

**ФЕРРОВЛЬФРАМ**

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 полярнографический 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 полярнографировании олова на фоне соляной кислоты при потенциале пика минус 0,46 В относительно ртутного анода.

Режим полярнографирования — переменноточковый.

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

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярнограф переменного тока со всеми принадлежностями.

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

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

295-95  
6

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 см<sup>3</sup> свежеприготовленного раствора трилона Б приливают 13 см<sup>3</sup> аммиака и воду до объема 600 см<sup>3</sup>.

Индикатор феноловый красный, 0,1%-ный раствор: 0,1 г индикатора растворяют в 50 см<sup>3</sup> воды с добавлением 5,7 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси натрия и разбавляют водой до объема 100 см<sup>3</sup>.

Бериллий серноокислый (BeSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O), раствор с массовой концентрацией бериллия 0,001 г/см<sup>3</sup>: 3,92 г бериллия серноокислого растворяют в 2 см<sup>3</sup> серной кислоты и разбавляют водой до 200 см<sup>3</sup>. При отсутствии бериллия серноокислого раствор можно приготовить из окиси бериллия: 0,578 г окиси бериллия растворяют в 2 см<sup>3</sup> серной кислоты, приливают 50 см<sup>3</sup> воды, перемешивают, охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

Олово металлическое.

Стандартные растворы олова.

Раствор А: 0,1000 г олова растворяют при нагревании в 20 см<sup>3</sup> серной кислоты. Раствор охлаждают, переносят серной кислотой (1:4) в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, охлаждают, доливают до метки этим же раствором серной кислоты и перемешивают.

Массовая концентрация олова в растворе А равна 0,0001 г/см<sup>3</sup>.

Раствор Б: 20 см<sup>3</sup> стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки серной кислотой (1:4) и перемешивают.

Массовая концентрация олова в растворе Б равна 0,00002 г/см<sup>3</sup>.

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 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты и разбавленной азотной кислоты по каплям до полного растворения навески. Затем приливают 5 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Соли растворяют в 10—15 см<sup>3</sup> воды и переносят в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Оставшийся небольшой осадок вольфрамовой кислоты растворяют несколькими каплями аммиака и смывают водой в тот же стакан. Ополаскивают стенки

чашки или стакана 1—2 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:1), небольшим количеством воды и присоединяют к раствору пробы. Затем приливают 40 см<sup>3</sup> раствора трилона Б, 8 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> аммиака в избыток. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности. Стакан и фильтр промывают 30 см<sup>3</sup> промывной жидкости порциями по 5 см<sup>3</sup>. Осадок на фильтре растворяют 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты, собирая раствор в тот же стакан, в котором проводилось осаждение. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 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 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 5 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают и приливают 50 см<sup>3</sup> воды, 40 см<sup>3</sup> раствора трилона Б, 8 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> помещают 1,0; 3,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25,0 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> азотной кислоты, по 5 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают и приливают по 50 см<sup>3</sup> воды, по 40 см<sup>3</sup> раствора трилона Б, по 8 см<sup>3</sup> 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 галлеином из водных растворов при рН 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.

рН-метр 340; допускается применять рН-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/дм<sup>3</sup>.

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 серноокислый (BeSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O), раствор с массовой концентрацией бериллия 0,001 г/см<sup>3</sup>: 3,92 г бериллия серноокислого растворяют в 2 см<sup>3</sup> серной кислоты и разбавляют водой до метки 200 см<sup>3</sup>. При отсутствии бериллия серноокислого раствор можно приготовить из окиси бериллия: 0,578 г окиси бериллия растворяют в 2 см<sup>3</sup> серной кислоты, приливают 50 см<sup>3</sup> воды, перемешивают, охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, растворы: 25%-ный и с молярной концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup>.

Индикатор феноловый красный, 0,1%-ный раствор: 0,1 г индикатора растворяют в 50 см<sup>3</sup> воды с добавлением 5,7 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси натрия с молярной концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup> и разбавляют водой до объема 100 см<sup>3</sup>.

Промывная жидкость: к 30 см<sup>3</sup> раствора трилона Б приливают 13 см<sup>3</sup> аммиака и воды до объема 600 см<sup>3</sup>.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962—67.

Железо (III) серноокислое 9-водное по ГОСТ 9485—74, раствор с массовой концентрацией железа 0,01 г/см<sup>3</sup>: 50 г серноокислого железа растворяют при слабом нагревании в 500 см<sup>3</sup> воды, содержащей 5 см<sup>3</sup> серной кислоты, фильтруют, разбавляют водой до 1 дм<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> воды, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

Галлеин (пирогаллолфталейн), 0,1%-ный спиртовой раствор: 0,1 г галлеина помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup> и растирают стеклянной палочкой с 0,5 см<sup>3</sup> соляной кислоты, затем приливают 50 см<sup>3</sup> этилового спирта и оставляют на сутки. После этого раствор фильтруют через быстروفилтрующий фильтр в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 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/дм<sup>3</sup>.

Буферный раствор, содержащий галлеин: в делительную воронку вместимостью 2 дм<sup>3</sup> приливают 250 см<sup>3</sup> раствора хлористого калия, 322,5 см<sup>3</sup> соляной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/дм<sup>3</sup>, 427,5 см<sup>3</sup> воды и перемешивают. К раствору приливают 100 см<sup>3</sup> галлеина, 70 см<sup>3</sup> толуола и смесь встряхивают в течение 5 мин. Органическую фазу, содержащую продукты окисления галлеина, отбрасывают. К раствору вновь приливают 70 см<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> серной кислоты при нагревании. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> раствором серной кислоты (1:4), охлаждают, доливают до метки этой же кислотой и перемешивают.

Массовая концентрация олова в растворе А равна 0,0001 г/см<sup>3</sup>.

Раствор Б: 20 см<sup>3</sup> стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки серной кислотой (1:4) и перемешивают.

Массовая концентрация олова в растворе Б равна 0,00002 г/см<sup>3</sup>.

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 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты и раствор азотной кислоты по каплям до полного растворения навески. За-

Таблица 2

Массовая доля олова, %	Масса навески, г	Разбавление, см <sup>3</sup>
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<sup>3</sup> серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. Соли растворяют в 15—20 см<sup>3</sup> воды и переносят в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Оставшийся небольшой осадок вольфрамовой кислоты растворяют несколькими каплями аммиака и смывают водой в тот же стакан. В чашку или стакан приливают 1—2 см<sup>3</sup> серной кислоты (1 : 1), ополаскивают стенки чашки небольшим количеством воды и присоединяют к основному раствору пробы. Затем приливают 40 см<sup>3</sup> раствора трилона Б, 8 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> аммиака в избыток. Раствор кипятят в течение 3 мин и охлаждают. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности. Стакан ополаскивают, фильтр промывают 30 см<sup>3</sup> промывной жидкости порциями по 5 см<sup>3</sup>. Осадок на фильтре растворяют 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1 : 2), собирая раствор в тот же стакан, в котором проводилось осаждение. Раствор переводят в мерную колбу согласно табл. 2, доливая водой до метки и перемешивают. 25 см<sup>3</sup> аликвотной части раствора помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 4 см<sup>3</sup> смеси кислот, перемешивают и выдерживают 1—2 мин. Затем приливают 20 см<sup>3</sup> буферного раствора, на рН-метре устанавливают рН 1,4, приливая раствор аммиака. Небольшим количеством воды раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Дают раствору постоять в течение 30 мин, затем приливают 10 см<sup>3</sup> бензола или толуола и встряхивают 2 мин. После разделения фаз водную фазу отбрасывают, а к органической фазе приливают 7 см<sup>3</sup> этилового спирта и растворяют осадок в делительной воронке при перемешивании. Раствор из делительной воронки переносят в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, 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 см<sup>3</sup> приливают по 40 см<sup>3</sup> серной кислоты (1 : 4), по 7,5 см<sup>3</sup> раствора железа и последовательно приливают 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см<sup>3</sup> 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  $X_1$

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

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 нормы 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.)