ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ВОЛЬФРАМ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ГОСТ 14339.3—91,
ГОСТ 14339.5—91

Издание официальное

БЗ 11—12—91/1188

КОМИТЕТ СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ СССР
Москва

gost.e-ecolog.ru

ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ
СОЮЗА ССР

ВОЛЬФРАМ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ГОСТ 14339.3—91
ГОСТ 14339.5—91

Издание официальное

МОСКВА—1992

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

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

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП
Новопресненский пер., 3.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 2352

© Издательство стандартов, 1992

УДК 669.27:543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

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.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919.

Издание официальное

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

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 гетерополикислотой 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 гидроксида 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 гидроксида 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 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. 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

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 СУРЬМЯНОВИННОКИСЛОГО

(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 1,32, разбавленная 1:1.

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

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

Кислота аскорбиновая, раствор концентрацией 20 г/дм³.

Калий сурьмяновинножелезокислый (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-

ной бумаге «конго» (pH 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 pH 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 реактива 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 градуировочному 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

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством металлургии 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 НТД, 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

gost.e-ecolog.ru