МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ

СПЛАВЫ МЕДНО-ФОСФОРИСТЫЕ

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Издание официальное

БЗ 2—98

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

УДК 669.35'779:546.18.06:006.354 Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СПЛАВЫ МЕДНО-ФОСФОРИСТЫЕ

Методы определения содержания фосфора

ГОСТ 6674.1—74

Alloy copper-phosphorus.
Methods for the determination
of phosphorus content

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.76

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрический и фотометрический методы определения фосфора (при массовой доле фосфора от 5 до 14 %).

Гравиметрический метод основан на измерении массы осадка пирофосфата магния, полученного осаждением в виде фосфата магния и последующим прокаливанием полученного осадка до постоянной массы.

Фотометрический метод основан на измерении при длине волны 597 нм оптической плотности образованного в присутствии тиомочевины фосфорномолибденового комплекса (молибденовой сини).

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 при двух параллельных измерениях.

1.2. Отбор проб и подготовку их к анализу проводят по ГОСТ 4515.

1.3. Требования безопасности — по ГОСТ 12.0.004, ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.4.021.

1.4. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать абсолютные допускаемые расхождения d, указанные в соответствующих стандартах на методы анализа медно-фосфористых сплавов.

1.5. Расхождения двух результатов анализа одной и той же пробы, полученные в разное время, разными исполнителями одним и тем же методом, не должны отличаться более чем на 2 d.

Расхождения двух результатов анализа одной и той же пробы, полученные в разное время разными исполнителями по разным методам, не должны превышать $1{,}4\cdot\sqrt{d_1^2+d_2^2}$, где d_1 и d_2 — абсолютные допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений (доверительная вероятность P=0,95), регламентируемые соответствующими методами анализа.

1.6. Контроль правильности результатов анализа проводят по стандартным образцам, соответствующим требованиям ГОСТ 8.315 или методам добавок одновременно с анализом проб при использовании новой партии реактивов или вновь приготовленного стандартного раствора.

При контроле правильности результатов по стандартным образцам воспроизведенное значение содержания компонента в стандартном образце не должно отличаться от аттестованного более чем на 0,7 d при доверительной вероятности P=0,85.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1974
© ИПК Издательство стандартов, 1998
Переиздание с Изменениями

Контроль правильности результатов анализа методом добавок осуществляют, определяя массовую долю компонента в анализируемом материале после добавки аликвотной части стандартного раствора определяемого компонента к пробе до проведения анализа. Массу добавки (аликвотную часть стандартного раствора) выбирают таким образом, чтобы аналитический сигнал определяемого компонента увеличился не более чем в 2 раза по сравнению с аналитическим сигналом в отсутствие добавки.

Найденная величина добавки при доверительной вероятности P=0,85 не должна отличаться от введенной более чем на 0,7 $\sqrt{d_{11}^2 + d_{12}^2}$, где d_{11} и d_{12} — допускаемые стандартом расхождения результатов двух параллельных определений для пробы с добавкой и без добавки соответственно.

Разд. 1. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

2. РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 2:3 и 1:99.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652, раствор 500 г/дм^3.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, раствор 100 г/дм^3.

Магний хлористый по ГОСТ 4209.

Смесь магнезиальная: 55 г кристаллического хлористого магния и 105 г хлористого аммония растворяют в 1 дм^3 воды.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:1 и 1:9.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор 10 г/дм^3.

Разд. 2. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску сплава массой 0,5 г растворяют в стакане вместимостью 300 см^3 в 20 см^3 азотной кислоты (1:1), переносят в фарфоровую чашку, прибавляют 10 см^3 концентрированной соляной кислоты и выпаривают на кипящей водяной бане досуха. К сухому остатку прибавляют 5 см^3 концентрированной соляной кислоты и выпаривают досуха. Остаток высушивают при температуре (130±5) °С. К высушенному остатку прибавляют 5 см^3 концентрированной азотной кислоты, 5 см^3 концентрированной соляной кислоты, 50 см^3 горячей воды. Раствор переносят в стакан вместимостью 300 см^3. Если при растворении осадка выделяется кремниевая кислота, ее отфильтровывают через фильтр «синяя лента». В этом случае осадок промывают горячим раствором соляной кислоты (1:99) до исчезновения реакции на медь (контроль проводят с помощью концентрированного аммиака по реакции образования аммиачного комплекса).

К полученному раствору прибавляют 10 см^3 раствора лимонной кислоты, 20 см^3 раствора хлористого аммония, 25 см^3 магнезиальной смеси. Раствор нейтрализуют концентрированным раствором аммиака до образования аммиачного комплекса меди синего цвета. Затем раствор тщательно перемешивают и потирают стеклянной палочкой о стенки сосуда до начала выпадения осадка. Далее приливают избыток раствора концентрированного аммиака в количестве, составляющем $^1/_5$ объема содержимого в стакане, и оставляют на ночь.

Раствор с осадком фильтруют через фильтр «синяя лента», промывая раствором аммиака (1:9). Осадок на фильтре растворяют в 10 см^3 горячей соляной кислоты (1:1), собирая фильтрат в стакан, в котором проводилось первоначальное осаждение.

К полученному солянокислому раствору прибавляют 10 см^3 раствора хлористого аммония, 5 см^3 магнезиальной смеси, разбавляют водой до 100 см^3 и нейтрализуют концентрированным раствором аммиака при постоянном перемешивании до появления осадка. После нейтрализации приливают избыток концентрированного раствора аммиака, составляющий до $^1/_5$ всего объема.

Раствор с осадком оставляют на ночь, затем фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента» и промывают раствором аммиака (1:9) до исчезновения реакции на хлор (контроль проводят с помощью азотнокислого серебра).

Высушенный в сушильном шкафу при 105 °С осадок вместе с фильтром помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель, фильтр озоляют, а затем прокаливают до постоянной массы при температуре (1100±20) °С.

Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов фосфором.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Содержание фосфора (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0{,}2783 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса прокаленного осадка пирофосфата магния, г;

m_2 — масса фосфора в контрольном опыте;

m — навеска сплава, г;

0,2783 — коэффициент пересчета пирофосфата магния на фосфор.

4.2. Абсолютное допускаемое расхождение результатов двух параллельных определений при доверительной вероятности P=0,95 составляет 0,1 %.

4.1, 4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

5. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

5.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 20 г/дм^3.

Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712, раствор 25 г/дм^3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:2.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300 и разбавленный 5:8.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный из спиртового раствора, свежеприготовленный раствор 50 г/дм^3.

Перекристаллизацию молибденовокислого аммония проводят следующим образом: 70 г препарата растворяют в 400 см^3 воды при нагревании 70—80 °С и дважды фильтруют горячий раствор через один и тот же фильтр «синяя лента». К раствору добавляют 250 см^3 этилового спирта. Раствор охлаждают и дают отстояться в течение 1 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, отсасывая раствор, и повторяют перекристаллизацию. После фильтрования кристаллы промывают 2—3 раза этиловым спиртом, разбавленным 5:8, порциями по 20—30 см^3. После этого их высушивают на воздухе.

Тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор 100 г/дм^3.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198.

Стандартный раствор фосфора: 8,7874 г однозамещенного фосфорнокислого калия (предварительно высушенного при 105 °С до постоянной массы) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в воде, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 стандартного раствора содержит 0,002 г фосфора.

Медь высокой чистоты по ГОСТ 859 с массовой долей фосфора не более 0,00002 %.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

5.2. Проведение анализа

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

5.2.1. Навеску сплава массой 0,1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 и растворяют в 20 см^3 азотной кислоты (1:1). Кипятят до удаления окислов азота. Добавляют 5 см^3 раствора марганцовокислого калия и выдерживают на теплой плите до полной коагуляции осадка оксида марганца (IV). Добавляют по каплям раствор щавелевокислого аммония до полного растворения осадка.

Во избежание избытка щавелевокислого аммония, после добавления каждой капли его, раствор тщательно перемешивают.

Охлаждают, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть 5 см^3 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 12 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:2, 10 см^3 раствора тиомочевины, 10 см^3 раствора молибденовокислого аммония. Все реактивы приливают медленно, при постоянном помешивании. Доводят до метки водой и вновь перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром при длине волны 597 нм. Раствором сравнения служит вода.

5.2.2. Соответствие аналитического сигнала содержанию массовой доле фосфора устанавливают по градуировочному графику в соответствии с п. 5.2.2.1 или по методу сравнения оптической

плотности анализируемых растворов с близкими значениями оптических плотностей растворов стандартных образцов по п. 5.2.2.2.

5.2.1, 5.2.2. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

5.2.2.1. Для построения градуировочного графика в шесть конических колб вместимостью 250 $см^3$ помещают 0,1 г меди, добавляют 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 7,0 $см^3$ стандартного раствора фосфора. Во все колбы добавляют по 20 $см^3$ азотной кислоты (1:1), кипятят до удаления окислов азота и далее поступают, как указано в п. 5.2.

По полученным данным строят градуировочный график, по оси абсцисс которого откладывают соответствующую аликвотной части раствора массу фосфора, по оси ординат — значение оптической плотности раствора.

Каждая точка градуировочного графика соответствует среднему арифметическому результатов двух параллельных определений.

5.2.2.2. Одновременно с анализируемой пробой проводят анализ образца сравнения, в качестве которого используют стандартный образец с близким содержанием фосфора.

5.2.2.1, 5.2.2.2. **(Введены дополнительно, Изм. № 3).**

5.3. Обработка результатов

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

5.3.1. При использовании метода градуировочного графика массовую долю фосфора (X) в процентах вычисляют по формуле

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

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

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

При использовании метода сравнения раствора с близкими значениями оптических плотностей массовую долю фосфора (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{C \cdot A \cdot m_1}{A_1 \cdot m},$$

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

A — значение оптической плотности анализируемого раствора;

A_1 — значение оптической плотности раствора сравнения;

m_1 — масса навески образца сравнения, соответствующая аликвотной части пробы, г;

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

5.3.2. Абсолютное допускаемое расхождение результатов двух параллельных определений при доверительной вероятности P=0,95 составляет 0,1 %.

5.3.1, 5.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

   РАЗРАБОТЧИКИ

   В.С. Чумаченко, Л.И. Фунин, Ю.К. Целинский, А.И. Погонина

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.12.74 № 2798**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 6674—53 в части разд. II**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 8.315—97	1.6	ГОСТ 3773—72	Разд. 2
ГОСТ 12.0.004—90	1.3	ГОСТ 4198—75	5.1
ГОСТ 12.1.005—88	1.3	ГОСТ 4209—77	Разд. 2
ГОСТ 12.1.007—76	1.3	ГОСТ 4461—77	Разд. 2, 5.1
ГОСТ 12.4.021—75	1.3	ГОСТ 4515—93	1.1
ГОСТ 859—78	5.1	ГОСТ 5712—78	5.1
ГОСТ 1277—75	Разд. 2	ГОСТ 6344—73	5.1
ГОСТ 3118—77	Разд. 2, 5.1	ГОСТ 18300—87	5.1
ГОСТ 3652—69	Разд. 2	ГОСТ 20490—75	5.1
ГОСТ 3760—79	Разд. 2	ГОСТ 25086—87	1.1
ГОСТ 3765—78	5.1		

5. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)**

6. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (октябрь 1998 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в декабре 1980 г., июле 1985 г., апреле 1990 г. (ИУС 2—81, 10—85, 8—90)**