УДК 669.15'26—198:546.18.06:006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ГОСТ 21600.4—83

(СТ СЭВ 3611—82)

ФЕРРОХРОМ

Метод определения фосфора

Ferrochrome. Method for the determination of phosphorus

Взамен ГОСТ 21600.4—76

ОКП 08 4000

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 28 апреля 4983 г. № 2122 срок действия установлен

с 01.07.84
до 01.07.89

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

325-95
31

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения в феррохроме фосфора (при массовой доле фосфора от 0,005 до 0,06%).

Метод основан на растворении феррохрома в кислотах, отгонке хрома в виде хлористого хромила, образовании фосфорно-молибденовой гетерополикислоты, восстановлении ее в солянокислой среде ионами двухвалентного железа в присутствии солянокислого гидроксиламина или хлорно-сернокислой среде аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмяновиннокислого калия до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет.

Фосфор отделяют аммиаком с суммой гидроокисей металлов.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 3611—82.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

1.2. Лабораторная проба — по ГОСТ 24991—81 и ГОСТ 23176—78 с дополнениями, указанными в табл. 1.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

Таблица 1

Группа феррохрома по ГОСТ 4757—79	Приготовление пробы
Низкоуглеродистый, среднеуглеродистый и азотированный с массовой долей азота менее 4%	Стружка, толщиной 0,1—0,2 мм размельченная в агатовой ступке до крупности частиц, проходящих через сито с сеткой № 1,6 по ГОСТ 6613—73
Углеродистый и азотированный с массовой долей азота 4% и более	Тонкий порошок с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 008 по ГОСТ 6613—73

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1 : 3, 1 : 20 и 1 : 50.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1 : 1.

Кислота соляная плотностью 1,105 г/см^3 : 560 см^3 соляной кислоты разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 1 дм^3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота хлорная плотностью 1,53 или 1,67 г/см^3.

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

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

Квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205—77, раствор: 100 г железоаммонийных квасцов помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 200 см^3 раствора серной кислоты (1 : 20), доливают до метки этим же раствором серной кислоты и перемешивают.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—79, 20%-ный раствор.

Калий сурьмяновиннокислый, 0,15%-ный раствор.

При отсутствии реактива его можно приготовить следующим образом: 28,2 г кислого виннокислого калия растворяют при кипячении в 600 см^3 воды. Добавляют небольшими порциями 14,6 г окиси сурьмы (Sb_2O_3). В случае получения непрозрачного раствора, его отфильтровывают. Раствор охлаждают до температуры 0—5°С и выдерживают при этой температуре в течение 2—3 мин. Затем полученные кристаллы отфильтровывают через плотный стеклянный фильтр и высушивают при температуре 100°С.

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

Кислота аскорбиновая, свежеприготовленный 2%-ный раствор.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962—67.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78 и 5%-ный раствор.

В случае необходимости молибденовокислый аммоний перекристаллизовывают: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см³ воды при нагревании до температуры 80°С. Раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают до комнатной температуры, приливают 300 см³ спирта, перемешивают и через 1 ч осадок под вакуумом отфильтровывают на фильтр средней плотности, помещенный в воронку Бюхнера. Осадок промывают 2—3 раза этиловым спиртом и высушивают на воздухе.

Калий фосфорнокислый, однозамещенный по ГОСТ 4198—75.

Стандартные растворы фосфора.

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

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

Раствор Б: 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация фосфора в растворе Б равна 0,00001 г/см³.

Раствор готовят перед применением.

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

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску феррохрома массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 5 см³ азотной кислоты, 40 см³ свежеприготовленной серной кислоты (1 : 3) и растворяют при умеренном нагревании в течение 10—15 мин. Не обращая внимания на неполное растворение навески, приливают 60 см³ хлорной кислоты и выпаривают до выделения обильных паров хлорной кислоты и образования кристаллов хромового ангидрида.

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

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

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

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, озоляют, прокаливают при температуре 600—700°С. Охладив тигель, остаток смачивают 2—3 каплями воды, прибавляют 2—3 капли серной кислоты, 3—5 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Остаток прокаливают при температуре 600—700°С, охлаждают, прибавляют 1 г углекислого натрия и сплавляют при температуре 950°С. Полученный плав выщелачивают в стакане вместимостью 150 см³ в 50 см³ горячей серной кислоты (1 : 50) и присоединяют к основному раствору.

К объединенному раствору объемом 150—200 см³ прибавляют 5 см³ раствора железоаммонийных квасцов и осторожно нейтрализуют аммиаком до полного выпадения в осадок гидроокисей металлов и добавляют 5 см³ аммиака. Осадок гидроокисей, содержащий фосфор, отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают осадок на фильтре 8—10 раз горячим раствором аммиака.

Осадок смывают в стакан, в котором проводилось осаждение, и растворяют в 30 см³ горячей соляной кислоты (1 : 1), фильтр промывают 3—4 раза тем же раствором соляной кислоты, 6—8 раз водой и собирают фильтрат в тот же стакан. Раствор выпаривают до объема около 60 см³, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой, перемешивают и фильтруют в сухой стакан вместимостью 100 см³ через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

3.2. При применении в качестве восстановителя раствора соли двухвалентного железа в присутствии солянокислого гидроксиламина в два стакана или в две колбы вместимостью по 100 см³ помещают по 25 см³ фильтрата. При непрерывном перемешивании прибавляют аммиак до образования небольшого устойчивого осадка гидроокиси железа, который растворяют, добавляя осторожно по каплям при перемешивании, раствор соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³, не допуская его избытка.

К прозрачным растворам прибавляют по 10 см³ раствора солянокислого гидроксиламина и нагревают (не доводя до кипения) до исчезновения желтой окраски растворов. Если растворы сохраняют желтоватую окраску, то добавляют по 2—3 капли раствора аммиака. При появлении мути добавляют по 2—3 капли раствора соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³. Обесцвеченные растворы охлаждают и переливают в мерные колбы вместимостью по 100 см³.

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

Раствор второй мерной колбы служит раствором сравнения. К нему добавляют все реактивы за исключением раствора молибденовокислого аммония.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре при длине волны от 650 до 900 нм. Одновременно проводят контрольный опыт.

Массовую долю фосфора находят по градуировочному графику или методом сравнения по стандартным образцам феррохрома, близким по составу к анализируемому феррохрому и проведенным через все стадии анализа.

3.2.1. *Построение градуировочного графика*

В шесть из семи мерных колб, вместимостью по 100 см³ каждая, помещают 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 6,0 и 8,0 см³ стандартного раствора Б. В седьмую колбу стандартный раствор не наливают.

В каждую колбу приливают по 25 см³ воды, по 4 см³ раствора железоаммонийных квасцов, растворы нейтрализуют аммиаком до выпадения гидроокиси металлов и далее анализ ведут как указано в п. 3.2.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора фосфора.

3.3. При применении в качестве восстановителя раствора аскорбиновой кислоты в присутствии калия сурьмяновиннокислого в стакан вместимостью 100 см³ отбирают аликвотную часть фильтрата согласно табл. 2, приливают 1 см³ хлорной кислоты и нагревают до выделения паров хлорной кислоты.

Таблица 2

Массовая доля фосфора, %	Объем аликвотной части фильтрата, см³
От 0,005 до 0,01 включ.	25
Св. 0,01 » 0,02 »	20
» 0,02 » 0,06 »	10

Соли растворяют в 20 см³ воды, приливают 5 см³ раствора пиросернистокислого натрия и кипятят в течение 2—3 мин. Раствор охлаждают, приливают 5 см³ реактивной смеси, 10 см³ раствора аскорбиновой кислоты и 1 см³ раствора сурьмяновиннокислого калия. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Через 10 мин измеряют оп-

тическую плотность раствора при длине волны от 670 до 750 нм или от 800 до 900 нм, обеспечивающей наибольшую чувствительность определения фосфора. Раствором сравнения служит вода. Одновременно проводят контрольный опыт.

Массовую долю фосфора находят по градуировочному графику или методом сравнения по стандартным образцам феррохрома, близким по составу к анализируемому феррохрому и проведенным через все стадии анализа.

3.3.1. *Построение градуировочного графика*

В шесть из семи стаканов вместимостью по 100 см³ отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 6,0 см³ стандартного раствора Б. В седьмой стакан стандартный раствор не наливают. В каждый стакан прибавляют по 1 см³ хлорной кислоты, выпаривают растворы до паров хлорной кислоты и далее поступают как указано в п. 3.3.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора фосфора.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100, \qquad (1)$$

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

m_2 — масса фосфора в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г;

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

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

$$X_1 = \frac{c\,(D - D_2)}{D_1 - D_2}, \qquad (2)$$

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

D — оптическая плотность анализируемого раствора феррохрома;

D_1 — оптическая плотность раствора стандартного образца;

D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта.

4.3. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля фосфора, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,005 до 0,01 включ.	0,002
Св. 0,01 » 0,02 »	0,003
» 0,02 » 0,03 »	0,004
» 0,03 » 0,06 »	0,006

Изменение № 1 ГОСТ 21600.4—83 Феррохром. Метод определения фосфора

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.09.88 № 3198

Дата введения 01.07.89

Под наименованием стандарта заменить код: ОКП 08 4000 на ОКСТУ 0809.

Пункт 1.1. Заменить ссылку: ГОСТ 13020.0—75 на ГОСТ 27349—87.

Пункт 1.2. Заменить ссылку: ГОСТ 6613—73 на ГОСТ 6613—86; исключить ссылку: ГОСТ 23176—78.

Раздел 2. Заменить слова: «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³»; «20 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³»; «0,15 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 1,5 г/дм³»; «10 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³»; «2 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³»; «5 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³; исключить ссылку: ГОСТ 10575—76.

Пункт 4.3 изложить в новой редакции: «4.3. Нормы точности и нормативы контроля точности массовой доли фосфора приведены в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля фосфора, %	Δ, %	Допускаемые расхождения, %			σ, %
		$d_к$	d_2	d_3	
От 0,005 до 0,01 включ.	0,002	0,003	0,002	0,003	0,001
Св. 0,01 » 0,02 »	0,003	0,004	0,003	0,004	0,002
» 0,02 » 0,05 »	0,005	0,006	0,005	0,006	0,003
» 0,05 » 0,06 »	0,007	0,009	0,007	0,009	0,005

(ИУС № 1 1989 г.)