



НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

СТАЛЬ ВУГЛЕЦЕВА І ЧАВУН НЕЛЕГОВАНІЙ

Методи визначення фосфору

ДСТУ 7752:2015

Київ
ДП «УкрНДНЦ»
2016

ПЕРЕДМОВА

1 РОЗРОБЛЕНО: Технічний комітет стандартизації «Стандартизація методів визначення хімічного складу матеріалів металургійного виробництва» (ТК 3), Державне підприємство «Український науково-технічний центр металургійної промисловості «Енергосталь»

РОЗРОБНИКИ: **Г. Гриценко**, канд. хім. наук; **Г. Душенко**; **В. Мантула**; **С. Спіріна**, канд. хім. наук (науковий керівник); **О. Сніжко**; **Д. Сталінський**, д-р техн. наук

2 ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ ДП «УкрНДНЦ» від 22 червня 2015 р. № 61 з 2016–01–01

3 УВЕДЕНО ВПЕРШЕ (зі скасуванням в Україні ГОСТ 22536.3–88)

ЗМІСТ

	С.
1 Сфера застосування.....	1
2 Нормативні посилання	1
3 Загальні вимоги.....	2
4 Фотометричний метод визначення масової частки фосфору від 0,005 % до 0,25 %	3
5 Титриметричний метод визначення масової частки фосфору від 0,02 % до 2,5 %.....	7
6 Норми точності.....	9
7 Вимоги до кваліфікації оператора	10
8 Вимоги щодо безпеки	10

НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

СТАЛЬ ВУГЛЕЦЕВА І ЧАВУН НЕЛЕГОВАНИЙ

Методи визначення фосфору

СТАЛЬ УГЛЕРОДИСТАЯ И ЧУГУН НЕЛЕГИРОВАННЫЙ

Методы определения фосфора

CARBON STEEL AND UNALLOYED CAST IRON

Methods for determination of phosphorus

Чинний від 2016–01–01

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Цей стандарт установлює методи визначення масової частки фосфору в сталі вуглецевій та чавуні нелегованому: фотометричний (від 0,005 % до 0,25 %) і титриметричний (від 0,02 % до 2,5 %).

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цьому стандарті є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ 4221:2003 Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови

ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту

ДСТУ 7749:2015 Сталь вуглецева і чавун нелегований. Загальні вимоги до методів аналізу

ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования (ССБП. Пожежна безпека. Загальні вимоги)

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (ССБП. Шкідливі речовини. Класифікація і загальні вимоги щодо безпеки)

ГОСТ 12.1.010–76 ССБТ. Взрывоопасность. Общие требования (ССБП. Вибухонебезпека. Загальні вимоги)

ГОСТ 83–79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия (Реактивы. Натрій вуглекислий. Технічні умови)

ГОСТ 195–77 Реактивы. Натрий сернистокислый. Технические условия (Реактивы. Натрій сірчисто-кислий. Технічні умови)

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия (Реактивы. Кислота соляная. Технічні умови)

ГОСТ 3760–79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия (Реактивы. Аміак водний. Технічні умови)

ГОСТ 3765–78 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия (Реактивы. Амоній молибденовокислий. Технічні умови)

ГОСТ 3773–72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия (Реактивы. Амонію хлорид. Технічні умови)

ГОСТ 4107–78 Реактивы. Бария гидроокись 8-водная. Технические условия (Реактивы. Барію гідроксид 8-водний. Технічні умови)

ГОСТ 4160–74 Реактивы. Калий бромистый. Технические условия (Реактиви. Калію бромід. Технічні умови)

ГОСТ 4165–78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия (Реактиви. Мідь (II) сірчаноокисла 5-водна. Технічні умови)

ГОСТ 4197–74 Реактивы. Натрий азотистокислый. Технические условия (Реактиви. Натрій азотистокислий. Технічні умови)

ГОСТ 4198–75 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия (Реактиви. Калій фосфорнокислий однозаміщений. Технічні умови)

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия (Реактиви. Кислота сірчана. Технічні умови)

ГОСТ 4209–77 Реактивы. Магний хлористый 6-водный. Технические условия (Реактиви. Магнію хлорид 6-водний. Технічні умови)

ГОСТ 4217–77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия (Реактиви. Калій азотнокислий. Технічні умови)

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия (Реактиви. Натрію гідроксид. Технічні умови)

ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия (Реактиви. Кислота азотна. Технічні умови)

ГОСТ 5456–79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия (Реактиви. Гідроксиламіну гідрохлорид. Технічні умови)

ГОСТ 6344–73 Реактивы. Тиомочевина. Технические условия (Реактиви. Тіосечовина. Технічні умови)

ГОСТ 6563–75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия (Вироби технічні з благородних металів і сплавів. Технічні умови)

ГОСТ 7298–79 Реактивы. Гидроксиламин сернокислый. Технические условия (Реактиви. Гідроксиламін сірчаноокислий. Технічні умови)

ГОСТ 10484–78 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия (Реактиви. Кислота фтористоводнева. Технічні умови)

ГОСТ 11125–84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия (Кислота азотна особливої чистоти. Технічні умови)

ГОСТ 13610–79 Железо карбонильное радиотехническое. Технические условия (Залізо карбонільне радіотехнічне. Технічні умови)

ГОСТ 14261–77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия (Кислота соляна особливої чистоти. Технічні умови)

ГОСТ 14262–78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия (Кислота сірчана особливої чистоти. Технічні умови)

ГОСТ 18300–87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия (Спирт етиловий ректифікований технічний. Технічні умови)

ГОСТ 19275–73 Реактивы. Аммоний бромистый. Технические условия (Реактиви. Амонію бромід. Технічні умови)

ГОСТ 20490–75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия (Реактиви. Калій марганцевоокислий. Технічні умови)

ГОСТ 22180–76 Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия (Реактиви. Кислота щавлева. Технічні умови)

ГОСТ 27067–86 Реактивы. Аммоний роданистый. Технические условия (Реактиви. Амонію роданід. Технічні умови).

3 ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ

3.1 Загальні вимоги до методів аналізу наведено в ДСТУ 7749.

3.2 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки фосфору наведено в розділі 6.

4 ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ФОСФОРУ ВІД 0,005 % ДО 0,25 %

4.1 Суть методу

Метод ґрунтується на реакції утворення жовтої фосфорномолібденової гетерополікислоти, відновленні її до синьої комплексної сполуки іонами двовалентного заліза у присутності гідроксиламіну, тіосечовиною у присутності сірчаної кислоти міді або аскорбіновою кислотою у присутності антимонілтартрату калію та подальшому вимірюванні світлопоглинання розчинів в інтервалі довжин хвиль від 680 нм до 900 нм, від 680 нм до 880 нм або від 830 нм до 920 нм відповідно.

4.2 Апаратура, реактиви та розчини

Спектрофотометр або **фотоелектроколориметр** — згідно з чинним нормативним документом.

Тигель платиновий — згідно з ГОСТ 6563.

Тигель скловуглецевий марки СУ-2000 — згідно з чинним нормативним документом.

Кислота азотна — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125, розведена 1:1, 1:10 і 5:95.

Кислота соляна — згідно з ГОСТ 3118 або ГОСТ 14261, розведена 1:1, 1:3, 1:20 та густиною 1,105 г/см³.

Розчин соляної кислоти густиною 1,105 г/см³ готують так: 560 см³ соляної кислоти вміщують у мірну колбу місткістю 1 дм³, доводять водою до позначки і перемішують.

Кислота сірчана — згідно з ГОСТ 4204 або з ГОСТ 14262, розведена 1:4.

Кислота фтористоводнева — згідно з ГОСТ 10484.

Кислота хлорна, х. ч. або ч. д. а. — згідно з чинним нормативним документом.

Кислота аскорбінова фармакопейна — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 20 г/дм³. Розчин готують у день застосування.

Натрій вуглекислий — згідно з ГОСТ 83.

Натрій азотистокислий — згідно з ГОСТ 4197, розчин масовою концентрацією 50 г/дм³.

Калій марганцевокислий — згідно з ГОСТ 20490, розчин масовою концентрацією 40 г/дм³.

Калій фосфорнокислий однозаміщений — згідно з ГОСТ 4198.

Калію антимонілтартрат — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 3 г/дм³.

Галун залізоамонійний — згідно з чинним нормативним документом. Розчин масовою концентрацією 100 г/дм³ готують так: 100 г залізоамонійного галуна розчиняють нагріваючи у 150 см³ соляної кислоти, розведеної 1:10. Розчин охолоджують, фільтрують у мірну колбу місткістю 1 дм³, доводять водою до позначки і перемішують.

Аміак водний — згідно з ГОСТ 3760, розведений 1:1, 1:100.

Амонію бромід — згідно з ГОСТ 19275, розчин масовою концентрацією 100 г/дм³.

Амоній молібденовокислий 4-водний — згідно з ГОСТ 3765, перекристалізований. Розчин масовою концентрацією 50 г/дм³ готують так: 50 г молібденовокислого амонію розчиняють у 300 см³ води за температури 40 °С, розчин фільтрують у мірну колбу місткістю 1 дм³, доводять до позначки водою і перемішують.

Розчин треба зберігати у кварцовому або поліетиленовому посуді.

Для перекристалізації молібденовокислого амонію 250 г реактиву розчиняють у 400 см³ води, нагріваючи до температури від 70 °С до 80 °С. Отриманий розчин фільтрують на фільтр «синя стрічка», охолоджують до кімнатної температури, додають, безперервно перемішуючи, 300 см³ етилового спирту і дають осад відстоятися протягом 1 год. Потім осад відфільтровують на фільтр «синя стрічка», вміщений у воронку Бюхнера, використовуючи водоструминний насос. Осад промивають 2—3 рази етиловим спиртом і висушують на повітрі.

Гідроксиламін гідрохлорид — згідно з ГОСТ 5456 або **гідроксиламін сірчаноокислий** — згідно з ГОСТ 7298, розчин масовою концентрацією 200 г/дм³.

Тіосечовина — згідно з ГОСТ 6344, розчин масовою концентрацією 80 г/дм³.

Мідь (II) сірчаноокисла 5-водна — згідно з ГОСТ 4165, розчин масовою концентрацією 10 г/дм³.

Натрій сірчистоокислий піро — згідно з ГОСТ 195, розчин масовою концентрацією 100 г/дм³.

Залізо карбонільне радіотехнічне — згідно з ГОСТ 13610.

Спирт етиловий ректифікований технічний — згідно з ДСТУ 4221 або ГОСТ 18300.

Відновлювальна суміш: 150 см³ розчину сірчаноокислої міді змішують з 700 см³ розчину тіосечовини. Після відстоювання протягом 24 год суміш фільтрують на щільний фільтр і осад відкидають.

Магнію хлорид 6-водний — згідно з ГОСТ 4209.

Амонію хлорид — згідно з ГОСТ 3773.

Папір індикаторний «конго».

Магнезіальна суміш: 50 г хлориду магнію і 100 г хлориду амонію розчиняють у 500 см³ води, додають невеликий надлишок аміаку і залишають розчин на 12 год, після чого відфільтровують осад на щільний фільтр. До фільтрату додають соляну кислоту, розведену 1:1, поки індикаторний папір «конго» не змінить колір на синій.

Реакційна суміш: 1,74 г молібденовокислого амонію розчиняють нагріваючи у 100 см³ води, додають 21 см³ сірчаної кислоти, охолоджують, доливають водою до 250 см³ і перемішують. Розчин суміші готують перед застосуванням.

Стандартний розчин фосфору: 0,4393 г однозаміщеного фосфорнокислого калію, перекристалізованого та висушеного до сталої маси за температури від 100 °С до 105 °С, вміщують у мірну колбу місткістю 1 дм³, розчиняють у 100 см³ води, доливають водою до позначки і перемішують.

1 см³ розчину містить 0,0001 г фосфору.

За потреби встановлюють масову концентрацію стандартного розчину фосфору так: 50 см³ стандартного розчину вносять у стакан місткістю 300 см³, додають 5 см³ соляної кислоти та 20 см³ магнезіальної суміші. Потім додають розчин аміаку до появи запаху, охолоджують до температури не вище ніж 10 °С, енергійно перемішують скляною паличкою, додають ще 10 см³ аміаку і залишають на 12 год.

Осад відфільтровують на щільний фільтр, який містить невелику кількість беззольної фільтропаперової маси, і промивають 12—15 разів холодним розчином аміаку, розведеним 1:100. Фільтр із осадом вміщують у попередньо прожарений до сталої маси та зважений платиновий тигель, висушують, озолують і прожарюють за температури від 1000 °С до 1100 °С, після чого охолоджують і зважують. Одночасно проводять контрольний дослід на вміст фосфору в реактивах.

Масову концентрацію стандартного розчину T , виражену у грамах фосфору на 1 см³ розчину, обчислюють за формулою:

$$T = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,2787}{V}, \quad (1)$$

де m_1, m_2 — маса осаду пірофосфорнокислого магнію в аналізованому зразку і в розчині контрольного досліді відповідно, г;

0,2787 — коефіцієнт перерахунку маси осаду пірофосфорнокислого магнію на масу фосфору;

V — об'єм розчину, витрачений на аналізування, см³.

4.3 Аналізування

4.3.1 Наважку сталі або чавуну залежно від масової частки фосфору, наведеної в таблиці 1, вміщують у колбу або стакан місткістю 100 см³ і розчиняють нагріваючи у 20—30 см³ гарячої азотної кислоти, розведеної 1:1.

Таблиця 1

	Масова частка фосфору, %				Маса наважки проби, г
Від	0,005	до	0,050	включ.	1,0
Понад	0,05	«	0,10	«	0,5
«	0,10	«	0,25	«	0,25

Після повного розчинення наважки додають краплями розчин марганцевокислого калію (від 2 см³ до 4 см³) до випадання бурого осаду діоксиду марганцю і кип'ятять від 2 хв до 3 хв. Потім до розчину додають краплями розчин азотистої кислоти натрію до повного розчинення осаду та отримання прозорого розчину. Далі розчин кип'ятять до видалення оксидів азоту, випарюють насухо, додають 10 см³ соляної кислоти і знову випарюють насухо. До сухого залишку додають 15 см³ соляної кислоти і нагрівають до розчинення солей, потім додають від 20 см³ до 30 см³ води, охолоджують і переносять розчин у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають до позначки водою і перемішують.

У разі утворення нерозчиненого осаду, що містить графіт і кремнієву кислоту, його відфільтровують на фільтр середньої щільності з невеликою кількістю фільтропаперової маси. Осад на фільтрі промивають 5—6 разів гарячою соляною кислотою, розведеною 5:95, та 3—4 рази гарячою водою.

Фільтр із осадом відкидають, якщо масова частка кремнію у пробі не більше ніж 1 %.

Якщо масова частка кремнію становить понад 1 %, фільтр із осадом вміщують у платиновий тигель, висушують, озолують і прожарюють за температури від 800 °С до 900 °С. Потім осад змочують 2—3 краплями води, додають 3—5 крапель сірчаної кислоти, розведеної 1:4, 3—5 см³ фтористоводневої кислоти й обережно випарюють уміст тигля насухо. Залишок у тиглі сплавляють з 1—2 г вуглекислого натрію за температури від 1000 °С до 1100 °С протягом 10—15 хв. Плав вилугують водою та фільтрують отриманий розчин на фільтр середньої щільності. Тигель обмивають водою і приєднують фільтрат до основного розчину. Розчин випарюють до об'єму від 50 см³ до 60 см³, переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають до позначки водою і перемішують.

Примітка. Допустимо видаляти кремній одночасно з розчиненням наважки, використовуючи скловуглецевий тигель. Для цього наважку сталі або чавуну вміщують у скловуглецевий тигель і розчиняють нагріваючи у 20—30 см³ гарячої азотної кислоти, розведеної 1:1, і 5 см³ фтористоводневої кислоти. Розчин випарюють до стану вологих солей, після чого додають 5 см³ азотної кислоти, розведеної 1:1, 20 см³ води і кип'яять розчин до повного видалення оксидів азоту, далі аналізують, як зазначено вище.

Якщо масова частка миш'яку в аналізованій пробі перевищує більше ніж удвічі масову частку фосфору, то миш'як видаляють у вигляді броміду. Якщо масова частка фосфору становить менше ніж 0,01 %, видаляють будь-яку кількість миш'яку. Для цього розчин після окислення фосфору випарюють насухо. Сухий залишок розчиняють у 10 см³ соляної кислоти і знову випарюють насухо. Потім сухий залишок розчиняють у 10 см³ соляної кислоти, додають 10 см³ розчину броміду амонію і випарюють розчин насухо. Оброблення соляною кислотою виконують трічі. До сухого залишку додають 15 см³ соляної кислоти і нагрівають до розчинення солей, потім додають від 20 см³ до 40 см³ води й охолоджують.

Отриманий розчин переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають до позначки водою і перемішують.

4.3.2 Визначання фосфору з масовою часткою від 0,05 % до 0,25 % із застосуванням іонів дво-валентного заліза як відновника, у присутності солянокислого або сірчанонокислого гідроксиламіну

У дві мірні колби місткістю по 100 см³ вносять по 10 см³ отриманого розчину. У кожну колбу додають 10 см³ води (у разі наважки проби 0,25 г у колби додають від 1 см³ до 2 см³ розчину залізоамонійного галуни) і розчин аміаку до випадання гідроксиду заліза, який потім розчиняють, додаючи краплями соляну кислоту густиною 1,105 г/см³. Потім додають 10 см³ розчину гідроксиламіну і залишають на теплій плиті до знебарвлення розчину. Якщо розчин зберігає жовтуватий колір, потрібно додати 1—2 краплі розчину аміаку, розведеного 1:1. У разі появи каламуті додають 2—3 краплі соляної кислоти густиною 1,105 г/см³. Розчин охолоджують і додають 10 см³ розчину соляної кислоти густиною 1,105 г/см³. В одну з мірних колб, безперервно перемішуючи, додають краплями 8 см³ розчину молібденовокислого амонію. Розчин перемішують протягом 1—2 хв до появи блакитного кольору, доливають водою до позначки і перемішують.

Оптичну густина розчину вимірюють через 10 хв на спектрофотометрі за довжини хвилі від 680 нм до 900 нм або на фотоелектроколориметрі із червоним світлофільтром, що має максимум пропускання в інтервалі довжин хвиль від 620 нм до 670 нм. Як розчин порівняння використовують другу аліквотну частину, до якої додають усі зазначені реактиви, за винятком розчину молібденовокислого амонію.

Одночасно з аналізуванням проводять контрольний дослід на забруднення реактивів. До аліквотної частини розчину контрольного дослідження додають 5 см³ розчину залізоамонійного галуни, води до об'єму 25—30 см³ і нейтралізують аміаком. Далі аналізують, як зазначено вище.

Від значення оптичної густини кожного аналізованого розчину віднімають значення оптичної густини контрольного дослідження.

Масу фосфору визначають за градувальним графіком або методом порівняння зі стандартним зразком.

4.3.3 Визначання фосфору з масовою часткою від 0,01 % до 0,25 % із застосуванням тіосечовини як відновника, у присутності сірчанонокислої міді

У дві мірні колби місткістю 100 см³ вносять аліквотні частини, що дорівнюють 10 см³ отриманого згідно з 4.3.1 дослідного розчину, додають по 15 см³ води і краплями аміак, розведений 1:1, до випадання гідроксиду заліза, який потім розчиняють, додаючи краплями розчин соляної кислоти густиною 1,105 г/см³ і 2 см³ у надлишок. До отриманого розчину додають 10 см³ відновлювальної суміші, дають постояти від 1 хв до 2 хв, додають 10 см³ соляної кислоти густиною 1,105 г/см³, безперервно перемішуючи, та в одну з колб додають краплями 8 см³ розчину молібденовокислого амонію. Розчин перемішують протягом 1—2 хв, після чого доводять водою до позначки і перемішують.

Через 10 хв вимірюють оптичну густину розчину на спектрофотометрі за довжини хвилі від 680 нм до 880 нм або на фотоелектроколориметрі із червоним світлофільтром, який має максимум пропускання в інтервалі довжин хвиль від 620 нм до 670 нм. Як розчин порівняння використовують другу аліквотну частину аналізованої проби, до якої додають усі реактиви, за винятком розчину молібденовокислого амонію.

Одночасно з аналізуванням проводять контрольний дослід на забруднення реактивів. До аліквотної частини розчину контрольного дослідження додають 5 см³ розчину залізоамонійного галууну, води до об'єму 25—30 см³ і нейтралізують аміаком. Далі аналізують, як зазначено вище.

Від значення оптичної густини кожного аналізованого розчину віднімають значення оптичної густини розчину контрольного дослідження.

Масу фосфору визначають за градувальним графіком або методом порівняння зі стандартним зразком.

4.3.4 Визначання фосфору з масовою часткою від 0,005 % до 0,25 % із застосуванням аскорбінової кислоти як відновника, у присутності антимонілтартрату калію

У два стакани місткістю 100 см³ вносять аліквотні частини, що дорівнюють 10 см³ (за масової частки фосфору від 0,005 % до 0,02 %) або 5 см³ (за масової частки фосфору від 0,02 % до 0,25 %) отриманого згідно з 4.3.1 дослідного розчину, додають 1—2 см³ хлорної кислоти і випарюють до початку виділення її парів.

Солі розчиняють нагріваючи у 20 см³ води, додають 3 см³ розчину сірчаноокислого натрію та кип'ятять від 2 хв до 3 хв. Розчини охолоджують до температури 20 °С. В один із стаканів додають 5 см³ реакційної суміші, 10 см³ розчину аскорбінової кислоти та 1 см³ розчину антимонілтартрату калію.

Розчин переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки і перемішують.

Оптичну густину розчину вимірюють через 10 хв на спектрофотометрі за довжини хвилі 880 нм або на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром, що має максимум пропускання в інтервалі довжин хвиль від 680 нм до 750 нм або від 830 нм до 920 нм.

Як розчин порівняння використовують другу аліквотну частину, до якої додають усі наведені вище реактиви, за винятком реакційної суміші.

Результати аналізу з урахуванням поправки контрольного дослідження обчислюють за градувальним графіком або методом порівняння зі стандартним зразком.

4.3.5 Побудова градувального графіка

У дев'ять конічних колб або стаканів вміщують наважки карбонільного заліза, що відповідають масі наважки аналізованої проби. У вісім з них послідовно додають 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 і 7,0 см³ стандартного розчину фосфору. У дев'ятій колбі проводять контрольний дослід на вміст фосфору в реактивах.

У кожен колбу додають від 20 см³ до 30 см³ азотної кислоти, розведеної 1:1, і нагрівають до повного розчинення наважки, додають краплями розчин марганцевокислого калію до випадання бурого осаду діоксиду марганцю і кип'ятять від 2 хв до 3 хв. Потім до розчину додають краплями розчин азотистоокислого натрію до розчинення осаду та отримання прозорого розчину і кип'ятять до видалення оксидів азоту.

Розчин випарюють насухо, додають 10 см³ соляної кислоти і знову випарюють насухо. До сухого залишку додають 15 см³ соляної кислоти і нагрівають до розчинення солей, додають від 20 см³ до 30 см³ води, охолоджують і переносять розчин у мірну колбу місткістю 100 см³. Розчин доливають до позначки водою і перемішують.

За умови використання як відновника іонів двовалентного заліза у присутності солянокислого гідроксиламіну або тіосечовини у присутності сірчаноокислої міді у дев'ять мірних колб місткістю 100 см³ послідовно відбирають по 10 см³ отриманих розчинів, що відповідає 0,000005; 0,000010; 0,000020; 0,000030; 0,000040; 0,000050; 0,000060 і 0,000070 г фосфору.

У разі визначення фосфору з аскорбіновою кислотою у дев'ять стаканів місткістю 100 см³ послідовно відбирають по 5 см³ отриманих розчинів, що відповідає 0,0000025; 0,0000050; 0,0000100; 0,0000150; 0,0000200; 0,0000250; 0,0000300 і 0,0000350 г фосфору.

Далі аналізують, як зазначено в 4.3.2, 4.3.3 або 4.3.4.

Як розчин порівняння використовують аліквотну частину розчину контрольного дослідження, в яку дано всі реактиви, за винятком розчину молібденовокислого амонію (якщо аналізують згідно з 4.3.2 або 4.3.3) або розчину реакційної суміші (якщо аналізують згідно з 4.3.4).

За отриманими значеннями оптичної густини з урахуванням поправки контрольного дослідження і відповідними до них значеннями маси фосфору будують градувальний графік. Допустимо будувати градувальний графік у координатах оптична густина — масова частка фосфору, у відсотках.

4.4 Опрацювання результатів

Масову частку фосфору X_1 у відсотках обчислюють за формулою:

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (2)$$

де m_1 — маса фосфору, визначена за градувальним графіком, г;
 m — маса наважки проби, що відповідає аликвотній частині розчину, г.

5 ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ФОСФОРУ ВІД 0,02 % ДО 2,5 %

5.1 Суть методу

Метод ґрунтується на осадженні окисленого до п'ятивалентного стану фосфору у вигляді фосфорномолібденової комплексної сполуки жовтого кольору, розчиненні осаду в розчині гідроксиду натрію та титруванні надлишку гідроксиду натрію азотною кислотою.

5.2 Апаратура, реактиви та розчини

Тигель платиновий — згідно з ГОСТ 6563.

Тигель скловуглецевий марки СУ-2000 — згідно з чинним нормативним документом.

Кислота соляна — згідно з ГОСТ 3118.

Кислота азотна — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125, розведена 1:1, 1:10 і 1:100.

Калій марганцевокислий — згідно з ГОСТ 20490, розчин масовою концентрацією 40 г/дм³.

Калій азотнокислий — згідно з ГОСТ 4217, розчин масовою концентрацією 10 г/дм³.

Кислота фтористоводнева — згідно з ГОСТ 10484.

Натрій азотистоокислий — згідно з ГОСТ 4197, розчин масовою концентрацією 50 г/дм³.

Натрій вуглекислий — згідно з ГОСТ 83.

Амонію бромід — згідно з ГОСТ 19275, розчин масовою концентрацією 100 г/дм³.

Калію бромід — згідно з ГОСТ 4160, розчин масовою концентрацією 100 г/дм³.

Амоній молібденовокислий — згідно з ГОСТ 3765.

Аміак водний — згідно з ГОСТ 3760.

Амонію роданід — згідно з ГОСТ 27067, розчин масовою концентрацією 100 г/дм³.

Барію гідроксид 8-водний — згідно з ГОСТ 4107.

Кислота щавлева — згідно з ГОСТ 22180, перекристалізована та висушена до сталої маси за температури від 110 °С до 120 °С.

Вапно натронне — згідно з чинним нормативним документом.

Спирт етиловий ректифікований технічний — згідно з ДСТУ 4221 або ГОСТ 18300.

Молібденова рідина: 36 г молібденовокислого амонію розчиняють у 30 см³ розчину аміаку та 50 см³ води; 115 см³ розчину аміаку обережно вливають у 575 см³ азотної кислоти, розведеної 1:1, і додають 230 см³ води. Отримані розчини охолоджують і змішують, обережно вливаючи перший розчин у другий, ретельно збовтуючи, щоб утворювана біла каламуть розчинилася. При цьому потрібно періодично охолоджувати розчин, не допускаючи його нагрівання. Потім розчин витримують протягом 48 год. Перед застосуванням розчин молібденової рідини фільтрують на щільний фільтр.

Індикатор фенолфталеїн, спиртовий розчин з масовою концентрацією 10 г/дм³: 1 г фенолфталеїну розчиняють у 60 см³ етилового спирту і додають 40 см³ води.

Вода нейтральна: до 1 дм³ дистильованої води, з якої попередньо вилучають вуглекислоту кип'ятінням від 2 год до 3 год, додають 5 см³ розчину фенолфталеїну і таку кількість стандартного розчину гідроксиду натрію, щоб вода набула стійкого рожевого кольору. Потім до розчину додають краплями стандартний розчин азотної кислоти до зникнення забарвлення. 50 см³ нейтралізованої у такий спосіб води мають забарвитися у рожевий колір від додавання однієї краплі стандартного розчину гідроксиду натрію.

Натрію гідроксид — згідно з ГОСТ 4328, стандартний розчин: 35 г натрію гідроксиду розчиняють у 10 дм³ холодної води, звільненої від вуглекислоти попереднім кип'ятінням від 2 год до 3 год. До розчину додають 5 г гідроксиду барію, перемішують і витримують від 2 діб до 3 діб, доки утворений осад вуглекислого барію відстоїться повністю. Розчин зберігають у бутлі, закритому гумовою пробкою з двома отворами: в один з них уставляють поглинач з натронним вапном, в інший — сифонну трубку з краном, що не доходить до дна бутля на 0,5 см, із загнутим вгору кінцем.

Прозорий розчин сифонують в інший бутель і зберігають, як зазначено вище.

Кислота азотна, стандартний розчин: 50 см³ азотної кислоти вміщують у бутель і розводять до об'єму 10 дм³ водою, з якої попередньо вилучають вуглекислоту кип'ятінням від 2 год до 3 год. 1 см³ розчину азотної кислоти має відповідати приблизно 1 см³ титрованого розчину гідроксиду натрію. Розчин зберігають у бутлі, закритому гумовою пробкою з двома отворами: в один з них уставляють поглинач з натронним вапном, в інший — сифонну трубку з краном, що не доходить до дна бутля на 0,5 см.

Співвідношення між об'ємами стандартних розчинів гідроксиду натрію й азотної кислоти встановлюють так: у конічну колбу місткістю 250 см³ наливають з бюретки 25 см³ розчину гідроксиду натрію, додають 25 см³ нейтральної води і титрують стандартним розчином азотної кислоти до зникнення рожевого кольору.

Коефіцієнт K , що визначає співвідношення між об'ємами розчинів гідроксиду натрію та азотної кислоти, обчислюють за формулою:

$$K = \frac{V}{V_1}, \quad (3)$$

де V — об'єм розчину гідроксиду натрію, витрачений для титрування, см³;

V_1 — об'єм розчину азотної кислоти, витрачений на титрування, см³.

Масову концентрацію розчину гідроксиду натрію встановлюють за наважкою щавлевої кислоти або за стандартним зразком, близьким за складом і масовою часткою фосфору до аналізованої проби.

Масову концентрацію розчину гідроксиду натрію T_1 , виражену у грамах фосфору на 1 см³ розчину, обчислюють за формулою:

$$T_1 = \frac{m}{V} \cdot 0,0214, \quad (4)$$

де m — наважка щавлевої кислоти, г;

V — об'єм розчину гідроксиду натрію, витрачений на титрування щавлевої кислоти, см³;

0,0214 — співвідношення еквівалентних мас фосфору та щавлевої кислоти.

5.3 Аналізування

Наважку сталі або чавуну залежно від масової частки фосфору, наведеної в таблиці 2, вміщують у конічну колбу місткістю 250 см³, накривають колбу годинниковим склом і розчиняють нагріваючи у 30—40 см³ азотної кислоти, розведеної 1:1. Після розчинення наважки знімають годинникове скло і кип'ятять розчин до видалення оксидів азоту.

Таблиця 2

Масова частка фосфору, %					Наважка проби, г
Від	0,02	до	0,08	включ.	2,0
Понад	0,08	«	0,25	«	1,0
«	0,25	«	1,00	«	0,5
«	1,0	«	2,5	«	0,2

Якщо утворюється осад (графіт або кремнієва кислота), його відфільтровують на фільтр «біла стрічка» з додаванням невеликої кількості беззольної паперової маси. Фільтрат збирають у конічну колбу місткістю 300 см³. Осад на фільтрі промивають 6—8 разів гарячою азотною кислотою, розведеною 1:100. Фільтр із осадом відкидають, якщо масова частка кремнію у пробі становить не більше ніж 1,5 %.

Якщо масова частка кремнію у пробі становить понад 1,5 %, фільтр із осадом кремнієвої кислоти вміщують у платиновий тигель, висушують, озолують і прожарюють за температури від 800 °С до 900 °С. Потім осад змочують 2—3 краплями води, додають 8—10 крапель азотної кислоти, 3—5 см³ фтористоводневої кислоти й обережно випарюють уміст тигля насухо. Залишок у тиглі сплавляють з 1—2 г вуглекислого натрію за температури від 1000 °С до 1100 °С. Плав вилуговують азотною кислотою, розведеною 1:10, під час кип'ятіння. Тигель обмивають водою, отриманий розчин фільтрують на фільтр середньої щільності та приєднують до основного розчину. Розчин випарюють до 50—60 см³.

Примітка. Допустимо видаляти кремній використовуючи скловуглецевий тигель, як зазначено в 4.3.1.

До киплячого розчину додають 5 см³ розчину марганцевокислого калію і кип'ять розчин до випадання бурого осаду діоксиду марганцю. Не припиняючи нагрівання, додають краплями розчин азотистокислого натрію до повного розчинення осаду та отримання прозорого розчину. Розчин кип'ять до видалення оксидів азоту та охолоджують.

Якщо масова частка миш'яку в аналізованій пробі перевищує 10 % від масової частки фосфору або якщо масова частка миш'яку невідома, миш'як видаляють відгоном. Для цього розчин випарюють насухо, до сухого залишку додають 10 см³ соляної кислоти і знову випарюють розчин насухо. Цю операцію виконують тричі. Сухий залишок розчиняють нагріваючи у 15 см³ соляної кислоти, додають 10 см³ розчину броміду амонію або броміду калію і випарюють до стану вологих солей. Випарювання розчину до стану вологих солей повторюють, додаючи перед випарюванням 10 см³ соляної кислоти. Потім додають 10 см³ азотної кислоти й випарюють розчин до стану вологих солей. Додають азотну кислоту і випарюють до стану вологих солей двічі. Після цього додають 10 см³ азотної кислоти, 10—15 см³ води і нагрівають до розчинення солей та охолоджують.

До отриманого розчину додають розчин аміаку до початку випадання осаду гідроксиду заліза, який розчиняють кількома краплями азотної кислоти, після чого додають 5 см³ кислоти у надлишок.

Розчин нагрівають до температури від 50 °С до 60 °С, додають 50 см³ молібденової рідини і збовтують протягом кількох хвилин до випадання жовтого осаду фосфорномолібденовокислого амонію. Осад відстоюють у тепломі місці від 2 год до 3 год.

Осад відфільтровують на фільтр «синя стрічка», який містить невелику кількість фільтропаперової маси. Колбу, у якій осаджували, та осад на фільтрі промивають 5—7 разів азотною кислотою, розведеною 1:100, до видалення іонів заліза. Для перевіряння повноти відмивання осаду від заліза відбирають у пробірку 0,5—1,0 см³ промивної рідини і додають 3—5 крапель роданіду амонію. Якщо осад відмити від іонів заліза, рідина у пробірці має залишитися безбарвною.

Потім осад на фільтрі промивають розчином азотнокислого калію до повного видалення азотної кислоти. Для перевіряння повноти відмивання осаду в пробірку відбирають від 2 см³ до 3 см³ фільтрату, додають дві краплі розчину фенолфталеїну і одну краплю розчину гідроксиду натрію. Якщо осад відмити, то розчин у пробірці має набути рожевого кольору.

Фільтрат відкидають. Фільтр із осадом вміщують у ту саму колбу, в якій осаджували, додають 25 см³ нейтральної води, п'ять крапель фенолфталеїну, розривають фільтр скляною паличкою на дрібні частинки та збовтують уміст колби. Потім додають з бюретки стандартний розчин гідроксиду натрію до появи стійкого рожевого кольору та 3—5 см³ у надлишок, закривають колбу гумовою пробкою і збовтують до повного розчинення осаду. Пробку виймають, обполіскують її та стінки колби нейтральною водою і титрують надлишок розчину гідроксиду натрію стандартним розчином азотної кислоти до зникнення рожевого кольору.

Одночасно з аналізуванням проводять контрольний дослід на забруднення реактивів. До фільтра з осадом контрольного дослідження додають 25 см³ нейтральної води, 25 см³ стандартного розчину гідроксиду натрію і після розчинення осаду титрують надлишок гідроксиду натрію стандартним розчином азотної кислоти, як зазначено вище.

5.4 Опрацювання результатів

Масову частку фосфору X_2 у відсотках обчислюють за формулою:

$$X_2 = \frac{(V - V_1K) \cdot T_1 \cdot 100}{m}, \quad (5)$$

де V — об'єм розчину гідроксиду натрію, використаний з надлишком для розчинення осаду фосфорномолібденовокислого амонію, см³;

V_1 — об'єм розчину азотної кислоти, витрачений на титрування надлишку гідроксиду натрію з урахуванням об'єму, витраченого на титрування розчину контрольного дослідження, см³;

T_1 — масова концентрація розчину гідроксиду натрію, у грамах фосфору на 1 см³ розчину;

K — коефіцієнт співвідношення між об'ємами стандартних розчинів гідроксиду натрію та азотної кислоти;

m — маса наважки проби, г.

6 НОРМИ ТОЧНОСТІ

Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки фосфору наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

У відсотках

Масова частка фосфору					Границя допустимої похибки результатів аналізу Δ	Допустима розбіжність			
						двох середніх результатів аналізу, отриманих у різних умовах, D_2	двох паралельних визначень d_2	трьох паралельних визначень d_3	результатів аналізу стандартного зразка від атестованого значення δ
Від	0,005	до	0,010	включ.	0,0018	0,0020	0,0018	0,0020	0,0010
Понад	0,01	«	0,02	«	0,0024	0,0030	0,0025	0,0030	0,0015
«	0,02	«	0,05	«	0,004	0,005	0,004	0,005	0,003
«	0,05	«	0,10	«	0,006	0,007	0,006	0,007	0,004
«	0,1	«	0,2	«	0,009	0,011	0,009	0,011	0,006
«	0,2	«	0,5	«	0,013	0,017	0,014	0,017	0,009
«	0,5	«	1,0	«	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02
«	1,0	«	2,5	«	0,04	0,05	0,04	0,05	0,03

7 ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ОПЕРАТОРА

До роботи з обладнанням допускають осіб, які вивчили методику виконання вимірювань, інструкції з експлуатації устаткування і правила експлуатування електроустановок, пройшли відповідний інструктаж і яких допущено до роботи у встановленому на підприємстві (організації) порядку.

8 ВИМОГИ ЩОДО БЕЗПЕКИ

8.1 Під час аналізування треба дотримуватися вимог щодо безпеки, викладених в інструкціях, що діють у хімічних лабораторіях, і розроблених згідно з ГОСТ 12.1.004, ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.1.010, ДСТУ 7237 та іншими чинними нормативними документами.

8.2 Особливо важливо пам'ятати про вибухонебезпечність парів хлорної кислоти у присутності аміаку, сполук азоту й органічних речовин.

Код УКНД 77.080.01

Ключові слова: чавун, сталь, фосфор, фотометричний метод, титриметричний метод, наважка, похибка, градувальний графік, розчин, стандартний зразок.