветной.

Осадок на фильтре промывают раствором азотнокислого калия для удаления азотной кислоты. Для проверки полноты отмывания осадка 2—3 см³ фильтрата отбирают в пробирку, прибавляют две капли раствора фенолфталеина и одну каплю раствора гидроксида натрия. Если осадок отмыт, раствор в пробирке должен окраситься в розовый цвет.

Фильтрат отбрасывают. Фильтр с осадком помещают в колбу, в которой проводилось осаждение, приливают 25 см³ нейтральной воды, пять капель фенолфталеина, разрывают фильтр стеклянной палочкой на мелкие части и содержимое колбы взбалтывают. Приливают из бюретки стандартный раствор гидросида натрия до появления неисчезающей розовой окраски раствора и в избыток 3—5 см³, закрывают колбу резиновой пробкой и взбалтывают содержимое до полного растворения осадка. Пробку вынимают, ополаскивают ее и стенки колбы нейтральной водой и титруют избыток раствора гидроксида натрия стандартным раствором азотной кислоты до исчезновения розовой окраски.

Одновременно проводят контрольный опыт на содержание фосфора в реактивах. К фильтру с осадком контрольного опыта приливают 25 см³ нейтральной воды, 25 см³ стандартного раствора гидроксида натрия и после растворения осадка оттитровывают из-

быток гидроксида натрия стандартным раствором азотной кислоты, как описано выше.

3.4. Обработка результатов

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

$$X_2 = \frac{(V - V_1 K) \cdot T_1 \cdot 100}{m},$$

где

V — объем раствора гидроксида натрия, взятый с избытком для растворения осадка фосфорномолибденовокислого аммония, см³;

V_1 — объем раствора азотной кислоты, израсходованный на титрование избытка гидроксида натрия с учетом объема, израсходованного на титрование раствора контрольного опыта, см³;

T_1 — массовая концентрация раствора гидроксида натрия, выраженная в граммах фосфора;

K — коэффициент соотношения между стандартными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты;

m — масса навески пробы, г.

3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли фосфора приведены в табл. 1.

4. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в смеси азотной и соляной кислот, выделении фосфора в виде фосфорномолибденовокислого аммония, растворении осадка в аммиаке, выделении молибденовокислого свинца, взвешивании прокаленного осадка и пересчете на массовую долю фосфора.

4.2. Реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:1 и 2:3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1, 1:2, 5:95 и 2:98.

Кислота хлорная плотностью 1,54 г/см³.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Аммоний роданистый, раствор 50 г/дм³.

Железо хлорное по ГОСТ 4147—74, раствор 100 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:2 и 5:95.

Кислота бромистоводородная, плотностью 1,49 г/см³.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор 40 г/дм³.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор 300 г/дм³.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77, раствор 30 г/дм³.

Гидроксиламин сернокислый по ГОСТ 7298—79, или гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456—79, раствор 100 г/дм³.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, раствор: 300 г тонкорастертого молибденовокислого аммония растворяют в 2 дм³ воды и, перемешивая, вливают тонкой струей в 2 дм³ раствора азотной кислоты (1:1). Прибавляют 1 г фосфорнокислого аммония, перемешивают и спустя 24 ч отфильтровывают осадок.

Раствор для промывания: 20 см³ раствора азотной кислоты вливают в 980 см³ воды, добавляют 50 г азотнокислого аммония, перемешивают и отфильтровывают.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78, раствор 250 г/дм³.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027—67, раствор 40 г/дм³.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Аммоний фосфорнокислый

Сероводород из аппарата Киппа.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. В зависимости от массовой доли фосфора берут навеску в количестве, указанном в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля фосфора, %	Навески стали, г
Св. 0,01 до 0,03 включ.	4
» 0,03 » 0,08 »	3
» 0,08 » 0,25 »	2
» 0,25 » 0,40 »	1
» 0,40	0,5

4.3.1.1. Анализ чугуна с массовой долей фосфора, превышающей указанную в табл. 4, проводят на части раствора с меньшей навеской.

4.3.2. *Чугун и сталь с массовой долей титана, циркония, вольфрама, мышьяка и молибдена не более 0,1* %

Навеску стали или чугуна растворяют, слегка нагревая в 15 см³ раствора азотной кислоты (1:1) и 30 см³ соляной кислоты в стакане вместимостью 400 см³. После растворения пробы раствор выпаривают досуха.

После охлаждения остаток растворяют в 15 см³ соляной кислоты, выпаривают досуха и высушивают при температуре 130—135°С для удаления соляной кислоты и переведения кремниевой кислоты в нерастворимое состояние. Если во время растворения не разложились карбиды и проба содержит свыше 0,5 % кремния, добавляют 10—15 см³ хлорной кислоты, накрывают стеклом и выпаривают до густых паров. К остатку добавляют 20 см³ соляной кислоты, 80 см³ горячей воды и нагревают до растворения солей.

Содержимое стакана отфильтровывают через фильтр с бумажной массой, осадок промывают 4—5 раз горячим раствором соля-

ной кислоты (5:95), а затем 3—4 раза горячей водой. Фильтр с осадком отбрасывают . К фильтрату добавляют 20 см³ азотной кислоты и упаривают до минимального объема, избегая при этом выделения солей.

Выпаривание с азотной кислотой повторяют еще раз. Затем добавляют 15 см³ азотной кислоты, 80 см³ горячей воды и оставляют для дальнейшего хода анализа.

4.3.3. *Чугун и сталь с массовой долей титана, ниобия и циркония свыше 0,1 %*

Навеску стали или чугуна растворяют и приготовляют раствор, как указано в п. 4.3.2. Осадок отфильтровывают, высушивают, озоляют и прокаливают в платиновом тигле при температуре 500—550 °С. В тигель доливают 2—3 см³ раствора азотной кислоты (1:1), 5—10 см³ раствора фтористоводородной кислоты, осторожно выпаривают досуха и слегка прокаливают. Осадок в тигле сплавляют с 2—3 г углекислого натрия и выщелачивают плав 80 см³ горячей воды в стакане вместимостью 100—150 см³. Из стакана вынимают тигель и ополаскивают водой, раствор нагревают при температуре 70—80 °С в течение 15 мин, затем отфильтровывают осадок через фильтр с бумажной массой и промывают несколько раз горячей водой. Фильтр отбрасывают, а фильтрат присоединяют к основному раствору, добавляют 20 см³ азотной кислоты и упаривают до минимального объема, избегая при этом выделения солей. Выпаривание с азотной кислотой повторяют еще раз. Затем доливают 15 см³ азотной кислоты, 80 см³ горячей воды и оставляют для дальнейшего хода анализа.

4.3.4. *Чугун и сталь, содержащие вольфрам*

Навеску стали или чугуна растворяют и приготовляют раствор, как указано в п. 4.3.2 до момента перевода кремниевой кислоты в нерастворимое состояние.

К сухому остатку доливают 20 см³ соляной кислоты, 80 см³ горячей воды и нагревают до растворения солей. Содержимое тигля отфильтровывают через фильтр с бумажной массой, осадок промывают 4—5 раз горячим раствором соляной кислоты (5:95), а затем еще 3—4 раза горячей водой. К раствору доливают 20 см³ азотной кислоты и упаривают до минимального объема, избегая при этом выделения солей.

Операцию повторяют еще раз, затем доливают 15 см³ азотной кислоты, 80 см³ горячей воды, нагревают до растворения солей и оставляют. При выделении осадка вольфрамовой кислоты его отфильтровывают и промывают указанным выше способом. Соединяют осадки, сжигают их в платиновом тигле, прокаливают и удаляют кремнезем, как указано в п. 4.3.3. Осадок в тигле сплавляют с 3—5 г углекислого натрия, плав выщелачивают 80 см³ горячей воды в стакане вместимостью 250 см³. Прозрачный раствор подкисляют азотной кислотой до появления желтой мути, добавляют

2 см³ раствора хлорного железа и 10—15 см³ аммиака. Содержимое стакана нагревают до кипения, отфильтровывают осадок гидроокиси железа и фосфорнокислого железа и промывают 2—3 раза горячим раствором аммиака (5:95).

Осадок на фильтре растворяют в 10—15 см³ горячего раствора азотной кислоты (2:3). Фильтр промывают несколько раз горячей водой, полученный раствор присоединяют к основному фильтрату и оставляют для дальнейшего хода анализа.

4.3.5. *Чугун и сталь с массовой долей мышьяка свыше 0,05 %*

Навеску стали или чугуна растворяют, слегка нагревая в 15 см³ раствора азотной кислоты (1:1) и 30 см³ соляной кислоты в стакане вместимостью 400 см³. После растворения пробы раствор упаривают досуха, охлаждают, осадок смачивают 15 см³ соляной кислоты, затем снова упаривают досуха и высушивают при температуре 130—135 °С для переведения кремниевой кислоты в нерастворимое состояние. После охлаждения в стакан приливают 50 см³ раствора соляной кислоты (1:2) и нагревают до растворения солей. В раствор добавляют 30—40 см³ бромистоводородной кислоты и выпаривают досуха. Выпаривание с бромистоводородной кислотой повторяют, добавив предварительно 30—40 см³ соляной кислоты. Раствор выпаривают до появления солей, добавляют 10 см³ соляной кислоты и разбавляют 50 см³ горячей воды, нагревают до растворения солей и отфильтровывают. Осадок кремнезема и графита промывают на фильтре раствором соляной кислоты (2:98), к фильтрату прибавляют 20 см³ азотной кислоты и упаривают до минимального объема, избегая при этом выделения солей.

Повторяют упаривание с азотной кислотой, затем прибавляют 15 см³ этой же кислоты, 80 см³ горячей воды и оставляют раствор для дальнейшего хода анализа.

4.3.6. *Чугун и сталь с массовой долей молибдена свыше 1 %*

Навеску стали или чугуна растворяют и затем поступают как указано в п. 4.3.2 до удаления кремнезема. При необходимости раствор выпаривают до объема примерно 200 см³, нейтрализуют аммиаком до появления в растворе удерживающейся мути и добавляют еще избыток 10 см³.

Через нагретый раствор в течение 30 мин пропускают сероводород. Полученный тиомолибдат аммония разлагают, подкисляя небольшим избытком раствора соляной кислоты (1:1). Отстаивают и отфильтровывают выделенный сульфид молибдена, затем промывают раствором соляной кислоты (2:98) до прекращения выделения сероводорода. Фильтр отбрасывают, а фильтрат упаривают до минимального объема, избегая при этом выделения солей. Затем прибавляют 20 см³ азотной кислоты и повторяют упаривание. Эту операцию проводят два раза. Затем к остатку добавляют 15 см³ азотной кислоты, 80 см³ горячей воды и оставляют для дальнейшего хода анализа.

4.3.7. *Окисление фосфора до фосфорной кислоты и осаждение осадка фосфорномолибденовокислого аммония*

К раствору, полученному одним из способов, описанных в п. 4.3.2, помещенному в коническую колбу вместимостью 300 см³ и нагретому почти до температуры кипения, прибавляют раствор перманганата калия в количестве, необходимом для получения интенсивной розовой окраски (не менее 5 см³). Содержимое колбы кипятят до выделения коричневой гидратированной окиси марганца, и, не прекращая нагревания, прибавляют по каплям раствор нитрита натрия до растворения осадка и получения прозрачного раствора.

Раствор выпаривают до объема около 40 см³, охлаждают, доливают осторожно аммиак до выпадения неисчезающего осадка гидроокиси железа, осадок растворяют, прибавляя несколько капель азотной кислоты, затем доливают избыток 5 см³ этой же кислоты, 15 г азотнокислого аммония и перемешивают содержимое колбы до растворения реактива. В случае присутствия в пробе ванадия, раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 15 см³ раствора сернокислого или солянокислого гидроксиламина для восстановления пятивалентного ванадия до четырехвалентного и, перемешивая, нагревают до температуры 50—60 °С и выдерживают в течение 1 мин.

Затем прибавляют еще 5 см³ этого реактива и, не охлаждая раствора, доливают 50 см³ раствора молибденовокислого аммония, встряхивая в течение 2—3 мин в колбе, закрытой резиновой пробкой. Раствор оставляют стоять на водяной бане при температуре 30—35 °С в течение 2—3 ч. Раствор проб, не содержащих ванадия, нагревают до температуры 50—60 °С и осаждают фосфор, как указано выше. Содержимое колбы охлаждают, осадок отфильтровывают через фильтр средней плотности и промывают на фильтре 6—7 раз раствором для промывания, проверяя на отсутствие иона железа (капельная проба с роданистым аммонием), затем промывают несколько раз раствором нитрата калия.

4.3.8. *Растворение осадка фосфорномолибденовокислого аммония и осаждение раствора молибдена в виде молибденовокислого свинца*

Отфильтрованный и промытый осадок фосфорномолибденовокислого аммония растворяют на фильтре в 15 см³ горячего раствора аммиака (1:2), добавляя его порциями по 3—4 см³. Фильтрат собирают в стакан вместимостью 400 см³. Фильтр промывают 2—3 раза порциями по 5 см³ горячей воды. Фильтрат нагревают до начала кипения. Одновременно в другом стакане вместимостью 250 см³ нагревают 50 см³ раствора уксуснокислого аммония, к которому прибавлено 10 г хлористого аммония. С момента начала кипения к раствору, содержащему фосфоромолибдат, прибавляют 5—7 см³ соляной кислоты, 10 см³ раствора уксуснокислого свинца

и переливают в кипящий раствор уксуснокислого аммония, ополаскивая стакан 2—3 раза горячей водой, вливая воду после промывания в стакан с уксуснокислым аммонием.

Выпавший осадок молибденовокислого свинца выдерживают в теплом месте в течение 20—30 мин, после чего отфильтровывают через малый беззольный фильтр с бумажной массой и промывают водой до отрицательной реакции на ион свинца (контроль бумажкой, насыщенной йодистым калием).

Промытый осадок вместе с фильтром помещают во взвещенный фарфоровый тигель, осторожно высушивают, затем тигель помещают в электрический муфель и прокаливают осадок при температуре не выше 650 °С в течение 25—30 мин до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивают.

4.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0{,}00704 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса осадка молибденовокислого свинца в пробе, г;

m_2 — масса осадка молибденовокислого свинца в контрольной пробе, г;

0,00704 — коэффициент пересчета массы фосфора, соответствующей 1 г молибденовокислого свинца;

m — масса навески, г.

4.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли фосфора приведены в табл. 1.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством черной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

Д. К. Нестеров, канд. техн. наук; **С. И. Рудюк,** канд. техн. наук; **С. В. Спирина,** канд. хим. наук (руководитель темы); **В. Ф. Коваленко,** канд. техн. наук; **Н. Н. Гриценко,** канд. хим. наук; **Е. В. Подпружникова; Л. И. Березовая**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25.08.88 № 3018

3. Стандарт соответствует СТ СЭВ 485—75 в части гравиметрического метода анализа стали углеродистой и чугуна нелегированного

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 22536.3—77**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 83—79	2.2, 3.2, 4.2	ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 1027—67	4.2	ГОСТ 5456—79	2.2
ГОСТ 3117—78	4.2	ГОСТ 5962—67	2.2, 3.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 3.2, 4.2	ГОСТ 6344—73	2.2
ГОСТ 3760—79	2.2, 3.2, 4.2	ГОСТ 6563—75	2.2, 3.2
ГОСТ 3765—78	2.2, 3.2, 4.2	ГОСТ 7298—79	2.2, 4.2
ГОСТ 3773—72	2.2, 4.2	ГОСТ 10484—78	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 4107—78	3.2, 4.2	ГОСТ 11125—84	2.2, 3.2
ГОСТ 4147—74	4.2	ГОСТ 13610—79	2.2
ГОСТ 4160—74	3.2	ГОСТ 14261—77	2.2
ГОСТ 4165—78	2.2	ГОСТ 14262—78	2.2
ГОСТ 4197—74	2.2, 3.2, 4.2	ГОСТ 18300—87	2.2, 3.2
ГОСТ 4198—75	2.2	ГОСТ 19275—73	2.2, 3.2
ГОСТ 4204—77	2.2	ГОСТ 20490—75	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 4209—77	2.2	ГОСТ 22180—76	3.2
ГОСТ 4217—77	3.2, 4.2	ГОСТ 22536.0—87	1.1
ГОСТ 4328—77	3.2		

gost.e-ecolog.ru