



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ВОЛЬФРАМ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ГОСТ 14339.3—91,

ГОСТ 14339.5—91

Издание официальное

Б3 11-12-91/1188

КОМИТЕТ СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ СССР
Москва

ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ
СОЮЗА ССР

ВОЛЬФРАМ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ГОСТ 14339.3—91

ГОСТ 14339.5—91

Издание официальное

МОСКВА — 1992

Редактор *Н. В. Виноградская*
Технический редактор *В. Н. Малькова*
Корректор *Р. Н. Корчагина*

Сдано в наб. 05.12.91 Подп. к печ. 15.04.92 Усл. л. л. 4,0. Усл. кр. отт. 4,13. Уч.-изд. л. 4,10.
Тираж 567 экз.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123857, Москва, ГСП
Новопресненский пер., 3.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 2352

© Издательство стандартов, 1992

ВОЛЬФРАМ

Методы определения содержания фосфора

Tungsten. Methods for determination of phosphorus

ГОСТ

14339.3-91

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.93

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические методы определения содержания фосфора (при массовой доле фосфора от 0,0002 до 0,015 %) в металлическом вольфраме, оксиде вольфрама, вольфрамовой кислоте, паравольфрамате аммония.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа по ГОСТ 29103.

2. МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ КСИЛЕНОЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО
(при массовой доле фосфора от 0,0002 до 0,01 %)

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании комплексного соединения фосфорномолибденовой гетерополикислоты с ксиленоловым оранжевым. Кремний и мышьяк комплексного соединения с ксиленоловым оранжевым в этих условиях не образуют.

2.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Весы аналитические любого типа, позволяющие взвешивать с погрешностью не более 0,0002 г.

Муфельная печь, обеспечивающая нагрев до 600—650 °С.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр любого типа.

Электронплитка бытовая по ГОСТ 14919.

Издание официальное

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта ССР

С. 2 ГОСТ 14339.3—91

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный раствор с массовой долей 10 %.

70 г соли растворяют в 400 см³ горячей воды и отфильтровывают через плотный фильтр. К раствору добавляют 250 см³ этилового спирта (ректификата), оставляют на 1 ч отстаиваться, затем кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз водой со спиртом и высушивают на воздухе.

Аммоний фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 3772.

Стандартные растворы

Раствор А: 0,4260 г фосфорнокислого двузамещенного аммония растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0002 г фосфора.

Раствор Б: готовят разбавлением 1 см³ раствора А водой в мерной колбе вместимостью 100 см³.

1 см³ раствора Б содержит 0,000002 г фосфора.

Калия гидроксид, раствор с массовой долей 3 и 10 %.

Кальций азотнокислый по ГОСТ 4142, 12 %-ный раствор.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Ксиленоловый оранжевый, раствор с массовой долей 0,1 % готовят не менее чем за 10 ч до использования и проверяют на пригодность к реакции образования комплекса с фосфорномолибденовой гетерокислотой: в 10 см³ ацетона добавляют 0,1 см³ (3—4 капли) раствора ксиленолового оранжевого с массовой долей 0,1 %. Если раствор остается бесцветным или имеется слабо-розовое окрашивание — реактив пригоден для анализа, если же окраска фиолетовая, реактив комплекса с фосфорномолибденовой гетерокислотой не образует.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. В зависимости от массовой доли фосфора берут навески в соответствии с табл. 1.

Таблица 1

| Массовая доля фосфора, % | Масса навески, г |
|----------------------------|------------------|
| От 0,0002 до 0,0008 включ. | 1,0 |
| Св. 0,0008 > 0,0015 > | 0,5 |
| > 0,0015 > 0,004 > | 0,2 |
| > 0,004 > 0,01 > | 0,1 |

2.3.2. Навески паравольфрамата аммония, вольфрамовой кислоты и металлического вольфрама, переведенного в оксид вольфрама прокаливанием при 600—650 °С, помещают в стакан вместимостью 200—250 см³, добавляют 20 см³ раствора гидрооксида калия с массовой долей 10 % и растворяют на электроплитке до полного растворения образца.

При анализе металлического вольфрама навески образца (см. табл. 1) допускается растворять в смеси фтористоводородной и азотной кислот (1:1). Полученные растворы выпаривают досуха на закрытой плитке или песчаной бане, добавляют 10 см³ воды и вновь выпаривают досуха. Затем добавляют 20 см³ раствора гидрооксида калия с массовой долей 10 % и нагревают до полного растворения осадка. После охлаждения до комнатной температуры растворы разбавляют водой до 100 см³, добавляют 3 см³ раствора азотнокислого кальция с массовой долей 12 % и оставляют на 45 мин. Затем добавляют 1 см³ азотнокислого кальция и оставляют на 15 мин. Далее растворы фильтруют через двойной фильтр «синяя лента» и промывают 8—10 раз раствором гидрооксида калия с массовой долей 3 %. Осадок на фильтре растворяют 10 см³ горячей азотной кислоты (1:1). Растворы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют дистиллированной водой до 80 см³, добавляют 10 см³ раствора молибденовокислого аммония с массовой долей 10 % и оставляют раствор на 10 мин. Затем пипеткой вводят в колбу 5 см³ раствора ксиленолового оранжевого с массовой долей 0,1 %, доливают до метки водой и перемешивают. Растворы оставляют на 45 мин для образования устойчивого комплексного соединения. По истечении указанного времени оптическую плотность окрашенного раствора измеряют на фотозелектроколориметре с зеленым светофильтром (длина волны 540 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения при измерении оптической плотности используют раствор контрольного опыта. Одновременно проводят три контрольных опыта на определение содержания фосфора в реактивах. Раствор со средним значением оптической плотности используют в качестве раствора сравнения.

Содержание фосфора находят по градуировочному графику.

2.3.3. Для построения градуировочного графика в мерную колбу вместимостью 100 см³ приливают от 0,5 до 5 см³ (с интервалом 0,5 см³) стандартного раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония (раствор Б), приливают 10 см³ азотной кислоты (1:1) и доливают дистиллированной водой примерно до 80 см³.

Затем к раствору добавляют 10 см³ раствора молибденовокислого аммония с массовой долей 10 % и оставляют на 10 мин для развития окраски образующейся гетерополикислоты. После этого пипеткой добавляют 5 см³ раствора ксиленолового оранжевого с массовой долей 0,1 % и доливают до метки водой. Полученный

С. 4 ГОСТ 14339.3-91

раствор перемешивают и оставляют на 45 мин для образования устойчивого окрашенного комплексного соединения. По истечении указанного времени измеряют оптическую плотность окрашенного раствора на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром (длина волны 540 нм) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения при измерении оптической плотности используют раствор контрольного опыта со средним значением оптической плотности из трех параллельных опытов. По найденным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им концентрациям фосфора строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

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

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

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

m_1 — масса навески, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать величин, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

| Массовая доля фосфора, | Абсолютные допускаемые расхождения, % |
|---------------------------|---------------------------------------|
| От 0,0002 до 0,001 включ. | 0,00008 |
| Св. 0,001 > 0,003 > | 0,0004 |
| > 0,003 > 0,01 > | 0,0008 |

**3. МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ
И КАЛИЯ СУРЬЯНОВИНОКИСЛОГО
(при массовой доле фосфора от 0,0005 до 0,015 %)**

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополикислоты и восстановления ее аскорбиновой кислотой в присутствии антимонилтартрата калия после отделения фосфора от вольфрама на гидроксиде бериллия.

3.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Иономер универсальный типа ЭВ-74.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1.

Трилон Б комплексон, двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты по ГОСТ 10652 с массовой долей 100 г/дм³; готовят при нагревании.

Бериллий сернокислый, 1 дм³ раствора содержит 1 г бериллия. Растворяют 19,65 г соли в 1 дм³ воды.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Промывная жидкость: к 500 см³ воды приливают 30 см³ раствора трилона Б (100 г/дм³), 15 см³ аммиака и разбавляют до 600 см³ водой. Аммоний бромистый по ГОСТ 19275.

Кислота хлорная, плотностью 1,12, разбавленная 1:1.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный (см. п. 2.2).

Реакционная смесь: 1,74 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 см³ воды, прибавляют 21 см³ серной кислоты, охлаждают и доливают до 250 см³ водой.

Кислота аскорбиновая, раствор концентрацией 20 г/дм³.

Калий сурьмяновинокислый (антимонилтартрат калия), раствор концентрацией 3 г/дм³.

Индикаторная бумага «конго».

А также средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы, приведенные в п. 2.2.

3.3. Подготовка проб к анализу

В зависимости от массовой доли фосфора берут навески в соответствии с табл. 3.

Таблица 3

| Массовая доля фосфора, % | Масса навески, г |
|---------------------------|------------------|
| От 0,0005 до 0,004 включ. | 0,4 |
| > 0,0007 > 0,005 > | 0,3 |
| > 0,001 > 0,007 > | 0,2 |
| > 0,002 > 0,015 > | 0,1 |

3.3.1. Металлический вольфрам растворяют при нагревании в платиновой чашке в смеси 5 см³ фтористоводородной и 1 см³ азотной кислот. Раствор упаривают досуха, приливают 5 см³ воды и снова упаривают досуха. Приливают 10 см³ раствора едкого калия и растворяют при нагревании. Содержимое чашки переносят в стакан.

3.3.2. Паравольфрамат аммония, вольфрамовую кислоту переводят в оксид вольфрама прокаливанием при температуре 600—650 °С.

3.3.3. Навеску оксида вольфрама растворяют при нагревании в 10 см³ раствора едкого калия.

3.4. Проведение анализа

Полученные щелочные растворы нейтрализуют по индикатор-

С. 6 ГОСТ 14339.3-91

ной бумаге «конго» (рН 5) серной кислотой (1:4). Приливают 75 см³ раствора трилона В, 8 см³ раствора сернокислого бериллия и кипятят 2—3 мин. В горячий раствор объемом 100—120 см³ приливают раствор аммиака до рН 9,5—10 и снова кипятят 2—3 мин. Раствор охлаждают в проточной воде и отфильтровывают осадок на фильтр средней плотности.

Фильтр с осадком промывают 8—10 раз промывной жидкостью. Осадок на фильтре растворяют в 30 см³ соляной кислоты (1:1).

Фильтрат собирают в стакан вместимостью 50 см³*, прибавляют 3 см³ хлорной кислоты (1:1) и упаривают раствор до выделения обильных паров хлорной кислоты. Соли растворяют при нагревании в 25 см³ воды. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³ (если раствор с осадком, то его фильтруют), приливают 2,5 см³ реакционной смеси, 5 см³ аскорбиновой кислоты и 0,5 см³ раствора антимонилтартрата калия. После приливания каждого реагента раствор перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют через 10 мин на спектрофотометре (длина волны 825 нм) или фотоэлектроколориметре с красным светофильтром (длина волны 750 нм) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта со средним значением оптической плотности из трех параллельных результатов на содержание фосфора в реактивах.

3.5. Построение градуировочного графика

В стаканы вместимостью 50 см³ отбирают от 1 до 10 см³ стандартного раствора фосфора Б, приливают 3 см³ раствора хлорной кислоты (1:1). Раствор выпаривают до обильных паров хлорной кислоты. В охлажденный раствор приливают 25 см³ и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 2,5 см³ реакционной смеси, 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и 0,5 см³ антимонилтартрата калия и далее поступают, как указано в проведении анализа п. 3.4.

3.6. Обработка результатов

3.6.1. Массовую долю фосфора (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

где m — масса фосфора, найденная по градуированному графику, г;

m_1 — масса навески образца, г.

* Если содержание мышьяка в пробе превышает в два раза содержание фосфора, то после растворения гидроксида бериллия в солянокислую среду добавляют 0,1 г бромистого аммония и упаривают досуха. Снова прибавляют 10 см³ соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и 0,1 г бромистого аммония и упаривают досуха.

3.6.2. Расхождение результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать значения, приведенного в табл. 4.

Таблица 4

| Массовая доля фосфора, % | Абсолютные допускаемые расхождения, % |
|---------------------------|---------------------------------------|
| От 0,0005 до 0,001 включ. | 0,0002 |
| Св. 0,001 > 0,002 > | 0,0004 |
| > 0,002 > 0,005 > | 0,0005 |
| > 0,005 > 0,015 > | 0,001 |

С. 8 ГОСТ 14339.3-91

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством metallurgии СССР РАЗРАБОТЧИКИ

Ю. А. Абрамов, А. И. Скрипник, С. Н. Суворова, Г. В. Онучина, А. Г. Матюшина

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 27.09.91 № 1525

3. ВЗАМЕН ГОСТ 14339.3-82

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

| Обозначение НГД, на который дана ссылка | Номер пункта, раздела |
|---|-----------------------|
| ГОСТ 3118-77 | 2.2, 3.2 |
| ГОСТ 3760-79 | 3.2 |
| ГОСТ 3765-78 | 2.2, 3.2 |
| ГОСТ 3772-74 | 2.2 |
| ГОСТ 4142-77 | 2.2 |
| ГОСТ 4204-77 | 3.2 |
| ГОСТ 4461-77 | 2.2 |
| ГОСТ 10484-78 | 2.2 |
| ГОСТ 10652-73 | 3.2 |
| ГОСТ 14919-83 | 2.2 |
| ГОСТ 19275-73 | 3.2 |
| ГОСТ 29103-91 | 1 |