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

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

# ГОСТ 14638.3—81 (СТ СЭВ 2201—80)

## ФЕРРОВОЛЬФРАМ

### Метод определения фосфора

Ferrotungsten.
Method for the determination of phosphorus

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/см$^3$.

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

Кислота соляная плотностью 1,105 г/см$^3$: 560 см$^3$ концентрированной соляной кислоты разбавляют водой до 1 дм$^3$.

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 см$^3$ воды, раствор фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 500 см$^3$, 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 см$^3$ 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 см$^3$, 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/см$^3$.

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 см$^3$ воды при нагревании до 80°С. Раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают, приливают 300 см$^3$ 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 см$^3$ 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/дм$^3$»; «10 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 100 г/дм$^3$» (2 раза); «11 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 200 г/дм$^3$»; «5 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией

*(Продолжение см. с. 52)*

*(Продолжение изменения к ГОСТ 14638.3—81)*

50 г/дм$^3$» (2 раза); «4 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 40 г/дм$^3$»;

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