

ФОРРОСИЛИЦИЙ
Метод определения фосфора

Ferrosilicon. Method for the determination of phosphorus

ГОСТ
13230.4—81
(СТ СЭВ 2195—80)

Взамен
ГОСТ 13230.4—67

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 июня 1981 г. № 3028 срок действия установлен

с 01.01 1983 г.
до 01.01 1988 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения массовой доли фосфора в ферросилиции (при массовой доле фосфора от 0,01 до 0,20%).

Метод основан на реакции образования желтой фосфорномолибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее в солянокислой среде ионами двухвалентного железа в присутствии солянокислого гидроксиламина или тиомочевины до комплексного соединения окрашенного в синий цвет. Интенсивность синей окраски раствора пропорциональна массе фосфора.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2195—80.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

1.2. Отбор проб проводят по ГОСТ 20016—74 со следующим дополнением: лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613—73.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.
 Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

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

Кислота хлорная, плотностью 1,67 или 1,51 г/см³.

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

Кислота соляная, плотностью 1,105 г/см³: 560 см³ концентрированной соляной кислоты разбавляют водой до 1 дм³.

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

Квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205—77, 10%-ный сернокислый раствор: 100 г квасцов растворяют в 1 дм³ раствора серной кислоты, разбавленной 1:20.

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

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—78, 1%-ный раствор.

Спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ 5962—67.

Тиомочевина по ГОСТ 6344—73, 8%-ный раствор.

Восстановительная смесь: 150 см³ раствора сернокислой меди смешивают с 700 см³ раствора тиомочевины. После отстаивания в течение 24 ч смесь фильтруют и осадок отбрасывают.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, перекристаллизованный: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см³ воды при нагревании до 80°C. Раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают, приливают 300 см³ этилового спирта, перемешивают и через 1 ч осадок фильтруют под вакуумом на фильтр средней плотности, помещенный в воронку Бюхнера. Осадок промывают 2—3 раза спиртом и высушивают на воздухе. Из полученной соли готовят 5%-ный водный раствор.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198—75, перекристаллизованный: 100 г однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в 150 см³ горячей воды при нагревании, после чего выливают раствор тонкой струей в фарфоровую чашку, энергично перемешивают стеклянной палочкой. Когда раствор охлаждается до комнатной температуры, чашку с кристаллами охлаждают в холодной проточной воде или холодильнике, изредка перемешивая содержимое чашки. После охлаждения кристаллы отфильтровывают под вакуумом на воронке с пористой стеклянной пластинкой и промывают ледяной водой дважды по 5 см³. Осадок переносят в стакан и растворяют в 80 см³ горячей воды при нагревании, после чего проводят перекристаллизацию еще раз, как указано выше. Кристаллы фосфорнокислого однозамещенного калия высушивают при (110±5)°C в фарфоровой чашке до постоянной массы.

Калий фосфорнокислый однозамещенный, стандартные растворы.

Раствор А: 0,4393 г однозамещенного фосфорнокислого калия, дважды перекристаллизованного и высшенного при 110°C, поме-

щают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в 100 см³ воды, доливают водой до метки и перемешивают.

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

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

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

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску ферросилиция массой 0,5 г помещают в платиновую чашку, прибавляют 15 см³ азотной кислоты и осторожно, по каплям, 10—15 см³ фтористоводородной кислоты.

Затем содержимое чашки нагревают и раствор выпаривают до 5—7 см³. Добавляют 15 см³ хлорной кислоты и выпаривают до начала выделения обильных паров хлорной кислоты, которым дают выделяться около 10—15 мин. После охлаждения соли растворяют при нагревании в 50 см³ воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают, доливают до метки водой, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан вместимостью 100 см³, отбрасывая первые порции фильтрата.

Далее определение проводят по одному из методов, указанных в пп. 3.1.1; 3.1.2.

3.1.1. Метод определения фосфора с применением соли двухвалентного железа в присутствии гидроксиламина

В две конические колбы вместимостью по 100 см³ каждая помещают по 20 см³ анализируемого раствора (при массовой доле фосфора до 0,07%) и по 10 см³ (при массовой доле фосфора выше 0,07%). Непрерывно перемешивая растворы, прибавляют аммиак до образования небольшого устойчивого осадка гидроокиси железа, который растворяют, добавляя осторожно, по каплям, при перемешивании соляную кислоту плотностью 1,105 г/см³, не допуская ее избытка.

К прозрачному раствору прибавляют по 10 см³ раствора солянокислого гидроксиламина и нагревают, не доводя до кипения, до исчезновения желтой окраски раствора. Если раствор сохраняет желтоватую окраску, то добавляют 2—3 капли раствора аммиака. При появлении муты добавляют 2—3 капли соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³.

Бесцветные растворы быстро охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³ каждая, прибавляют по 10 см³ соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³, а затем в одну из колб, по каплям, при непрерывном перемешивании, прибавляют 8 см³ раствора молибденовокислого аммония.

После перемешивания в течение 1—2 мин раствор доливают водой до метки и снова перемешивают.

Раствор в колбе без добавления молибденовокислого аммония служит раствором сравнения. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре при длине волн 830 или 650 нм.

3.1.2. Метод определения фосфора с применением тиомочевины

В две мерные колбы вместимостью по 100 см³ помещают по 20 см³ анализируемого раствора (при массовой доле фосфора до 0,07 %) и по 10 см³ (при массовой доле фосфора выше 0,07 %). При непрерывном перемешивании прибавляют аммиак до образования неисчезающей муты, которую осторожно растворяют, прибавляя по каплям соляную кислоту плотностью 1,105 г/см³, и приливают по 2 см³ ее в избыток. К полученным растворам прибавляют по 10 см³ восстановительной смеси, по 10 см³ соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³ и в одну из колб 8 см³ раствора молибденовокислого аммония, после чего разбавляют оба раствора водой до метки и перемешивают. Раствор второй мерной колбы, в который не прибавлен раствор молибденовокислого аммония, служит раствором сравнения. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при длине волн 650 или 850 нм.

3.2. Массовую долю фосфора находят по градуировочному графику или методом сравнения по стандартным образцам ферросилиция, близким по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа.

3.3. Построение градуировочного графика

В шесть конических колб из семи вместимостью по 100 см³ помещают 1, 2, 4, 6, 8, 10 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001, 0,00002, 0,00004, 0,00006, 0,00008, 0,00010 г фосфора.

В каждую колбу приливают по 25 см³ воды, по 4 см³ раствора железоаммонийных квасцов, нейтрализуют раствор аммиаком до выпадения гидроокиси железа и далее анализ проводят как указано в пп. 3.1.1; 3.1.2.

Седьмая колба, в которую помещены все реагенты, за исключением стандартного раствора фосфора, служит как для проведения контрольного опыта на содержание фосфора в реагентах, так и раствором сравнения.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

где *m* — масса фосфора, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса навески пробы, соответствующая аликовотной части раствора, г.

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

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

где C — массовая доля фосфора в стандартном образце, %;
 D — оптическая плотность раствора анализируемой пробы;
 D_1 — оптическая плотность раствора стандартного образца;
 D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов.

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

Массовая доля фосфора, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,01 до 0,02	0,004
Св. 0,02 . 0,03	0,005
• 0,03 . 0,05	0,006
• 0,05 . 0,10	0,01
• 0,10 . 0,20	0,015

Изменение № 1 ГОСТ 13230.4—81 Ферросилиций. Метод определения фосфора
Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета
СССР по стандартам от 19.02.87 № 279

Дата введения 01.01.88

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0809.

Пункт 1.2. Заменить ссылку: ГОСТ 20016—74 на ГОСТ 24991—81.

Раздел 2. Заменить слова: «10 %-ный сернокислый раствор» на «сернокислый раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³», «20 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³», «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³», «8 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 8 г/дм³».

(Продолжение см. с. 48)

(Продолжение изменения к ГОСТ 13230.4—81)

цией 80 г/дм³, «5 %-ный водный раствор» на «водный раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³»;

двенадцатый абзац изложить в новой редакции: «Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300—72».

Пункт 3.1 после слов «платиновую чашку» дополнить словами: «или чашку из стеклоуглерода».

Пункт 4.3 изложить в новой редакции (кроме таблицы): «4.3. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в таблице».

(ИУС № 5 1987 г.)