УДК 669.15'27—198:546.18.06:006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ФЕРРОВОЛЬФРАМ

Метод определения фосфора

Ferrotungsten.
Method for the determination of phosphorus

ГОСТ 14638.3—81 (СТ СЭВ 2201—80)

Взамен ГОСТ 14638.3—69

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 июня 1981 г. № 3027 срок действия установлен

с 01.01.1983 г.
до 01.01.1988 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения массовой доли фосфора в диапазоне от 0,01 до 0,15% в ферровольфраме.

Метод основан на реакции образования желтой фосфорномолибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее в солянокислой среде двухвалентным железом в присутствии солянокислого гидроксиламина до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре при длине волн 830 или 650 нм.

Предварительно фосфор отделяют от вольфрама осаждением в виде фосфат-ионов на коллекторе гидроокиси кальция в щелочной среде.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2201—80.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу 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.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота хлорная, плотностью 1,57 или 1,61 г/см³.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1 и 1:50.

Кислота соляная плотностью 1,105 г/см³: 560 см³ концентрированной соляной кислоты разбавляют водой до 1 дм³.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363—80, 2 и 10%-ные растворы.

Железо (III) азотнокислое 9-водное по ГОСТ 4111—74.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76.

Кальций хлористый 11%-ный раствор: 55 г хлористого кальция растворяют в 300 см³ воды, раствор фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Если хлористый кальций содержит фосфор, то 55 г хлористого кальция и 0,4 г азотнокислого железа растворяют в 300 см³ воды, раствор нагревают до кипения и добавляют сухого углекислого кальция до образования его избытка приблизительно в 2—3 г. Раствор кипятят и дают отстояться осадку в течение 15—20 мин. Под слоем осадка гидроокиси железа должен оставаться белый осадок углекислого кальция. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 500 см³, осадок на фильтре, не промывая, отбрасывают. Раствор охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация кальция в растворе хлористого кальция приблизительно равна 0,02 г/см³.

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

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и разбавленный 1:1.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—79, 20%-ный раствор.

Спирт этиловый по ГОСТ 5962—67.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, перекристаллизованный, 5%-ный раствор: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см³ воды при нагревании до 80°С. Раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают, приливают 300 см³ этилового спирта, хорошо 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. Из полученной соли готовят 5%-ный водный раствор.

Квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205—77, 4%-ный раствор.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 10091—75, дважды перекристаллизованный: 100 г однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в 150 см³ горячей воды при нагрева-

нии, после чего выливают раствор тонкой струей в фарфоровую чашку, энергично перемешивая стеклянной палочкой. Когда раствор охладится до комнатной температуры, чашку с кристаллами охлаждают в холодной проточной воде или холодильнике, изредка перемешивая содержимое фарфоровой чашки. После охлаждения кристаллы отфильтровывают под вакуумом на воронке с пористой стеклянной пластинкой и промывают дважды по 5 см³ ледяной водой. Осадок на фильтре растворяют в 4—5 приемов в 80 см³ горячей воды и кристаллизацию повторяют, охладив раствор в холодильнике.

Кристаллы фосфорнокислого однозамещенного калия высушивают при температуре (110±5)°С до постоянной массы.

Стандартные растворы фосфора.

Раствор А: 0,8786 г фосфорнокислого калия растворяют в 300 см³ воды в мерной колбе вместимостью 1 дм³, затем доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация фосфора в растворе А равна 0,0002 г/см³.

Раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят в день употребления.

Массовая концентрация фосфора в растворе Б равна 0,00001 г/см³.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску ферровольфрама массой 0,5 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 15 см³ азотной кислоты и осторожно прибавляют 2—3 см³ раствора фтористоводородной кислоты. Содержимое чашки осторожно нагревают до растворения навески, обмывают стенки чашки водой, приливают 10 см³ хлорной кислоты и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку приливают 5 см³ соляной кислоты, 30 см³ горячей воды и подогревают. Раствор из чашки выливают, при перемешивании, в стакан вместимостью 400 см³, где находится 75 см³ кипящего раствора гидроокиси калия с массовой долей 10%. Осадок вольфрамовой кислоты, приставший ко дну чашки, растворяют в 2—3 см³ раствора гидроокиси калия с массовой долей 10% и смывают в тот же стакан небольшим количеством горячей воды. Раствор перемешивают, охлаждают и затем разбавляют холодной водой до объема 250 см³, приливают 5 см³ раствора хлористого кальция и снова энергично перемешивают. Через 1,5 ч приливают еще 5 см³

раствора хлористого кальция, перемешивают и раствору дают отстояться в течение 1 ч при комнатной температуре.

Осадок гидроокиси кальция и железа с осажденным фосфором отфильтровывают на фильтр средней плотности, промывают 2 раза стакан и 5—6 раз осадок холодным раствором гидроокиси калия с массовой долей 2%. Осадок на фильтре растворяют в 20 см³ горячей соляной кислоты (1:1) и промывают фильтр 7—8 раз горячей соляной кислотой (1:50), собирая основной раствор и промывные воды в стакан, где проводилось осаждение фосфора с гидроокисями кальция и железа. Раствор в стакане выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10 см³ раствора бромистого аммония, 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха.

К сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты, 30 см³ горячей воды и растворяют соли при нагревании. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности диаметром 9 см в мерную колбу вместимостью 100 см³, обмывают два раза стакан и 5—6 раз фильтр горячей соляной кислотой (1:50), раствор охлаждают, объем в мерной колбе доливают до метки водой и перемешивают.

В зависимости от массовой доли фосфора в ферровольфраме, в два стакана вместимостью по 200 см³ отбирают аликвотные части анализируемого раствора, указанные в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля фосфора, %	Объем аликвотной части анализируемого раствора, см³
От 0,01 до 0,07	25
Св. 0,07 » 0,15	10

Отобранные аликвотные части раствора в каждом стакане разбавляют водой до 30 см³, добавляют по 20 см³ раствора железоаммонийных квасцов и нейтрализуют аммиаком до выпадения гидроокиси железа. Затем прибавляют по каплям раствор соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³ до растворения осадка, приливают по 10 см³ раствора солянокислого гидроксиламина и стаканы с раствором нагревают до кипения. Растворы при этом должны полностью обесцветиться. Если растворы сохраняют желтоватую окраску, то добавляют 2—3 капли раствора аммиака (1:1). При появлении мути нужно добавить 2—3 капли раствора соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³. Охлажденные растворы переносят в мерные колбы вместимостью по 100 см³, приливают по 10 см³ раствора соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³. В одну из колб

добавляют по каплям 8 см³ раствора молибденовокислого аммония, хорошо перемешивают в течение 1—1,5 мин до появления синего окрашивания, после чего растворы в колбах доливают водой до метки и снова перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора на спектрофотометре при длине волны 830 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания 600—650 нм.

В качестве раствора сравнения применяют вторую аликвотную часть раствора без добавления молибденовокислого аммония.

Для учета содержания фосфора в реактивах через весь ход анализа проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов с добавлением 20 см³ раствора железоаммонийных квасцов и всех других реактивов, которые применяются по ходу анализа.

Содержание фосфора (с учетом контрольного опыта) находят по градуировочному графику или методом сравнения по стандартным образцам, близким по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа.

3.2. Построение градуировочного графика

В семь мерных колб из восьми вместимостью по 100 см³ каждая помещают 1,0; 3,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001, 0,00003, 0,00005, 0,00006, 0,00007, 0,00008 и 0,0001 г фосфора.

В каждую колбу приливают по 25 см³ воды, по 20 см³ раствора железоаммонийных квасцов, раствор нейтрализуют аммиаком до выпадения гидроокисей металлов и дальше анализ ведут так, как указано в п. 3.1. Раствор восьмой мерной колбы, в которую помещены все применяемые для построения градуировочного графика реактивы, кроме стандартного раствора, служит раствором сравнения.

По найденным значениям оптической плотности строят градуировочный график.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

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

m_1 — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г.

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 раствора анализируемой пробы;
D_1 — оптическая плотность раствора стандартного образца;
D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов.

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 0,01 до 0,03	0,007
Св. 0,03 » 0,05	0,01
» 0,05 » 0,10	0,015
» 0,10 » 0,15	0,02

Изменение № 1 ГОСТ 14638.3 81 Ферровольфрам. Методы определения фосфора

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30.01.87 № 158

Дата введения 01.01.88

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0809.

Раздел 2. Заменить слова: «2 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³»; «10 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³» (2 раза), «11 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³»; «5 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией

(Продолжение см. с. 52)

(Продолжение изменения к ГОСТ 14638.3—81)

50 г/дм³» (2 раза); «4 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 40 г/дм³»;

пятнадцатый абзац изложить в новой редакции: «Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72»;

заменить ссылку: ГОСТ 10091—75 на ГОСТ 4198—75.

Пункт 4.3 (кроме табл. 2) изложить в новой редакции: «4.3. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 2».

(ИУС № 5 1987 г.)

gost.e-ecolog.ru