

ГОСТ

1953.4—79*

БРОНЗЫ ОЛОВЯННЫЕ

Методы определения фосфора

Tin bronze. Methods for the determination
of phosphorus

[СТ СЭВ 1531—79]

Взамен
ГОСТ 1953.4—74

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10 октября 1979 г. № 3899 срок действия установлен

с 01.01.81

до 01.01.91

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения фосфора (от 0,005 до 1,2 %) и титриметрический метод (от 0,3 до 1,2 %).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1531—79.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086—81 при трех параллельных определениях.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

(от 0,01 до 0,5 %)

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании желтого фосфорнованадиево-молибденового комплекса и измерении его оптической плотности.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

★
* Переиздание, июнь 1983 г. с Изменением № 1, утвержденным в феврале 1983 г.; Пост. № 897 от 22.02.83 (ИУС 6—83)

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 2:3, 1:1 и 1:5.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75, раствор 40 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, 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—75; 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—78, перекристаллизованный из спиртового раствора, свежеприготовленный раствор 100 г/дм³ (перекристаллизацию молибденовокислого аммония по ГОСТ 1953.9—79. Определение кремния).

Водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929—76, 3 %-ный раствор.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198—75.

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

2.3.1. Навеску бронзы массой 1 г при массовой доле фосфора от 0,01 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 ванадиевоокислого аммония и молибденовоокислого аммония.

2.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью по 50 см³ помещают 0; 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.

2.2—2.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

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 ванадиевоокислого аммония, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ раствора молибденовоокислого 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 молибденовоокислого 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. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля фосфора, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,005 до 0,01	0,001
Св. 0,01 » 0,05	0,002
» 0,05 » 0,10	0,005
» 0,10 » 0,20	0,01
» 0,20 » 0,5	0,02
» 0,5 » 0,8	0,03
» 0,8 » 1,2	0,05

(Измененная редакция, Изм. № 1).

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—77 и разбавленная 1:1.

Кислота бромная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1 и 0,1 н.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062—77.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180—76.

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

Кислота щавелевая 0,1 М. 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—79.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор 40 г/дм³.

Калий азотистокислый по ГОСТ 4144—79, раствор 50 г/дм³.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77, раствор 20 г/дм³.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867—77.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78.

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 ректифицированный технический по ГОСТ 18300—72.

Фенолфталеин по ГОСТ 5850—72, раствор 10 г/дм³ в этиловом спирте.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 0,1 М. раствор; готовят следующим образом: 4 г гидроокиси 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 нормальности раствора гидроокиси натрия 25 см³ 0,1 М. раствора гидроокиси натрия помещают в колбу вместимостью 250 см³. Добавляют 2—3 капли фенолфталеина, и постоянно перемешивая, титруют 0,1 М. раствором щавелевой кислоты до обесцвечивания раствора.

Коэффициент нормальности гидроокиси натрия вычисляют по формуле

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

где V — объем 0,1 М. 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 гидроокиси натрия. Розовая окраска свидетельствует о полноте промывания осадка.

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

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 М. раствора гидроокиси натрия, см³;

V_2 — объем 0,1 М. раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование избытка гидроокиси натрия, см³;

K — коэффициент нормальности раствора гидроокиси натрия;

T — титр 0,1 М. раствора гидроокиси натрия, равный 0,000135 г/см³ фосфора;

m — навеска сплава, г.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения (Y) результатов определения в процентах не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$Y = 0,01 + 0,03X,$$

где X — массовая доля фосфора в сплаве, %.

Изменение № 2 ГОСТ 1953.4—79 Бронзы оловянные. Методы определения фосфора

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 16.08.90 № 2414

Дата введения 01.03.91

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1709.

(Продолжение см. с. 58)

Вводная часть. Первый абзац дополнить словами: «в оловянных бронзах по ГОСТ 5017—74, ГОСТ 613—79 и ГОСТ 614—73».

Пункт 1.1. Заменить слова: «по ГОСТ 25086—81 при трех параллельных определениях» на «по ГОСТ 25086—87 с дополнением по п. 1.1 ГОСТ 1953.1—79».

Пункт 2.3.1. Первый абзац. Заменить значение: 0,01 на 0,005.

Пункт 2.3.2. Первый абзац перед значением 1,0 дополнить значением: 0,5.

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

(Продолжение см. с. 59)

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

Раздел 2 дополнить пунктами — 2.4.3, 2.4.4: «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

(Продолжение см. с. 60)

8.315—78, или методом добавок или сопоставлением результатов, полученных титриметрическим методом, в соответствии с ГОСТ 25086—87».

Пункт 3.2. Второй абзац. Заменить значение: 0,1 н. на 0,1 моль/дм³; заменить значения и слово: 0,1 М на 0,05 моль/дм³ (3 раза — для раствора щавелевой кислоты); 0,1 М на 0,1 моль/дм³ (2 раза — для раствора гидроксида натрия); «нормальности» на «молярности» (2 раза).

Пункт 3.3. Третий абзац. Заменить обозначение: 0,1 М на 0,1 моль/дм³.

Пункт 3.4.1. Заменить значение и слово: 0,1 М на 0,1 моль/дм³ (3 раза); «нормальности» на «молярности».

Пункт 3.4.2 изложить в новой редакции: «3.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых расхождений (d — показатель сходимости при $n=3$), указанных в таблице».

Раздел 3 дополнить пунктами — 3.4.3, 3.4.4: «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—78, или сопоставлением результатов, полученных фотометрическим методом, в соответствии с ГОСТ 25086—87».

(ИУС № 11 1990 г.)
