**ГОСТ 14638.13—84 Ферровольфрам. Методы определения олова**

| В каком месте | Напечатано | Должно быть |
|---|---|---|
| Пункт 2.3.1. Первый абзац | и еще 1—2 см³ аммиака в избыток. | и еще 1—2 см³ аммиака в избыток. Раствор кипятят в течение 2—3 мин и охлаждают. |

(ИУС № 7 1986 г.)

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.15.'27—198:546.811.06:006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

# ФЕРРОВОЛЬФРАМ

## Методы определения олова

Ferrotungsten.
Methods for determination of tin content

**ГОСТ 14638.13—84**

**(СТ СЭВ 4044—83)**

Взамен
ГОСТ 14638.13—69

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 22 мая 1984 г. № 1699 срок действия установлен

с 01.07.85
до 01.07.90

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает полярографический и флотационно-фотометрический методы определения в ферровольфраме массовой доли олова в диапазоне от 0,01 до 0,2%.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4044—83.

### 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. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на полярографировании олова на фоне соляной кислоты при потенциале пика минус 0,46 В относительно ртутного анода.

Режим полярографирования — переменнотоковый.

От мешающих определению элементов олово отделяют осаждением на гидрооксиде бериллия в присутствии трилона Б.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф переменного тока со всеми принадлежностями.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1 : 1.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

291-95

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1 : 1, 1 : 4.
Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1 : 1.
Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.
Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.
Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 0,2%-ный раствор
Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная, (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, 10%-ный раствор свежеприготовленный.

Промывная жидкость: к 30 см³ свежеприготовленного раствора трилона Б приливают 13 см³ аммиака и воду до объема 600 см³.

Индикатор феноловый красный, 0,1%-ный раствор: 0,1 г индикатора растворяют в 50 см³ воды с добавлением 5,7 см³ раствора гидроокиси натрия и разбавляют водой до объема 100 см³.

Бериллий сернокислый ($BeSO_4 \cdot 4H_2O$), раствор с массовой концентрацией бериллия 0,001 г/см³: 3,92 г бериллия сернокислого растворяют в 2 см³ серной кислоты и разбавляют водой до 200 см³. При отсутствии бериллия сернокислого раствор можно приготовить из окиси бериллия: 0,578 г окиси бериллия растворяют в 2 см³ серной кислоты, приливают 50 см³ воды, перемешивают, охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Олово металлическое.

Стандартные растворы олова.

Раствор А: 0,1000 г олова растворяют при нагревании в 20 см³ серной кислоты. Раствор охлаждают, переносят серной кислотой (1 : 4) в мерную колбу вместимостью 1 дм³, охлаждают, доливают до метки этим же раствором серной кислоты и перемешивают.

Массовая концентрация олова в растворе А равна 0,0001 г/см³.

Раствор Б: 20 см³ стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки серной кислотой (1 : 4) и перемешивают.

Массовая концентрация олова в растворе Б равна 0,00002 г/см³.

Баллон с аргоном, азотом или водородом, не содержащими кислород.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску ферровольфрама массой 0,25 г помещают в платиновую чашку или стакан из фторпласта (тефлона), приливают 10—15 см³ фтористоводородной кислоты и разбавленной азотной кислоты по каплям до полного растворения навески. Затем приливают 5 см³ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Соли растворяют в 10—15 см³ воды и переносят в стакан вместимостью 250 см³. Оставшийся небольшой осадок вольфрамовой кислоты растворяют несколькими каплями аммиака и смывают водой в тот же стакан. Ополаскивают стенки

чашки или стакана 1—2 см³ серной кислоты (1 : 1), небольшим количеством воды и присоединяют к раствору пробы. Затем приливают 40 см³ раствора трилона Б, 8 см³ раствора сернокислого бериллия. Раствор кипятят в течение 3 мин, добавляют 2—3 капли раствора индикатора фенолового красного и аммиака до изменения окраски раствора в красный цвет и еще 1—2 см³ аммиака в избыток. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности. Стакан и фильтр промывают 30 см³ промывной жидкости порциями по 5 см³. Осадок на фильтре растворяют 50 см³ соляной кислоты, собирая раствор в тот же стакан, в котором проводилось осаждение. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Для удаления кислорода через раствор продувают аргон, водород или азот в течение 5 мин и полярографируют олово при потенциале пика минус 0,46 В относительно ртутного анода.

2.3.2. Содержание олова в испытуемом растворе определяют методом сравнения со стандартным раствором или методом градуировочного графика, или методом добавок.

2.3.2.1. При применении метода сравнения в зависимости от массовой доли олова отбирают соответствующий объем стандартного раствора Б, который помещают в стакан, приливают 2 см³ азотной кислоты, 5 см³ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают и приливают 50 см³ воды, 40 см³ раствора трилона Б, 8 см³ раствора сернокислого бериллия. Далее анализ проводят по п. 2.3.1.

2.3.2.2. При применении метода градуировочного графика в семь стаканов из восьми вместимостью по 250 см³ помещают 1,0; 3,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00002; 0,00006; 0,00010; 0,00020; 0,00030; 0,00040 и 0,00050 г олова. В каждый из восьми стаканов приливают по 2 см³ азотной кислоты, по 5 см³ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают и приливают по 50 см³ воды, по 40 см³ раствора трилона Б, по 8 см³ раствора сернокислого бериллия. Далее анализ проводят по п. 2.3.1.

Раствор восьмого стакана, содержащий все реактивы, применяемые при построении градуировочного графика, кроме стандартного раствора, служит для проведения контрольного опыта.

2.3.2.3. При применении метода добавок к навеске пробы добавляют такое количество стандартного раствора олова, при котором масса добавки олова составила не менее половины массы олова в анализируемой пробе. Далее анализ проводят по п. 2.3.1.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю олова в процентах вычисляют по формулам:

для метода сравнения $X$

$$X = \frac{m_1 \cdot h}{m \cdot h_1} \cdot 100,$$

где $m_1$ — масса олова в стандартном растворе, взятая для полярографирования, г;

$h$ — высота пика, полученная при полярографировании раствора пробы, мм;

$m$ — масса навески пробы, г;

$h_1$ — высота пика, полученная при полярографировании стандартного раствора, мм;

для метода градуировочного графика $X_1$

$$X_1 = \frac{m_2}{m} \cdot 100,$$

где $m_2$ — масса олова в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

$m$ — масса навески пробы, г;

для метода добавок $X_2$

$$X_2 = \frac{m_3 \cdot h}{m\,(h_2 - h)} \cdot 100,$$

где $m_3$ — масса олова, добавленная к раствору пробы, г;

$h$ — высота пика, полученная при полярографировании раствора пробы без добавки стандартного раствора олова, мм;

$m$ — масса навески пробы, г;

$h_2$ — высота пика, полученная при полярографировании раствора пробы с добавкой стандартного раствора олова, мм.

2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

| Массовая доля олова, % | Абсолютные допускаемые расхождения, % |
|---|---|
| От 0,01 до 0,02 включ. | 0,005 |
| Св. 0,02 » 0,05 » | 0,007 |
| » 0,05 » 0,1 » | 0,010 |
| » 0,1 » 0,2 » | 0,02 |

## 3. ФЛОТАЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на флотации красного комплексного соединения четырехвалентного олова с галленном из водных растворов при pH 1,4 и последующем растворении осадка в смеси бензола или толуола и этилового спирта. Олово предварительно отделяют от вольфрама и железа осаждением на гидроксиде бериллия в присутствии трилона Б.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

pH-метр 340; допускается применять pH-метры других типов.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1 : 1, 1 : 4.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1 : 2 и раствор с молярной концентрацией 0,2 моль/дм³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—71 и разбавленная 1 : 1.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная, (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, 10%-ный раствор, свежеприготовленный.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Бериллий сернокислый ($BeSO_4 \cdot 4H_2O$), раствор с массовой концентрацией бериллия 0,001 г/см³ : 3,92 г бериллия сернокислого растворяют в 2 см³ серной кислоты и разбавляют водой до метки 200 см³. При отсутствии бериллия сернокислого раствор можно приготовить из окиси бериллия: 0,578 г окиси бериллия растворяют в 2 см³ серной кислоты, приливают 50 см³ воды, перемешивают, охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, растворы: 25%-ный и с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³.

Индикатор феноловый красный, 0,1%-ный раствор: 0,1 г индикатора растворяют в 50 см³ воды с добавлением 5,7 см³ раствора гидроокиси натрия с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ и разбавляют водой до объема 100 см³.

Промывная жидкость: к 30 см³ раствора трилона Б приливают 13 см³ аммиака и воды до объема 600 см³.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962—67.

Железо (III) сернокислое 9-водное по ГОСТ 9485—74, раствор с массовой концентрацией железа 0,01 г/см³: 50 г сернокислого железа растворяют при слабом нагревании в 500 см³ воды, содержащей 5 см³ серной кислоты, фильтруют, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77.

Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815—76.

Смесь кислот винной и аскорбиновой, свежеприготовленная: по 5 г каждой кислоты растворяют в 20—30 см³ воды, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Галлеин (пирогаллолфталеин), 0,1%-ный спиртовой раствор: 0,1 г галлеина помещают в стакан вместимостью 100 см³ и растирают стеклянной палочкой с 0,5 см³ соляной кислоты, затем приливают 50 см³ этилового спирта и оставляют на сутки. После этого раствор фильтруют через быстрофильтрующий фильтр в мерную колбу вместимостью 100 см³, промывают фильтр несколько раз спиртом и отбрасывают. Раствор доливают спиртом до метки и перемешивают.

Толуол по ГОСТ 5789—78.

Бензол по ГОСТ 5955—75.

Калий хлористый по ГОСТ 4234—77, раствор с молярной концентрацией 0,2 моль/дм³.

Буферный раствор, содержащий галлеин: в делительную воронку вместимостью 2 дм³ приливают 250 см³ раствора хлористого калия, 322,5 см³ соляной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/дм³, 427,5 см³ воды и перемешивают. К раствору приливают 100 см³ галлеина, 70 см³ толуола и смесь встряхивают в течение 5 мин. Органическую фазу, содержащую продукты окисления галлеина, отбрасывают. К раствору вновь приливают 70 см³ толуола, встряхивают в течение 5 мин, органическую фазу отбрасывают. Операцию экстракции с толуолом повторяют до тех пор, пока толуольный экстракт не будет бесцветным. Водную фазу, содержащую 0,1 г/дм³ галлеина, переливают в колбу и хранят в темном месте не более 5 сут.

Олово металлическое по ГОСТ 860—75.

Стандартные растворы олова.

Раствор А: 0,1 г металлического олова растворяют в 20 см³ серной кислоты при нагревании. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ раствором серной кислоты (1 : 4), охлаждают, доливают до метки этой же кислотой и перемешивают.

Массовая концентрация олова в растворе А равна 0,0001 г/см³.

Раствор Б: 20 см³ стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки серной кислотой (1 : 4) и перемешивают.

Массовая концентрация олова в растворе Б равна 0,00002 г/см³.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Массу навески ферровольфрама устанавливают в зависимости от ожидаемой массы олова в соответствии с табл. 2.

Навеску помещают в платиновую чашку или стакан из фторпласта, приливают 10 см³ фтористоводородной кислоты и раствор азотной кислоты по каплям до полного растворения навески. За-

Таблица 2

| Массовая доля олова, % | Масса навески, г | Разбавление, $см^3$ |
|---|---|---|
| От 0,01 до 0,05 включ. | 0,25 | 100 |
| Св. 0,05 » 0,15 » | 0,1 | 100 |
| » 0,15 » 0,2 » | 0,1 | 200 |

тем приливают 5 $см^3$ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. Соли растворяют в 15—20 $см^3$ воды и переносят в стакан вместимостью 250 $см^3$. Оставшийся небольшой осадок вольфрамовой кислоты растворяют несколькими каплями аммиака и смывают водой в тот же стакан. В чашку или стакан приливают 1—2 $см^3$ серной кислоты (1 : 1), ополаскивают стенки чашки небольшим количеством воды и присоединяют к основному раствору пробы. Затем приливают 40 $см^3$ раствора трилона Б, 8 $см^3$ раствора сернокислого бериллия и кипятят раствор в течение 3 мин. Добавляют 2—3 капли индикатора фенолового красного и аммиака до изменения окраски раствора в красный цвет и еще 1—2 $см^3$ аммиака в избыток. Раствор кипятят в течение 3 мин и охлаждают. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности. Стакан ополаскивают, фильтр промывают 30 $см^3$ промывной жидкости порциями по 5 $см^3$. Осадок на фильтре растворяют 50 $см^3$ соляной кислоты (1 : 2), собирая раствор в тот же стакан, в котором проводилось осаждение. Раствор переводят в мерную колбу согласно табл. 2, доливают водой до метки и перемешивают. 25 $см^3$ аликвотной части раствора помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, приливают 4 $см^3$ смеси кислот, перемешивают и выдерживают 1—2 мин. Затем приливают 20 $см^3$ буферного раствора, на pH-метре устанавливают pH 1,4, приливая раствор аммиака. Небольшим количеством воды раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$. Дают раствору постоять в течение 30 мин, затем приливают 10 $см^3$ бензола или толуола и встряхивают 2 мин. После разделения фаз водную фазу отбрасывают, а к органической фазе приливают 7 $см^3$ этилового спирта и растворяют осадок в делительной воронке при перемешивании. Раствор из делительной воронки переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, стенки воронки обмывают небольшими порциями этилового спирта, им же доливают колбу до метки и перемешивают. Комплекс устойчив в течение 2—3 ч.

Оптическую плотность раствора измеряют через 30 мин на спектрофотометре при длине волны 490 нм или фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн 480—530 нм. Раствором сравнения служит смесь бензола или толуола с этиловым спиртом в соотношении 2 : 3.

После вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы находят массу олова или по градуировочному графику, или методом сравнения.

3.3.1.1. При применении метода градуировочного графика в шесть из семи стаканов вместимостью по 250 см³ приливают по 40 см³ серной кислоты (1 : 4), по 7,5 см³ раствора железа и последовательно приливают 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора Б. Седьмой стакан, не содержащий стандартного раствора Б, служит для проведения контрольного опыта на содержание олова в реактивах.

Растворы выпаривают до начала выделения паров серной кислоты и далее проводят анализ по п. 3.3.1. По результатам, полученным путем вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значений оптических плотностей стандартных растворов и соответствующих им содержаниям олова, строят градуировочный график.

3.3.1.2. При применении метода сравнения стандартный образец ферровольфрама, близкий по составу к анализируемой пробе, проводят через все стадии анализа по п. 3.3.1.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю олова в процентах вычисляют по формулам:

для метода градуировочного графика $X$

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

где $m$ — масса олова, найденная по градуировочному графику, г;

$m_1$ — масса навески пробы, г;

для метода сравнения $X_1$

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

где $C$ — массовая доля олова 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.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 1.

**Изменение № 1 ГОСТ 14638.13—84 Ферровольфрам. Методы определения олова**

**Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 30.10.89 № 3261**

**Дата введения 01.07.90**

Вводная часть. Первый абзац. Заменить значение: 0,2 % на 0,3 %.

Раздел 1. Заменить ссылки: ГОСТ 13020.0—75 на ГОСТ 27349—87, ГОСТ 6613—73 на ГОСТ 6613—86.

Пункт 2.2. Заменить слова: «0,2 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 0,2 %»; «10 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 10 %»; «0,1 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 0,1 %».

Пункт 2.3.1 после слов «массой 0,25 г» дополнить словами: «при массовой доле олова до 0,2 % и 0,1 г при массовой доле олова свыше 0,2 %».

Пункт 2.4.2 изложить в новой редакции: «2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли олова приведены в табл. 1.

*(Продолжение см. с. 72)*

*(Продолжение изменения к ГОСТ 14638.13—84)*

Таблица 1

| Массовая доля олова, % | Погрешность результатов анализа, % | Допускаемые расхождения, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях | двух параллельных определений | трех параллельных определений | результатов анализа стандартного образца и аттестованного значения |
| От 0,01 до 0,02 включ. | 0,004 | 0,005 | 0,004 | 0,005 | 0,003 |
| Св. 0,02 » 0,05 » | 0,006 | 0,007 | 0,006 | 0,007 | 0,004 |
| » 0,05 » 0,10 » | 0,007 | 0,009 | 0,007 | 0,009 | 0,005 |
| » 0,1 » 0,3 » | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,01 |

Пункт 3.2. Заменить слова: «10 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 10 %»; «25 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 25 %»; «0,1 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 0,1 %»; «0,1 %-ный спиртовой раствор» на «раствор с массовой долей 0,1 %»;

исключить ссылку: ГОСТ 4815—76.

Пункт 3.3.1. Таблица 2. Графа «Массовая доля олова, %». Заменить значение: 0,2 на 0,3.

Пункт 3.4.2 изложить в новой редакции: «3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли олова приведены в табл. 1».

(ИУС № 2 1990 г.)

gost.e-ecolog.ru