

**ФЕРРОСИЛИКОЦИРКОНИЙ****Методы определения фосфора**Ferrosilicozirconium Methods for  
determination of phosphorus**ГОСТ  
17001.5—86****Взамен  
ГОСТ 17001.5—71**

ОКСТУ 0809

**Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24 ноября  
1986 г. № 3512 срок действия установлен****с 01.01.88  
до 01.01.98****Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт устанавливает методы определения фосфора в ферросиликоцирконии: фотометрический — при массовой доле от 0,02 до 0,30% и экстракционно-фотометрический — при массовой доле от 0,02 до 0,10%.

**1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13020 0—75.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613—73.

**2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД****2.1. Сущность метода**

Метод основан на реакции образования желтой фосфорно-молибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее в солянокислой среде ионами двухвалентного железа в присутствии солянокислого гидроксиламина или тиомочевины до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет.

Мешающее влияние циркония устраняют осаждением циркония гидроокисью натрия

**2.2 Аппаратура, реактивы и растворы**  
Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр



Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1 и 1:20.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1, и плотностью 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.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм<sup>3</sup>.

Квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205—77, серноокислый раствор с массовой концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup>: 100 г квасцов растворяют в 1 дм<sup>3</sup> раствора серной кислоты (1:20).

Массовая концентрация железа в растворе равна 0,0116 г/см<sup>3</sup>.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456—79, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup>.

Медь (II) серноокислая 5-водная по ГОСТ 4165—78, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup>.

Тиомочевина по ГОСТ 6344—73, раствор с массовой концентрацией 80 г/дм<sup>3</sup>.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Восстановительная смесь: 150 см<sup>3</sup> раствора серноокислой меди смешивают с 700 см<sup>3</sup> раствора тиомочевины. После отстаивания в течение 24 ч смесь фильтруют и осадок отбрасывают.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм<sup>3</sup>. При необходимости молибденовокислый аммоний перекристаллизовывают: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см<sup>3</sup> воды при нагревании до 80°C. Раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают, приливают 300 см<sup>3</sup> спирта, перемешивают и через 1 ч осадок фильтруют под вакуумом на фильтр средней плотности, помещенный в воронку Бюхнера. Осадок промывают 2—3 раза спиртом и высушивают на воздухе.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198—75. При необходимости фосфорнокислый калий перекристаллизовывают: 100 г однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в 150 см<sup>3</sup> горячей воды при нагревании; после чего выливают раствор тонкой струей в фарфоровую чашку, энергично перемешивая стеклянной палочкой.

После охлаждения раствора до комнатной температуры, чашку с кристаллами охлаждают в холодной воде или холодильнике, перемешивая содержимое чашки. По охлаждении кристаллы отфильтровывают под вакуумом на воронке с пористой стеклянной пластинкой и промывают ледяной водой дважды по 5 см<sup>3</sup>.

Осадок переносят в стакан и растворяют в 80 см<sup>3</sup> горячей воды при нагревании; после чего повторяют перекристаллизацию как указано выше. Кристаллы фосфорнокислого однозамещенного калия высушивают при  $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$  в фарфоровой чашке до постоянной массы.

#### *Стандартные растворы фосфора*

Раствор А: 0,4394 г однозамещенного фосфорнокислого калия, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды, доливают водой до метки и перемешивают.

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

Раствор Б: 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация фосфора в растворе Б равна 0,00001 г/см<sup>3</sup>; готовят в день применения.

### 2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску ферросиликоциркония массой 0,5 г (при массовой доле фосфора от 0,02 до 0,15%) или массой 0,25 г (при массовой доле фосфора свыше 0,15 до 0,30%) помещают в платиновую чашку или чашку из стеклоуглерода, прибавляют 15 см<sup>3</sup> азотной кислоты и осторожно по каплям 5 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты.

После полного растворения навески приливают 15 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:1), выпаривают до обильных паров серной кислоты. Содержимое чашки охлаждают, стенки чашки обмывают водой и снова выпаривают до обильных паров серной кислоты.

После охлаждения соли растворяют в 30 см<sup>3</sup> воды, с добавлением 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1).

Содержимое чашки переносят в колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, нейтрализуют раствором гидроксида натрия до начала выделения гидроксида циркония, переносят в колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, в которой находится 50 см<sup>3</sup> горячего раствора гидроксида натрия. Раствор нагревают до кипения, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой, перемешивают и фильтруют в сухую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

2.3.2. При применении в качестве восстановителя тиомочевины в две конические колбы вместимостью по 100 см<sup>3</sup> каждая помещают по 25 см<sup>3</sup> фильтрата, приливают по 3 см<sup>3</sup> раствора железоммонийных квасцов, выпавший осадок гидроксида железа растворяют в соляной кислоте плотностью 1,105 г/см<sup>3</sup> и дают еще по 2 см<sup>3</sup> этой же кислоты в избыток. Затем приливают по 10 см<sup>3</sup> восстановительной смеси. Раствору дают постоять 5 мин, приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты плотностью 1,105 г/см<sup>3</sup> и в одну из колб по каплям и при перемешивании приливают 8 см<sup>3</sup> молибде-

новокислого аммония. Затем растворы переносят в мерные колбы вместимостью по 100 см<sup>3</sup>, доводят до метки водой и перемешивают.

Через 10—15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре в области светопропускания 680—880 нм.

В качестве раствора сравнения применяют раствор второй мерной колбы, не содержащий раствора молибденовокислого аммония.

2.3.3. При применении в качестве восстановителя соли двухвалентного железа в присутствии гидроксиламина в две конические колбы вместимостью по 100 см<sup>3</sup> помещают по 25 см<sup>3</sup> фильтра, приливают по 5 см<sup>3</sup> железоаммонийных квасцов. Выпавший осадок гидроксида железа растворяют соляной кислотой плотностью 1,105 г/см<sup>3</sup> и еще приливают по 5 см<sup>3</sup> этой же кислоты в избыток и нагревают до исчезновения мути.

При непрерывном перемешивании и по каплям приливают раствор аммиака до образования небольшого устойчивого осадка гидроксида железа, который растворяют соляной кислотой плотностью 1,105 г/см<sup>3</sup>, не допуская ее избытка. К растворам приливают по 10 см<sup>3</sup> раствора солянокислого гидроксиламина, нагревают, не доводя до кипения, до исчезновения желтой окраски раствора.

Бесцветные растворы быстро охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью по 100 см<sup>3</sup> и прибавляют по 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты плотностью 1,105 г/см<sup>3</sup>.

Затем в одну из колб по каплям и при перемешивании прибавляют 8 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония. После перемешивания в течение 1—2 мин растворы доливают водой до метки и снова перемешивают.

Через 10—15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 680 до 900 нм.

В качестве раствора сравнения применяют раствор второй мерной колбы, не содержащий раствора молибденовокислого аммония.

Массу фосфора находят по градуировочному графику после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы или методом сравнения со стандартными образцами ферросиликоциркония, близкими по составу к анализируемому ферросиликоцирконю и проведенными через все стадии анализа.

#### 2.3.4. Построение градуировочного графика.

В семь конических колб из восьми вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 7,5 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004;

0,00005; 0,00006 и 0,000075 г фосфора. В каждую колбу приливают по 25 см<sup>3</sup> воды, по 3 или по 5 см<sup>3</sup> раствора железоаммонийных квасцов, в зависимости от применяемого восстановителя, нейтрализуют раствор аммиаком до выделения осадка гидроксида железа. Осадок растворяют в соляной кислоте плотностью 1,105 г/см<sup>3</sup> и далее анализ проводят как указано в пункте 2.3.2 или 2.3.3.

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

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им содержаниям фосфора строят градуировочный график.

## 2.4. Обработка результатов

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

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

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

$m$  — масса навески пробы, соответствующая аликвотной части раствора, г;

2.4.2. Массовую долю фосфора ( $X_1$ ) в процентах, определенную методом сравнения вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{C (D - D_2)}{D_1 - D_2},$$

где  $C$  — массовая доля фосфора в стандартном образце, %;

$D$  — оптическая плотность анализируемого раствора пробы;

$D_1$  — оптическая плотность раствора стандартного образца;

$D_2$  — оптическая плотность раствора контрольного опыта.

2.4.3. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в таблице.

Массовая доля фосфора, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,020 до 0,050 включ.	0,008
Св. 0,050 » 0,100 »	0,010
» 0,100 » 0,200 »	0,015
» 0,20 » 0,30 »	0,02

### 3. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

#### 3.1. Сущность метода

Метод основан на экстракции фосфора из хлорнокислой среды изобутиловым спиртом в виде желтого фосфорномолибденового комплекса, который восстанавливают в органической фазе до синего комплекса хлористым оловом. Экстракт гомогенизируют ацетоном.

#### 3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота хлорная 57%-ный раствор и разбавленная 1:50.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и раствор с молярной концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Железо (II) сернокислое 7-водное по ГОСТ 4148—78, раствор с массовой концентрацией 30 г/дм<sup>3</sup>: 30 г железа (II) сернокислого растворяют в 500 см<sup>3</sup> воды, к которой осторожно добавлено 100 см<sup>3</sup> серной кислоты. Затем разбавляют водой до 1 дм<sup>3</sup>.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм<sup>3</sup>: 50 г молибденовокислого аммония при необходимости перекристаллизованного как указано в п. 2.2, помещают в стакан, прибавляют 200 см<sup>3</sup> воды и растворяют при нагревании. Раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают, прибавляют 115 см<sup>3</sup> серной кислоты, вновь охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, разбавляют до метки водой и перемешивают; готовят перед применением.

Аммоний ванадиевокислый мета по ГОСТ 9336—75.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75, насыщенный раствор.

Олово двуххлористое 2-водное по ГОСТ 36—78.

Раствор А: 10 г двуххлористого олова растворяют при нагревании в 25 см<sup>3</sup> соляной кислоты.

Раствор Б: К 1 см<sup>3</sup> раствора А прибавляют 200 см<sup>3</sup> серной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup> и перемешивают.

Спирт изобутиловый по ГОСТ 6016—77.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198—75, при необходимости перекристаллизованный как указано в п. 2.2.

Стандартные растворы фосфора по п. 2.2.

#### 3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску ферросиликоциркония массой 0,25 г помещают в платиновую чашку или чашку из стеклоуглерода, прибавляют приблизительно 0,2 г ванадиевокислого аммония, смачивают водой, прибавляют 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 2—3 см<sup>3</sup> фтори-

стоводородной кислоты и растворяют сначала на холоде, а затем при нагревании. Прибавляют 15 см<sup>3</sup> хлорной кислоты и нагревают до начала выделения паров хлорной кислоты. Чашку охлаждают, обмывают стенки водой и снова нагревают до начала выделения паров хлорной кислоты.

Прибавляют 25 см<sup>3</sup> раствора сернокислого железа, 20 см<sup>3</sup> насыщенного раствора борной кислоты и нагревают до растворения солей. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Аликвотную часть раствора 20 см<sup>3</sup> (при массовой доле фосфора до 0,05 %) или 10 см<sup>3</sup> (при массовой доле фосфора свыше 0,05 до 0,10 %) помещают в делительную воронку. Раствор разбавляют до 50 см<sup>3</sup> хлорной кислотой (1:50), прибавляют 10 см<sup>3</sup> сернокислого раствора молибденовокислого аммония, 20 см<sup>3</sup> спирта, встряхивают 1 мин и дают разделиться слоям. Водный слой отбрасывают, а к спиртовому слою прибавляют 15 см<sup>3</sup> раствора Б двуххлористого олова и встряхивают 1 мин. После расслаивания водный слой отбрасывают. Спиртовой слой сливают в сухую мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, ополаскивают делительную воронку ацетоном, присоединяя его к раствору в мерной колбе, доливают ацетоном до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре в области светопропускания 615 или 720 нм, применяя в качестве раствора сравнения смесь изобутилового спирта (20 см<sup>3</sup>) и ацетона (30 см<sup>3</sup>).

Массу фосфора находят по градуировочному графику после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы или методом сравнения со стандартными образцами ферросиликоциркония, близкими по составу к анализируемому ферросиликоцирконию и проведенными через все стадии анализа.

### 3.3.2 Построение градуировочного графика

В пять делительных воронок из шести помещают 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б фосфора, что соответствует 0,000010; 0,000015; 0,000020; 0,000025 и 0,000030 г фосфора. В каждую воронку приливают 50 см<sup>3</sup> хлорной кислоты (1:50), 10 см<sup>3</sup> сернокислого раствора молибденовокислого аммония, 20 см<sup>3</sup> спирта и далее поступают как указано в п. 3.3.1.

Раствор шестой делительной воронки, не содержащий стандартного раствора фосфора, служит раствором контрольного опыта.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им содержаниям фосфора строят градуировочный график.

### 3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю фосфора ( $X$ ) и ( $X_1$ ), определенную методом градуировочного графика или методом сравнения, вычисляют как указано в п. 2.4.

3.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в таблице.

---