

## ХРОМ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ

## Метод определения фосфора

Metallic chrome.  
Method for determination of phosphorus

ГОСТ

13020.4-85

(СТ СЭВ 4506-84)

Взамен

ГОСТ 13020.4-75

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20 мая 1985 г. № 1411 срок действия установлен

с 01.07.86

до 01.07.96

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения фосфора в металлическом хrome (при массовой доле фосфора от 0,002 до 0,04%).

Метод основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополикислоты, восстановлении ее или в хлорсерноокислой среде аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмяновиннокислого калия или в солянокислой среде ионами двухвалентного железа в присутствии солянокислого гидроксиламина до соединения, окрашенного в синий цвет, и измерении его оптической плотности. Хром предварительно отгоняют в виде хлористого хрома.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4506-84.

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде стружки толщиной не более 0,5 мм по ГОСТ 23916-79.

## 2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77 и разбавленная 1:20 и 1:50.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77 и разбавленная 1:1 и плот-

Издание официальное

Перепечатка воспрещена



ностью 1,105 г/см<sup>3</sup>: 560 см<sup>3</sup> соляной кислоты разбавляют до метки водой в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и перемешивают.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, насыщенная бромом: к 1 дм<sup>3</sup> соляной кислоты приливают 50 см<sup>3</sup> брома, осторожно перемешивают и хранят в прохладном месте под тягой.

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275—73, 10 %-ный раствор.

Бром по ГОСТ 4109—79.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота хлорная, 42 или 57 %-ный раствор.

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, 10 %-ный раствор: 100 г квасцов помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в 200 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:20), доливают до метки этим же раствором серной кислоты и перемешивают.

Гидроксилamina гидрохлорид по ГОСТ 5456—79, 20 %-ный свежеприготовленный раствор.

Калий винноокислый кислый по ГОСТ 3654—79.

Сурьмы (III) окись.

Калий сурьмяновинноокислый, 0,15 %-ный раствор. При отсутствии реактива его готовят: 28,2 г кислого винноокислого калия растворяют при кипячении в 600 см<sup>3</sup> воды и добавляют небольшими порциями 14,6 г окиси сурьмы. При получении непрозрачного раствора его отфильтровывают. Раствор охлаждают до температуры (0—5) °С и выдерживают при этой температуре в течение 2—3 ч. 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, 2 %-ный свежеприготовленный раствор.

Спирт этиловый, ректификованный по ГОСТ 5962—67.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, 5 %-ный свежеприготовленный раствор. При необходимости молибденовокислый аммоний перекристаллизовывают: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см<sup>3</sup> воды при нагревании до 80 °С. Раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают, приливают 300 см<sup>3</sup> этилового 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. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Реактивная смесь: 1,74 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды и приливают 20 см<sup>3</sup> серной кислоты. Раствор охлаждают, разбавляют до 250 см<sup>3</sup> водой и перемешивают.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198—75.

Стандартные растворы фосфора:

раствор А: 0,4394 г фосфорнокислого калия, предварительно высушенного при температуре 105—110 °С до постоянной массы и охлажденного в эксикаторе, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> примерно в 200 см<sup>3</sup> воды, затем раствор доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Массовая концентрация фосфора в растворе А равна 0,0001 г/см<sup>3</sup>;

раствор Б: 10 см<sup>3</sup> раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед применением.

Массовая концентрация фосфора в растворе Б равна 0,000005 г/см<sup>3</sup>.

### 3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску пробы массой 0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, насыщенной бромом, накрывают колбу стеклом и растворяют навеску при слабом нагревании. В момент растворения добавляют еще 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, насыщенной бромом, и снова нагревают до полного растворения навески. Раствор выпаривают досуха, приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и растворяют соли при нагревании, затем добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора бромистого аммония и выпаривают досуха. Приливают 40 см<sup>3</sup> хлорной кислоты и выпаривают до выделения обильных паров хлорной кислоты.

Для удаления основной массы хрома прибавляют по каплям соляную кислоту и отгоняют хром в виде красно-бурых паров хлористого хрома. 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 хром путем прибавления 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 см<sup>3</sup> воды. Нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество фильтровальной 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, озолотят и прокаляют при температуре 600—700 °С. Охладив тигель, остаток смачивают 2—3 каплями воды, прибавляют 2—3 капли серной кислоты, 3—4 см<sup>3</sup> раствора фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Остаток прокаляют при температуре 600—700 °С, охлаждают, прибавляют 1 г углекислого натрия и сплавляют при

температуре 950 °С. Полученный плав выщелачивают в стакане вместимостью 150 см<sup>3</sup> в 50 см<sup>3</sup> горячей серной кислоты (1:50) и присоединяют к основному раствору.

К объединенному раствору объемом 150—200 см<sup>3</sup> прибавляют 10 см<sup>3</sup> железоаммонийных квасцов, осторожно нейтрализуют аммиаком до начала выпадения в осадок гидроокисей металлов и добавляют дополнительно 2—3 см<sup>3</sup> аммиака. Раствор нагревают до кипения, кипятят в течение 2—3 мин и дают осадку отстояться. Осадок гидроокисей, содержащий фосфор, отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают 6—8 раз горячим раствором аммиака.

Осадок смывают в стакан, в котором проводилось осаждение, и растворяют в 30 см<sup>3</sup> горячей соляной кислоты (1:1). Фильтр промывают 2—3 раза тем же раствором соляной кислоты, 6—8 раз водой и собирают фильтрат в тот же стакан, в котором проводилось осаждение. Раствор выпаривают до объема около 40 см<sup>3</sup>.

3.2. При использовании в качестве восстановителя раствора аскорбиновой кислоты в присутствии раствора сурьмяновиннокислого калия и массовой доле фосфора от 0,002 до 0,04 % поступают следующим образом.

3.2.1. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

В стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup> отбирают 25 см<sup>3</sup> фильтрата, приливают 1 см<sup>3</sup> хлорной кислоты и нагревают до выделения паров хлорной кислоты.

Соли растворяют в 20 см<sup>3</sup> воды, приливают 5 см<sup>3</sup> раствора пирросернистокислого натрия и кипятят в течение 2—3 мин. Раствор охлаждают, приливают 5 см<sup>3</sup> реактивной смеси, 10 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты и 1 см<sup>3</sup> раствора сурьмяновиннокислого калия. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 680 до 750 нм или от 830 до 920 нм, обеспечивающей наибольшую чувствительность определения фосфора. Раствором сравнения служит вода.

Массу фосфора находят по градуировочному графику после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы или методом сравнения по стандартным образцам металлического хрома, близким по составу к анализируемому металлическому хрому и проведенным через все стадии анализа.

3.2.2. Построение градуировочного графика

В семь из восьми стаканов вместимостью по 100 см<sup>3</sup> каждый отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0,0000025; 0,000005; 0,00001; 0,00002; 0,00003;

0,00004; 0,00005 г фосфора. В восьмой стакан стандартный раствор не отбирают. В каждый стакан прибавляют по 1 см<sup>3</sup> хлорной кислоты, выпаривают растворы до паров хлорной кислоты и далее поступают, как указано в п. 3.2.1.

Раствором сравнения служит раствор восьмого стакана, не содержащий стандартного раствора фосфора.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующему им содержанию фосфора строят градуировочный график.

3.3. При использовании в качестве восстановителя раствора соли двухвалентного железа в присутствии раствора солянокислого гидроксилamina и содержании фосфора свыше 0,005 % поступают следующим образом.

3.3.1. Раствор, подготовленный по п. 3.1, переносят в мерную колбу, вместимость которой указана в табл. 1, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Таблица 1

Массовая доля фосфора в анализируемой пробе, %	Вместимость мерной колбы для разбавления, см <sup>3</sup>	Объем аликвотной части раствора пробы, см <sup>3</sup>	Масса навески соответствующей аликвотной части раствора, г	Вместимость мерной колбы для фотометрирования, см <sup>3</sup>
От 0,005 до 0,02	50	20	0,2	50
Св. 0,02 > 0,04	100	25	0,125	100

Раствор фильтруют в сухой стакан через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

В два стакана вместимостью по 100 см<sup>3</sup> каждый в зависимости от содержания фосфора (см. табл. 1) помещают аликвотную часть раствора. При содержании фосфора свыше 0,02 % к аликвотной части приливают дополнительно 1,5 см<sup>3</sup> железоаммонийных квасцов.

При непрерывном перемешивании добавляют аммиак до образования небольшого устойчивого осадка гидроокиси железа, который растворяют, добавляя осторожно по каплям, при перемешивании, раствор соляной кислоты плотностью 1,105 г/см<sup>3</sup>. Избыток соляной кислоты не допускается.

К прозрачным растворам в зависимости от вместимости применяемой при фотометрировании мерной колбы прибавляют соответственно 5 или 10 см<sup>3</sup> раствора солянокислого гидроксилamina и нагревают (не доводя до кипения) до исчезновения желтой окраски растворов. Если растворы сохраняют желтоватую окраску, к ним добавляют по 2—3 капли раствора аммиака. При появлении муты добавляют по 2—3 капли соляной кислоты плотностью

1,105 г/см<sup>3</sup>. Обесцвеченные растворы охлаждают и в зависимости от содержания фосфора переливают в мерные колбы вместимостью, указанной в табл. 1.

В одну из мерных колб приливают по каплям, перемешивая, соответственно 5 или 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты плотностью 1,105 г/см<sup>3</sup>, 4 или 8 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония и после перемешивания в течение 1—1,5 мин раствор доливают водой до метки, затем снова перемешивают.

Раствор второй мерной колбы, содержащий все применяемые реактивы, за исключением раствора молибденовокислого аммония, служит раствором сравнения.

Через 15 мин измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре при длине волны 720 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 680 до 900 нм.

Массу фосфора находят по градуировочному графику после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы или методом сравнения по стандартным образцам металлического хрома, близким по составу к анализируемому металлическому хрому и проведенным через все стадии анализа.

При использовании для фотометрирования раствора в мерной колбе вместимостью 50 см<sup>3</sup> в формулу расчета результатов анализа необходимо внести соответствующую корректировку.

### 3.3.2. Построение градуировочного графика

В семь из восьми колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> каждая отбирают 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0 и 16,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005; 0,00006; 0,00007; 0,00008 г фосфора. В восьмую колбу стандартный раствор не отбирают.

В каждую колбу приливают по 25 см<sup>3</sup> воды, по 4 см<sup>3</sup> железо-аммонийных квасцов, растворы нейтрализуют аммиаком до выпадения осадка гидроокиси железа, который растворяют, добавляя осторожно, по каплям, перемешивая, раствор соляной кислоты плотностью 1,105 г/см<sup>3</sup>. Избыток соляной кислоты не допускается.

К прозрачным растворам прибавляют 10 см<sup>3</sup> раствора солянокислого гидроксилamina и нагревают (не доводя до кипения) до исчезновения желтой окраски растворов. Если растворы сохраняют желтоватую окраску, к ним прибавляют по 2—3 капли раствора аммиака. При появлении муты добавляют по 2—3 капли раствора соляной кислоты плотностью 1,105 г/см<sup>3</sup> и обесцвеченные растворы охлаждают. Раствор переливают в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают по 10 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты плотностью 1,105 г/см<sup>3</sup> по каплям, перемешивая, по 8 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония и после перемешивания в течение 1—1,5 мин. Растворы доливают водой до метки, после чего снова перемешивают.

Через 15 мин измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре при длине волны 720 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 680 до 900 нм.

Раствором сравнения служит раствор восьмой колбы, не содержащий стандартного раствора фосфора.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующему им содержанию фосфора строят градуировочный график.

#### 4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

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

$m$  — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора пробы, 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 анализируемого раствора металлического хрома;

$D_1$  — 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. 2.

Таблица 2

Массовая доля фосфора, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,002 до 0,005 включ.	0,002
Св. 0,005 » 0,010 »	0,003
» 0,010 » 0,020 »	0,004
» 0,02 » 0,04 »	0,007