



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ  
СОЮЗА ССР

## ВОЛЬФРАМ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ГОСТ 14339.3—91,

ГОСТ 14339.5—91

Издание официальное

47 р. 70 к. БЗ 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

## 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

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. Зав. 2352

© Издательство стандартов, 1992

**ВОЛЬФРАМ**

Методы определения содержания фосфора

ГОСТ

Tungsten. Methods for determination of phosphorus

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, паравольфрамите аммония.

**1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

Общие требования к методам анализа по ГОСТ 29103.

**2. МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ КСИЛЕНОВОГО 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.

Фотозлектроколориметр 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 см<sup>3</sup> горячей воды и отфильтровывают через плотный фильтр. К раствору добавляют 250 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 0,0002 г фосфора.

Раствор Б: готовят разбавлением 1 см<sup>3</sup> раствора А водой в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

1 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> ацетона добавляют 0,1 см<sup>3</sup> (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 гетерополиокислотой 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 см<sup>3</sup>, добавляют 20 см<sup>3</sup> раствора гидроксида 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 см<sup>3</sup> воды и вновь выпаривают досуха. Затем добавляют 20 см<sup>3</sup> раствора гидроксида калия с массовой долей 10 % и нагревают до полного растворения осадка. После охлаждения до комнатной температуры растворы разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup>, добавляют 3 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого кальция с массовой долей 12 % и оставляют на 45 мин. Затем добавляют 1 см<sup>3</sup> азотнокислого кальция и оставляют на 15 мин. Далее растворы фильтруют через двойной фильтр «синия лента» и промывают 8—10 раз раствором гидроксида калия с массовой долей 3 %. Осадок на фильтре растворяют 10 см<sup>3</sup> горячей азотной кислоты (1:1). Растворы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, разбавляют дистиллированной водой до 80 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония с массовой долей 10 % и оставляют раствор на 10 мин. Затем пипеткой вводят в колбу 5 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> приливают от 0,5 до 5 см<sup>3</sup> (с интервалом 0,5 см<sup>3</sup>) стандартного раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония (раствор Б), приливают 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты (1:1) и доливают дистиллированной водой примерно до 80 см<sup>3</sup>.

Затем к раствору добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония с массовой долей 10 % и оставляют на 10 мин для развития окраски образующейся гетерополиокислоты. После этого пипеткой добавляют 5 см<sup>3</sup> 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, двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты по ГОСТ 10652 с массовой долей 100 г/дм<sup>3</sup>; готовят при нагревании.

Бериллий сернокислый, 1 дм<sup>3</sup> раствора содержит 1 г бериллия. Растворяют 19,65 г соли в 1 дм<sup>3</sup> воды.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Промывная жидкость: к 500 см<sup>3</sup> воды приливают 30 см<sup>3</sup> раствора трилона Б (100 г/дм<sup>3</sup>), 15 см<sup>3</sup> аммиака и разбавляют до 600 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> серной кислоты, охлаждают и доливают до 250 см<sup>3</sup> водой.

Кислота аскорбиновая, раствор концентрацией 20 г/дм<sup>3</sup>.

Калий сурьмяновиннокислый (антимонилтарtrat калия), раствор концентрацией 3 г/дм<sup>3</sup>.

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 см<sup>3</sup> фтористоводородной и 1 см<sup>3</sup> азотной кислот. Раствор упаривают досуха, приливают 5 см<sup>3</sup> воды и снова упаривают досуха. Приливают 10 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> раствора едкого калия.

### 3.4. Проведение анализа

Полученные щелочные растворы нейтрализуют по индикатор-

ной бумаге «конго» (рН 5) серной кислотой (1:4). Приливают 75 см<sup>3</sup> раствора трилона В, 8 см<sup>3</sup> раствора сернокислого бериллия и кипятят 2—3 мин. В горячий раствор объемом 100—120 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1).

Фильтрат собирают в стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>\*, прибавляют 3 см<sup>3</sup> хлорной кислоты (1:1) и упаривают раствор до выделения обильных паров хлорной кислоты. Соли растворяют при нагревании в 25 см<sup>3</sup> воды. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> (если раствор с осадком, то его фильтруют), приливают 2,5 см<sup>3</sup> реакционной смеси, 5 см<sup>3</sup> аскорбиновой кислоты и 0,5 см<sup>3</sup> раствора антимонилтарtrate 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 см<sup>3</sup> отбирают от 1 до 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора фосфора Б, приливают 3 см<sup>3</sup> раствора хлорной кислоты (1:1). Раствор выпаривают до обильных паров хлорной кислоты. В охлажденный раствор приливают 25 см<sup>3</sup> и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, приливают 2,5 см<sup>3</sup> реакционной смеси, 5 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты и 0,5 см<sup>3</sup> антимонилтарtrate 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 см<sup>3</sup> соляной кислоты плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> 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