

БРОНЗЫ ОЛОВЯННЫЕ
Методы определения фосфора

ГОСТ
1953.4—79

Tin bronze. Methods for the determination of phosphorus

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.81

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения фосфора (от 0,005 % до 1,2 %) и титриметрический метод (от 0,3 % до 1,2 %) в оловянных бронзах по ГОСТ 5017, ГОСТ 613 и ГОСТ 614.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1531—79.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением по п. 1.1 ГОСТ 1953.1.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА (от 0,01 % до 0,5 %)

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании желтого фосфорнованадиевомолибденового комплекса и измерении его оптической плотности.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 2:3, 1:1 и 1:5.

Кислота борная по ГОСТ 9656, раствор 40 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 10 г/дм³.

Смесь кислот для растворения готовят следующим образом: 320 см³ концентрированной азотной кислоты и 120 см³ соляной кислоты разбавляют водой до 1000 см³.

Аммоний ванадиевокислый мета по ГОСТ 9336; готовят следующим образом: 2,5 г ванадиевокислого аммония растворяют в 500—700 см³ горячей воды в мерной колбе вместимостью 1 дм³, раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 20 см³ азотной кислоты, доливают до метки водой, перемешивают и фильтруют.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный из спиртового раствора, свежеприготовленный раствор 100 г/дм³ (перекристаллизацию молибденовокислого аммония по ГОСТ 1953.9. Определение кремния).

Водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929, 3 %-ный раствор.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198.

Стандартные растворы фосфора готовят следующим образом: 0,4395 г однозамещенного фосфорнокислого калия или 0,4586 г двузамещенного фосфорнокислого натрия (предварительно высушенных при 105 °С до постоянной массы) помещают в мерные колбы вместимостью 250 см³ (раствор А), 500 см³ (раствор Б) и 1000 см³ (раствор В), растворяют в воде, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор А содержит 0,0004 г фосфора.

Раствор Б содержит 0,0002 г фосфора.

Раствор В содержит 0,0001 г фосфора.

2.3. Проведение анализа

2.2—2.3. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3.1. Навеску бронзы массой 1 г при массовой доле фосфора от 0,005 % до 0,1 % помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, добавляют 20 см³ смеси кислот для растворения, стакан накрывают часовым стеклом и растворяют сначала на холоду, а затем при нагревании до полного растворения пробы. К раствору приливают 1 см³ перекиси водорода, нагревают до кипения и кипятят 3 мин до удаления окислов азота (не следует допускать бурного и длительного кипения раствора).

Стенки стакана и стекло ополаскивают водой, приливают 10 см³ раствора ванадиевокислого аммония, 10 см³ раствора молибденовокислого аммония, хорошо перемешивают, охлаждают и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см или на спектрофотометре в кювете поглощающего слоя 1 см при длине волны 440 нм.

В качестве раствора сравнения используют раствор того же образца, только без добавления ванадиевокислого аммония и молибденовокислого аммония.

2.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью по 50 см³ помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0 и 14,0 см³ стандартного раствора В фосфора и 15 см³ смеси кислот, 1 см³ перекиси водорода. Далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1. По полученным данным строят градуировочный график.

Оптическую плотность раствора измеряют относительно раствора, не содержащего фосфора.

2.3.1, 2.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.3.3. Навеску бронзы массой 0,5 г при массовой доле фосфора свыше 0,1 % помещают в стакан вместимостью 100 см³, добавляют 20 см³ смеси кислот для растворения и умеренно нагревают до полного растворения. Добавляют 1 см³ раствора перекиси водорода и осторожно кипятят 3—5 мин, избегая бурного и продолжительного кипения. Затем добавляют 10 см³ раствора ванадиевокислого аммония, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ раствора молибденовокислого аммония, доливают водой до метки и перемешивают. Через 5 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром или на спектрофотометре при длине волны 470 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Раствором сравнения служит раствор пробы, в который не добавляют раствор молибденовокислого аммония.

2.3.4. Построение градуировочного графика

В десять стаканов вместимостью по 100 см³ помещают по 0,5 г меди и в восемь из них добавляют 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 и 10 см³ стандартного раствора Б; 8,0; 10,0 и 15,0 см³ стандартного раствора А.

Во все стаканы добавляют по 20 см³ смеси кислот и далее поступают, как указано в п. 2.3.3. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий фосфора.

По полученным данным строят градуировочный график.

2.3.3, 2.3.4. (Введены дополнительно, Изм. № 1).

2.4. Обработка результатов

2.4.1. 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 бронзы, г.

2.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений (d — показатель сходимости при $n = 3$), указанных в таблице.

| Массовая доля фосфора, % | <i>d</i> , % | <i>D</i> , % | Массовая доля фосфора, % | <i>d</i> , % | <i>D</i> , % |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------|--------------|
| От 0,005 до 0,01 включ. | 0,001 | 0,001 | От 0,1 до 0,2 включ. | 0,01 | 0,01 |
| Св. 0,01 * 0,02 * | 0,002 | 0,003 | Св. 0,2 * 0,5 * | 0,02 | 0,03 |
| * 0,02 * 0,05 * | 0,003 | 0,004 | * 0,5 * 0,8 * | 0,03 | 0,04 |
| * 0,05 * 0,10 * | 0,005 | 0,007 | * 0,8 * 1,2 * | 0,05 | 0,07 |

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (*D* — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в таблице.

2.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным по ГОСТ 8.315, или методом добавок или сопоставлением результатов, полученных титриметрическим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

2.4.3, 2.4.4. (Введены дополнительно, Изм. № 2).**3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА (от 0,3 % до 1,2 %)****3.1. Сущность метода**

Метод основан на осаждении фосфора в виде фосфоромолибдата аммония, растворении осадка в титрованном растворе щелочи и титровании избытка ее раствором кислоты.

3.2. Реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1 и 0,1 моль/дм³.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180.

Смесь кислот для растворения, свежеприготовленная; готовят следующим образом: смешивают один объем азотной кислоты и три объема соляной кислоты.

Кислота щавелевая 0,05 моль/дм³ раствор; готовят следующим образом: 6,3034 г щавелевой кислоты, предварительно высушенной при 105 °С, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в 100 см³ воды, доливают до метки водой и перемешивают.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 40 г/дм³.

Калий азотистокислый по ГОСТ 4144, раствор 50 г/дм³.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217, раствор 20 г/дм³.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765.

Раствор молибдатного реагента; готовят следующим образом: 80 г молибденовокислого аммония растворяют на холоду в 640 см³ воды, к которой добавлено 160 см³ аммиака, и раствор вливают тонкой струей при постоянном перемешивании в смесь, состоящую из 720 см³ воды и 480 см³ концентрированной азотной кислоты, и перемешивают. Через 3—5 дней раствор отфильтровывают.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Фенолфталеин по НД, раствор 10 г/дм³ в этиловом спирте.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, 0,1 моль/дм³ раствор; готовят следующим образом: 4 г гидроксида натрия помещают в стакан вместимостью 300 см³, растворяют в прокипяченной воде, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Установка коэффициента молярности раствора гидроксида натрия 25 см³ 0,1 моль/дм³ раствора гидроксида натрия помещают в колбу вместимостью 250 см³. Добавляют 2—3 капли фенолфталеина, и постоянно перемешивая, титруют 0,05 моль/дм³ раствором щавелевой кислоты до обесцвечивания раствора.

Коэффициент молярности гидроксида натрия вычисляют по формуле

$$K = \frac{V}{25},$$

где *V* — объем 0,05 моль/дм³ раствора щавелевой кислоты, израсходованный на титрование, см³.

3.3. Проведение анализа

Навеску сплава массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 20 см³ смеси кислот, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. Стекло ополаскивают концентрированной соляной кислотой, раствор упаривают до объема 2—3 см³, добавляют 10 см³ бромистоводородной кислоты и выпаривают досуха. В колбу добавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Выпаривание с концентрированной соляной кислотой повторяют 3—4 раза для полного удаления олова. К сухому остатку добавляют 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, добавляют 80—100 см³ воды и нагревают до 60—70 °С для растворения солей. Добавляют раствор марганцовокислого калия до выпадения осадка двуокиси марганца, приливают по каплям раствор азотистокислого калия до исчезновения осадка двуокиси марганца. Затем добавляют 10 г азотнокислого аммония и 30 см³ раствора молибдатного реагента, хорошо перемешивают 3—5 мин до выпадения желтого фосфоромолибдата и оставляют стоять на ночь.

Осадок отфильтровывают на плотный фильтр с фильтробумажной массой. стакан и осадок на фильтре промывают раствором азотнокислого калия до исчезновения кислой реакции (проба по индикаторной бумаге) или поступают следующим образом: в пробирку помещают 1—2 см³ фильтрата, 2—3 капли раствора фенолфталеина и каплю раствора гидроксида натрия. Розовая окраска свидетельствует о полноте промывания осадка.

Промытый осадок переносят в колбу, в которой проводилось осаждение, растворяют в 0,1 моль/дм³ растворе гидроксида натрия, размельчают фильтр перемешиванием, добавляют 3—5 капель раствора фенолфталеина и оттитровывают избыток гидроксида натрия 0,1 н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора.

3.2, 3.3. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(V_1 \cdot K - V_2) \cdot T}{m},$$

где V_1 — объем 0,1 моль/дм³ раствора гидроксида натрия, см³;

V_2 — объем 0,1 моль/дм³ раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование избытка гидроксида натрия, см³;

K — коэффициент нормальности раствора гидроксида натрия;

T — титр 0,1 моль/дм³ раствора гидроксида натрия, равный 0,000135 г/см³ фосфора;

m — навеска сплава, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых расхождений (d — показатель сходимости при $n = 3$), указанных в таблице.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в таблице.

3.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным по ГОСТ 8.315, или сопоставлением результатов, полученных фотометрическим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

3.4.3, 3.4.4. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР
2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10.10.79 № 3899
3. Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1531—79
4. ВЗАМЕН ГОСТ 1953.4—74
5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

| Обозначение НТД, на который дана ссылка | Номер пункта, подпункта | Обозначение НТД, на который даны ссылки | Номер пункта, подпункта |
|---|-------------------------|---|-------------------------|
| ГОСТ 8.315—97 | 2.4.4, 3.4.4 | ГОСТ 4328—77 | 3.2 |
| ГОСТ 613—79 | Вводная часть | ГОСТ 4461—77 | 3.2 |
| ГОСТ 614—97 | Вводная часть | ГОСТ 5017—74 | Вводная часть |
| ГОСТ 1953.1—79 | 1.1 | ГОСТ 9336—75 | 2.2 |
| ГОСТ 1953.9—79 | 2.2 | ГОСТ 9656—75 | 2.2 |
| ГОСТ 2062—77 | 3.2 | ГОСТ 10929—76 | 2.2 |
| ГОСТ 3118—77 | 2.2, 3.2 | ГОСТ 18300—87 | 3.2 |
| ГОСТ 3760—79 | 3.2 | ГОСТ 20490—75 | 3.2 |
| ГОСТ 3765—78 | 2.2., 3.2 | ГОСТ 22180—76 | 3.2 |
| ГОСТ 4144—79 | 3.2 | ГОСТ 22867—77 | 3.2 |
| ГОСТ 4198—75 | 2.2 | ГОСТ 25086—87 | 1.1, 2.4.4, 3.4.4 |
| ГОСТ 4217—77 | 3.2 | | |

6. Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)
7. ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2, утвержденными в феврале 1983 г., августе 1990 г. (ИУС 6—83, 11—90)