

## М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й     С Т А Н Д А Р Т

## ЧУГУН ЛЕГИРОВАННЫЙ

## Методы определения фосфора

ГОСТ  
2604.4—87

Alloy cast iron.

Methods for determination of phosphorus

МКС 77.080.10

ОКСТУ 0809

Дата введения 01.01.88

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические методы определения фосфора в легированных чугунах: при массовой доле фосфора от 0,02 до 0,25 % с применением восстановителя — аскорбиновой кислоты; при массовой доле фосфора от 0,25 до 2,0 % с применением восстановителя — ионов двухвалентного железа.

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473.

**2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОССТАНОВИТЕЛЯ —  
АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ**  
(при массовой доле фосфора от 0,02 до 0,25 %)

## 2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополиокислоты и восстановлении ее до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет, аскорбиновой кислотой в присутствии калия сурьмяновиннокислого ( $\lambda = 880$  нм, оптимальная концентрация фосфора 3—40 мкг и 100 см<sup>3</sup> фотометрируемого раствора). Влияние мышьяка устраняется восстановлением его до трехвалентного сернистокислым натрием.

## 2.2. Аппаратура и реактивы

Шкаф сушильный с температурой нагрева 105—110 °С.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Стеклоуглеродный тигель марки СУ-2000—1С № 4 или стеклоуглеродная чаша 550 СУ-2000—1С

№ 2.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, и раствор с молярной концентрацией 3 моль/дм<sup>3</sup>: 84 см<sup>3</sup> серной кислоты осторожно вливают при непрерывном перемешивании в 916 см<sup>3</sup> воды.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм<sup>3</sup>.

Натрий сернистокислый 7-водный, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup> или

натрий сернистокислый по ГОСТ 195, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup>.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см<sup>3</sup> воды при нагревании 70—80 °С, фильтруют через фильтр «синяя лента», охлаждают до комнатной температуры, приливают при перемешивании 300 см<sup>3</sup> этилового спирта, дают осадку отстояться в течение 1 ч и отфильтровывают его на фильтр «белая лента»,

Издание официальное

★

Перепечатка воспрещена

помещенный в воронку Бюхнера, пользуясь водоструйным насосом. Осадок промывают два—три раза этиловым спиртом и высушивают на воздухе.

Серномолибдатный реактив: 7 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см<sup>3</sup> воды, приливают 84 см<sup>3</sup> серной кислоты, перемешивают, охлаждают, доливают водой до 1 дм<sup>3</sup> и перемешивают. Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм<sup>3</sup>.

Калий сурьмяновиннокислый, раствор с массовой концентрацией 3 г/дм<sup>3</sup>.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, дважды перекристаллизованный:

100 г реактива растворяют в 150 см<sup>3</sup> воды при нагревании, 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 на пористую стеклянную пластину воронки и промывают два раза по 5 см<sup>3</sup> ледяной водой. Осадок на фильтре растворяют в четыре—пять приемов в 80 см<sup>3</sup> горячей воды и кристаллизацию повторяют. Кристаллы фосфорнокислого калия однозамещенного высушивают при  $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

#### *Стандартные растворы фосфора*

Раствор А с массовой концентрацией фосфора 0,001 г/см<sup>3</sup>: 4,393 г однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в воде и доводят объем раствора до 1 дм<sup>3</sup>.

Раствор Б с массовой концентрацией фосфора 0,00001 г/см<sup>3</sup>; готовят перед употреблением прибавлением 10 см<sup>3</sup> раствора А до 1 дм<sup>3</sup>.

#### 2.3. Проведение анализа

Навеску чугуна (табл. 1) помещают в стакан или плоскодонную колбу вместимостью 200—250 см<sup>3</sup>, приливают 30 см<sup>3</sup> азотной кислоты (1:2) и нагревают до растворения.

Т а б л и ц а 1

Массовая доля фосфора, %	Масса навески чугуна, г	Аликвотная часть раствора, см <sup>3</sup>
От 0,02 до 0,05	0,5	10
Св. 0,05 » 0,10	0,3	10
» 0,10 » 0,25	0,2	5

Прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до выпадения бурого осадка двуокиси марганца и кипятят 2—3 мин. К кипящему раствору прибавляют по каплям раствор сернистокислого натрия до полного просветления и кипятят до удаления окислов азота.

Если навеска чугуна не растворяется в азотной кислоте, ее растворяют в 20—30 см<sup>3</sup> смеси соляной и азотной кислот (3:1). После полного растворения навески приливают 10 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:1) и выпаривают раствор до паров серной кислоты. Соли растворяют при нагревании в 50—60 см<sup>3</sup> воды. Прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до выпадения бурого осадка двуокиси марганца и кипятят 2—3 мин. К кипящему раствору прибавляют по каплям раствор сернистокислого натрия до полного просветления и кипятят до удаления окислов азота.

Если массовая доля кремния в анализируемом образце свыше 1,0 %, навеску чугуна помещают в стеклоуглеродный тигель 4 или стеклоуглеродную чашку 2 и растворяют при слабом нагревании в 20 см<sup>3</sup> смеси соляной и азотной кислот (3:1) и 5 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты. После полного растворения навески приливают 10 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:1) и выпаривают раствор до паров серной кислоты.

Соли растворяют при нагревании в 50—60 см<sup>3</sup> воды. К кипящему раствору прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия (1—2 см<sup>3</sup>) до выпадения бурого осадка двуокиси марганца, который растворяют, прибавляя по каплям раствор сернистокислого натрия до исчезновения окраски. Раствор после разрушения двуокиси марганца переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, охлаждают, доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в коническую колбу вместимостью 150—200 см<sup>3</sup>, отбрасывая первые порции раствора, предварительно ополоснув ими колбу.

В зависимости от массовой доли фосфора отбирают две аликвотные части раствора (табл. 1) в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают по 25 см<sup>3</sup> воды, по 3 см<sup>3</sup> сернистокислого натрия и кипятят в течение 2—3 мин. Растворы охлаждают, затем в одну из колб прибавляют по каплям при непрерывном перемешивании 10 см<sup>3</sup> серномолибдатного реактива, во вторую — 10 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 3 моль/дм<sup>3</sup>. Затем в обе колбы приливают 5 см<sup>3</sup>

аскорбиновой кислоты и 1 см<sup>3</sup> раствора сурьмяновиннокислого калия, доливают до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют через 45 мин на фотоэлектроколориметре при длине волны (630±20) нм (красный светофильтр) или на спектрофотометре при длине волны 880 нм относительно раствора, не содержащего молибдата аммония.

#### 2.4. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в пять или шесть мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 1; 1,5; 2; 2,5 и 3 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б однозамещенного фосфорнокислого калия, что соответствует 0,00001; 0,000015; 0,00002; 0,000025 и 0,00003 г фосфора в 100 см<sup>3</sup> фотометрируемого объема. Приливают воду до 25 см<sup>3</sup>, затем приливают при непрерывном перемешивании 10 см<sup>3</sup> серномолибдатного реактива, 5 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты и 1 см<sup>3</sup> раствора сурьмяновиннокислого калия, доливают до метки водой и далее поступают, как указано в п. 2.3.

Шестая мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>, в которую добавлены все реактивы, кроме стандартного раствора фосфора, служит для проведения контрольного опыта на содержание фосфора в реактивах, применяемых при построении градуировочного графика, и служит раствором сравнения.

#### 2.5. Обработка результатов

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

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

где  $m$  — масса фосфора в аликвотной части, найденная по градуировочному графику, г;

$m_1$  — масса навески чугуна, соответствующая аликвотной части раствора, г.

2.5.2. Абсолютные расхождения результатов трех параллельных определений при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должны превышать допускаемых значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля фосфора, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,02 до 0,05	0,004
Св. 0,05 » 0,10	0,006
» 0,10 » 0,25	0,010

### 3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОССТАНОВИТЕЛЯ — ИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА (при массовой доле фосфора от 0,25 до 2,0 %)

#### 3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополиокислоты и восстановлении ее ионами двухвалентного железа в присутствии гидросиламина до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет ( $\lambda = 600—900$  нм, оптимальная концентрация фосфора 10—100 мкг в 100 см<sup>3</sup> фотометрируемого раствора).

Мышьяк удаляют отгонкой в виде бромида, если массовая доля его превышает 0,005 %.

#### 3.2. Аппаратура и реактивы

Шкаф сушильный с температурой нагрева 105—110 °С.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:6.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и раствор с молярной концентрацией эквивалента 8 моль/дм<sup>3</sup>.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм<sup>3</sup>.

Гидросиламин сернокислый по ГОСТ 7298, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup>.

Квасцы железоаммонийные, раствор с массовой концентрацией 432,5 г/дм<sup>3</sup>: 432,5 г квасцов растворяют в присутствии 20 см<sup>3</sup> серной кислоты в 1 дм<sup>3</sup> воды.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765.

Серномолибдатный реактив: 55,2 г молибденовокислого аммония растворяют при нагревании в 250—300 см<sup>3</sup> воды, отфильтровывают через плотный фильтр в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, охлаждают и медленно при непрерывном перемешивании приливают 230 см<sup>3</sup> серной кислоты, раствор охлаждают, доводят водой до метки и перемешивают.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup>.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, стандартные растворы А и Б.

Раствор А с массовой концентрацией фосфора 0,001 г/см<sup>3</sup>: 4,393 г однозамещенного фосфорнокислого калия, высушенного при температуре  $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$  до постоянной массы, растворяют в воде и доводят объем раствора до 1 дм<sup>3</sup>.

Раствор Б с массовой концентрацией фосфора 0,00001 г/см<sup>3</sup>: готовят перед употреблением разбавлением 10 см<sup>3</sup> раствора А до 1 дм<sup>3</sup>.

### 3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску чугуна массой 0,2 г помещают в стакан или плоскодонную колбу вместимостью 200—250 см<sup>3</sup>, приливают 30 см<sup>3</sup> азотной кислоты (1:6) и нагревают до растворения навески.

Если навеска чугуна не растворяется в азотной кислоте, приливают 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты и 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты и нагревают до растворения. Раствор выпаривают до состояния влажных солей, затем приливают 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты и вновь выпаривают раствор до состояния влажных солей, после чего приливают 5—10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 15—20 см<sup>3</sup> воды и нагревают до растворения солей.

Если массовая доля мышьяка в анализируемом чугуне свыше 0,005 %, его удаляют отгонкой. Для этого раствор после растворения навески выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Эту операцию повторяют два раза. Сухой остаток растворяют при нагревании в 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1), приливают 10 см<sup>3</sup> раствора бромистого аммония и выпаривают раствор досуха. После этого приливают 30 см<sup>3</sup> азотной кислоты (1:6) и нагревают до растворения солей.

К кипящему раствору прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до выпадения бурого осадка двуокиси марганца. К горячему раствору по каплям прибавляют раствор гидроксилamina до обесцвечивания. Кипятят раствор 1—2 мин для удаления окислов азота, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают. Полученный раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в коническую колбу вместимостью 150—200 см<sup>3</sup>, отбрасывая первые порции фильтрата, предварительно ополоснув ими колбу.

Отбирают две аликвотные части раствора по 5 см<sup>3</sup> в конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают по 20—25 см<sup>3</sup> воды и по 2 см<sup>3</sup> раствора железозаммонийных квасцов.

3.3.2. Растворы нейтрализуют аммиаком, прибавляя его по каплям до выпадения не исчезающей мути гидроокиси железа, затем прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора гидроксилamina. Содержимое колб нагревают до исчезновения желтой окраски раствора.

Если растворы сохраняют желтую окраску, добавляют 1—2 капли раствора аммиака. При появлении мути ее растворяют добавлением 1—2 капель соляной кислоты (1:1). Растворы охлаждают и переносят в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>. В одну из колб прибавляют при непрерывном перемешивании 8 см<sup>3</sup> раствора серномолибдатного реактива, во вторую — 8 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 8 моль/дм<sup>3</sup>. Содержимое колб доливают до метки водой и перемешивают. Раствор во второй колбе служит в качестве раствора сравнения.

Величину оптической плотности раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 830 нм на фотоэлектроколориметре при длине волны  $(630 \pm 20)$  нм (красный светофильтр) в кювете оптимального размера.

По найденному значению оптической плотности, за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта, находят массу фосфора в граммах по градуировочному графику.

При проведении контрольного опыта на содержание фосфора в реактивах к аликвотной части прибавляют 2 см<sup>3</sup> раствора железозаммонийных квасцов.

### 3.4. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в восемь из девяти мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 и 20 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б однозамещенного фосфорнокислого калия, что соответствует 0,000025; 0,00005; 0,000075; 0,0001; 0,000125; 0,00015; 0,000175 и 0,0002 г фосфора в 100 см<sup>3</sup> фотометрируемого раствора.

Девятая мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>, в которую добавлены все реактивы, кроме стандартного раствора фосфора, служит для проведения контрольного опыта на содержание фосфора в реактивах, применяемых при построении градуировочного графика, и служит раствором сравнения.

В каждую колбу приливают по 20—25 см<sup>3</sup> воды, по 2 см<sup>3</sup> раствора железозаммонийных квасцов и далее анализ проводят, как указано в п. 3.3.2.

## 3.5. Обработка результатов

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

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

где  $m$  — масса фосфора в аликвотной части, найденная по градуировочному графику, г; $m_1$  — масса навески чугуна, соответствующая аликвотной части раствора, г.

Таблица 3

3.5.2. Абсолютные расхождения результатов трех параллельных определений при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 3.

Массовая доля фосфора, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,25 до 0,50	0,015
Св. 0,50 » 1,0	0,020
» 1,0 » 2,0	0,030

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

## 1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР

## РАЗРАБОТЧИКИ

В. Л. Пилюшенко, Ю. Т. Худик, Т. Я. Каленченко, В. П. Корж, М. А. Дружинин, Т. Н. Полторацкая

## 2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19.02.87 № 281

## 3. ВЗАМЕН ГОСТ 2604.4—77

## 4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на которые дана ссылка	Номер пункта, подпункта, перечисления, приложения
ГОСТ 195—77	2.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 3.2
ГОСТ 3760—79	3.2
ГОСТ 3765—78	2.2, 3.2
ГОСТ 4198—75	2.2, 3.2
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2
ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2
ГОСТ 7298—79	3.2
ГОСТ 10484—78	2.2
ГОСТ 18300—87	2.2
ГОСТ 19275—73	3.2
ГОСТ 20490—75	2.2, 3.2
ГОСТ 28473—90	1.1

## 5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 2—92 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 2—93)

## 6. ПЕРЕИЗДАНИЕ