23581.19-91

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

ГОСТ 23581.19—91
(ИСО 2599—83)

Издание официальное

85 коп. БЗ 2—91/140

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО УПРАВЛЕНИЮ КАЧЕСТВОМ ПРОДУКЦИИ И СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 622.341.1:546.18.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ

Методы определения фосфора

Iron ores, concentrates, agglomerates and pellets. Methods for determination of phosphorus

ГОСТ 23581.19—91

(ИСО 2599—83)

ОКСТУ 0709

Дата введения 01.07.92

Настоящий стандарт распространяется на железные руды, концентраты, агломераты и окатыши и устанавливает фотометрические методы определения фосфора при массовой доле его от 0,005 до 2% и титриметрический метод определения фосфора при массовой доле его от 0,1 до 5%.

Объемный метод определения фосфора по международному стандарту ИСО 2599—83 указан в приложении.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 23581.0.

Погрешность результата анализа (при доверительной вероятности $P=0,95$) не должна превышать предела Δ при выполнении следующих условий:

расхождение между результатами двух (трех) параллельных определений (при доверительной вероятности $P=0,95$) не превышает значения d_2 (d_3);

воспроизведенное в стандартном образце значение массовой доли элемента не отличается от аттестованного более чем на допустимое (при доверительной вероятности $P=0,85$) значение δ;

расхождение между двумя результатами одной пробы, полученными в разных условиях (разными исполнителями, в разное время), не превышает значения d_n (при доверительной вероятности $P=0,95$).

При невыполнении одного из этих условий проводят повторное определение. Если и при повторном определении требования к точ-

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1991

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

ности результатов анализа не выполняются, результаты признают неверными, измерения прекращают до выяснения и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ВОССТАНОВЛЕНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

(при массовой доле фосфора от 0,005 до 2%)

Метод основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее аскорбиновой кислотой в присутствии антимонилтартрата калия до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет, и фотометрировании окрашенного раствора при длине волны 880 нм.

2.1. **Аппаратура и реактивы**

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева 500 °С.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Железо карбонильное, «о. с. ч.».

Железо (III) хлорид 6-водный по ГОСТ 4147.

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765.

Калий сурьмяновиннокислый (антимонилтартрат калия).

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198.

Кислота азотная по ГОСТ 11125 или ГОСТ 4461.

Кислота соляная по ГОСТ 14261 или ГОСТ 3118, разбавленная 1 : 1 и 1 : 50.

Кислота серная по ГОСТ 14262 или ГОСТ 4204 и разбавленная 1 : 1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота хлорная, плотностью 1,51 или 1,67 г/см^3.

Водорода перекись по ГОСТ 10929.

Кислота аскорбиновая, раствор 20 г/дм^3, свежеприготовленный.

Аммиак водный по ГОСТ 24147 или ГОСТ 3760.

Железо хлорное, раствор, приготовленный следующим образом: 50 г треххлористого железа растворяют в 50 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, раствор разбавляют водой до 1 дм^3 и перемешивают или 10 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 400 см^3, растворяют в 150 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, окисляют перекисью водорода, избыток которой разрушают кипячением. Раствор разбавляют водой до 1 дм^3 и перемешивают.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Молибденовый реактив: 1,74 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 см^3 воды, приливают 21 см^3 серной кислоты, перемешивают и охлаждают. Прибавляют 0,15 г антимонилтартра-

та калия, предварительно растворенного в воде, перемешивают, разбавляют водой до 250 см³ и снова перемешивают.

Если молибденовокислый аммоний имеет квалификацию «ч. д. а.» или «ч.», его необходимо перекристаллизовать следующим образом: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см³ воды при 80 °С, прибавляют аммиак до явного запаха и горячий раствор фильтруют через плотный фильтр в стакан, содержащий 300 см³ этилового спирта. Раствор охлаждают до 10 °С и дают ему отстояться в течение 1 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронку Бюхнера, отсасывая маточный раствор. Кристаллы промывают 2—3 раза этиловым спиртом порциями по 20—30 см³ и высушивают на воздухе;

стандартные растворы фосфора:

раствор А: 4,3938 г однозамещенного фосфорнокислого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в 100 см³ воды, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора А соответствует 1 мг фосфора;

раствор Б: 5 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,01 мг фосфора.

Раствор готовят перед применением.

2.2. **Проведение анализа**

2.2.1. Масса навески пробы, разбавление и аликвота анализируемого раствора в зависимости от массовой доли фосфора указаны в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля фосфора, %	Масса навески пробы, г	Разбавление, см³	Аликвота, см³	Масса фосфора в аликвоте, мг
От 0,005 до 0,02	0,2	100	50	0,005—0,02
Св. 0,02 » 0,05	0,2	100	20	0,008—0,02
» 0,05 » 0,5	0,1	100	10	0,005—0,05
» 0,5 » 1	0,1	100	5	0,025—0,05
» 1 » 2	0,1	250	5	0,02—0,04

Навеску помещают в стакан вместимостью 100 см³, прибавляют 5—6 см³ соляной кислоты и нагревают 10—20 мин, не допуская кипения, затем приливают 2 см³ азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают раствор досуха.

Соли растворяют при нагревании в 2—3 см³ соляной кислоты, разбавляют раствор водой до 15—20 см³ и фильтруют через фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтро-

бумажной массы и предварительно промытый горячей соляной кислотой, разбавленной 1 : 50. Остаток на фильтре промывают 6—8 раз горячей соляной кислотой, разбавленной 1 : 50, и 8—10 раз теплой водой. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

Если в испытуемом материале отсутствуют нерастворимые фосфаты, последующую обработку нерастворимого остатка по п. 2.2.2 опускают.

2.2.2. Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. Охладив тигель, остаток смачивают 2—3 каплями раствора хлорного железа, прибавляют 5 капель серной кислоты, разбавленной 1 : 1, 2—3 $см^3$ фтористоводородной кислоты и выпаривают до появления паров серного ангидрида. Тигель охлаждают, стенки тигля обмывают водой и повторяют выпаривание до прекращения выделения паров серного ангидрида. После охлаждения содержимое тигля растворяют в 1 $см^3$ соляной кислоты при нагревании, приливают 5 $см^3$ воды, фильтруют на фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Промывают фильтр с остатком 8—10 раз горячей водой и затем отбрасывают. Фильтрат присоединяют к основному раствору.

2.2.3. Раствор, полученный по п. 2.2.1 или 2.2.2, при необходимости выпаривают, переливают в мерную колбу (см. табл. 1), доливают водой до метки и перемешивают. Отбирают аликвоту в соответствии с табл. 1, помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, приливают 1 $см^3$ хлорной кислоты и выпаривают до выделения белых паров хлорной кислоты. Соли растворяют в 50 $см^3$ воды при нагревании, приливают 5 $см^3$ раствора молибденового реактива и 10 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты. Раствор тщательно перемешивают после прибавления каждого реактива. Через 10—15 мин раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 880 нм или на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с областью пропускания 650—700 нм. В качестве раствора сравнения применяют воду.

2.2.4. При наличии в пробе мышьяка аликвоту раствора помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, приливают 5—10 $см^3$ соляной кислоты, прибавляют 0,1 г бромистого аммония, 1 $см^3$ хлорной кислоты и выпаривают раствор до выделения белых паров хлорной кислоты. Обмывают стенки стакана водой и вновь выпаривают до выделения паров хлорной кислоты. Соли растворяют в 50 $см^3$ воды и далее анализ проводят, как указано в п. 2.2.3.

2.2.5. Для внесения поправки на содержание фосфора в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По полученному значению оптической плотности анализируемого раствора за вычетом значения оптической плотности раство-

ра контрольного опыта находят массу фосфора по градуировочному графику.

2.2.6. Для построения градуировочного графика в пять из шести стаканов вместимостью по 100 см³ приливают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 см³ стандартного раствора фосфора Б, что соответствует 0,005; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06 мг фосфора. Во все стаканы приливают по 1 см³ хлорной кислоты и выпаривают до появления белых паров хлорной кислоты. Растворы охлаждают, приливают по 50 см² воды, по 5 см³ раствора молибденовокислого реактива и по 10 см³ раствора аскорбиновой кислоты. Растворы тщательно перемешивают после добавления каждого реактива. Через 10—15 мин растворы переливают в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют, как указано в п. 2.2.3.

Раствор шестого стакана, не содержащий стандартного раствора фосфора, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По полученным значениям оптической плотности растворов за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям фосфора строят градуировочный график.

2.3. **Обработка результатов**

2.3.1. Массовую долю фосфора (X_P) в процентах вычисляют по формуле

$$X_P = \frac{m_1 \cdot K \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где m_1 — масса фосфора в объеме раствора, используемого для измерения, найденная по градуировочному графику, мг;

m — масса навески пробы в объеме раствора, используемого для измерения, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли фосфора на массовую долю его в сухом материале, вычисленный по формуле

$$K = \frac{100}{100 - W_г},$$

где $W_г$ — массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 23581.1, %.

2.3.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли фосфора указаны в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля фосфора, %	a	d_2	d_3	d_n	δ
От 0,005 до 0,01 включ.	0,002	0,002	0,003	0,003	0,001
Св. 0,01 » 0,02 »	0,003	0,003	0,004	0,004	0,002
» 0,02 » 0,05 »	0,004	0,005	0,006	0,006	0,003
» 0,05 » 0,1 »	0,006	0,007	0,008	0,008	0,004
» 0,1 » 0,2 »	0,024	0,025	0,030	0,030	0,016
» 0,2 » 0,5 »	0,03	0,03	0,04	0,04	0,02
» 0,5 » 1,0 »	0,04	0,04	0,05	0,05	0,03
» 1 » 2 »	0,08	0,08	0,10	0,10	0,05
» 2 » 5 »	0,12	0,12	0,15	0,15	0,08

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИОНАМИ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИЛАМИНА

(при массовой доле фосфора от 0,01 до 2%)

Метод основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее ионами двухвалентного железа в присутствии солянокислого гидроксиламина до синего комплексного соединения и фотометрировании окрашенного раствора при длине волны 730 нм.

3.1. **Аппаратура и реактивы**

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева 900 °С.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Железо карбонильное, «о. с. ч.».

Железо (III) хлорид 6-водный по ГОСТ 4147.

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275.

Аммоний щавелевокислый 1-водный по ГОСТ 5712.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Смесь для спекания: смешивают тонкоизмельченный углекислый натрий, щавелевую кислоту или щавелевокислый аммоний и азотнокислый калий в соотношении 10 : 4 : 1. Смесь хранят в закрытой банке.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198.

Кислота азотная по ГОСТ 11125 или ГОСТ 4461.

Кислота соляная по ГОСТ 14261 или ГОСТ 3118, разбавленная 1 : 1 и 1 : 50 и плотностью 1,105 г/см^3.

Кислота серная по ГОСТ 14262 или ГОСТ 4204 и разбавленная 1 : 1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммиак водный по ГОСТ 24147 или ГОСТ 3760.

Водорода перекись по ГОСТ 10929.

Железо хлорное, раствор, приготовленный следующим образом: 50 г треххлористого железа растворяют в 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают или 10 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 400 см³, растворяют в 150 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, окисляют перекисью водорода, избыток которой разрушают кипячением. Раствор разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 100 г/дм³.

Квасцы железоаммонийные, раствор 100 г/дм³: 100 г квасцов растворяют при нагревании в 500 см³ воды, приливают 25 см³ соляной кислоты, фильтруют, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор 50 г/дм³. Если молибденовокислый аммоний имеет квалификацию «ч. д. а.» или «ч.», его необходимо перекристаллизовать, как указано в п. 2.1.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Стандартные растворы фосфора

раствор А. 4,3938 г однозамещенного фосфорнокислого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в 100 см³ воды, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А соответствует 1 мг фосфора;

раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,1 мг фосфора. Раствор готовят перед применением;

раствор В: 5 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора В соответствует 0,01 мг фосфора. Раствор готовят перед применением.

3.2. **Проведение анализа**

3.2.1. Кислотное растворение

Навеску пробы массой 0,1 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, прибавляют 5—6 см³ соляной кислоты и далее анализ проводят, как указано в пп. 2.2.1 и 2.2.2.

При анализе материалов, содержащих мышьяк (соотношение As : P более чем 1 : 10), навеску пробы помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 5—6 см³ соляной кислоты и нагревают 10—20 мин, не допуская бурного кипения, приливают 2 см³ азотной кислоты, кипятят раствор до удаления окислов азота и выпаривают раствор досуха. Растворяют соли в 2—3 см³ соляной кислоты, прибавляют 0,2 г бромистого аммония и выпаривают раствор до влажных солей. Приливают 2—3 см³ соляной кислоты и выпаривают раствор досуха. Обработку соляной кислотой повторяют еще раз.

Соли растворяют 2—3 см³ соляной кислоты при нагревании, разбавляют водой до 15—20 см³ и далее продолжают, как указано в пп. 2.2.1 и 2.2.2. При массовой доле фосфора до 0,05% полученный раствор выпаривают до 20—30 см³ и используют для последующего определения. При массовой доле фосфора более 0,05% раствор выпаривают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

3.2.2. Разложение спеканием

Навеску пробы массой 0,5 г смешивают с 0,5 г смеси для спекания в платиновом тигле и спекают при 850—900°С в течение 15—20 мин. Тигель со спеком помещают в стакан вместимостью 200—300 см³ и выщелачивают спек в 50 см³ воды при нагревании. Затем тигель извлекают из стакана, обмывают его водой и соляной кислотой, разбавленной 1 : 50. Приливают 30 см³ соляной кислоты, 10 см³ азотной кислоты, нагревают и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток дважды обрабатывают 5 см³ соляной кислоты. Растворяют соли в 10 см³ соляной кислоты, прибавляют 50 см³ горячей воды и фильтруют раствор в мерную колбу вместимостью 250 см³ через фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Промывают стакан и остаток на фильтре 7—8 раз горячей соляной кислотой, разбавленной 1 : 50, и несколько раз теплой водой. Раствор доливают водой до метки и перемешивают.

3.2.3. Аликвота раствора в зависимости от массовой доли фосфора и способа разложения указана в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля фосфора, %	Объем аликвоты раствора, полученного по п. 3.2.1, см³	Объем аликвоты раствора, полученного по п. 3.2.2, см³	Масса фосфора в аликвоте, мг
От 0,01 до 0,05	—	50	0,01—0,05
Св. 0,05 » 0,5	50	25	0,025—0,25
» 0,5 » 1	20	10	0,1—0,2
» 1 » 2	10	5	0,1—0,2

Раствор, полученный по п. 3.2.1, или аликвоту раствора, полученного по п. 3.2.1 или п. 3.2.2, помещают в стакан вместимостью 100 см³, при необходимости выпаривают или разбавляют водой до 20—30 см³.

При анализе материалов, содержащих мышьяк (соотношение As : P более чем 1 : 10), к аликвоте раствора, полученного по п. 3.2.2, приливают 10 см³ соляной кислоты, прибавляют 0,2 г бромистого аммония и выпаривают раствор досуха. К сухому ос-

татку приливают 10 см соляной кислоты и снова выпаривают раствор досуха. Соли растворяют в 2—3 см³ соляной кислоты и разбавляют водой до 20—30 см³.

К анализируемому раствору приливают раствор железоаммонийных квасцов или раствор хлорного железа с таким расчетом, чтобы общее количество железа в растворе составляло 0,1 г. К раствору приливают аммиак до появления устойчивого осадка гидроокиси железа, осадок осторожно растворяют соляной кислотой (плотность 1,105 г/см³), приливая ее по каплям, без избытка. Затем к раствору приливают 5 см³ раствора солянокислого гидроксиламина и медленно нагревают до кипения. При этом раствор должен стать бесцветным; если раствор окрашен в желтоватый цвет, приливают 1—2 капли аммиака. Раствор охлаждают в проточной воде, приливают 10 см³ соляной кислоты (плотность 1,105 г/см³) и медленно, при перемешивании, 10 см³ раствора молибденовокислого аммония. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Через 5—10 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 730 нм или на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с областью светопропускания 650—700 нм. В качестве раствора сравнения применяют воду.

Примечание. Для определения фосфора могут быть использованы растворы, подготовленные по ГОСТ 23581.15, п. 4.2.1, или ГОСТ 23581.17, п. 2.2.3.

3.2.4. Для внесения поправки на содержание фосфора в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По полученному значению оптической плотности анализируемого раствора за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта находят массу фосфора по градуировочному графику.

3.2.5. Для построения градуировочного графика при массовой доле фосфора до 0,1% в пять из шести стаканов вместимостью по 100 см³ помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора фосфора В, что соответствует 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 мг фосфора. При массовой доле фосфора более 0,1% в шесть из семи стаканов помещают 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см³ стандартного раствора фосфора Б, что соответствует 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3 мг фосфора. Растворы разбавляют до 20—30 см³ водой, во все стаканы приливают по 10 см³ раствора железоаммонийных квасцов или раствора хлорного железа и аммиак до появления устойчивого осадка гидроокиси железа, который осторожно растворяют соляной кислотой (плотность 1,105 г/см³), приливая ее по каплям, без избытка. К растворам приливают по 5 см³ раствора солянокислого гидроксиламина и медленно нагревают до кипения. При этом раствор должен стать бесцветным, если раствор окрашен в

желтоватый цвет, приливают 1—2 капли аммиака. Растворы охлаждают в проточной воде, приливают по 10 см³ соляной кислоты (плотность 1,105 г/см³) и медленно, при перемешивании, по 10 см³ раствора молибденовокислого аммония. Растворы переливают в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют, как указано в п. 3.2.3, используя в качестве раствора сравнения воду.

Раствор шестого и седьмого стаканов, не содержащий стандартного раствора фосфора, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По полученным значениям оптической плотности растворов за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям фосфора строят градуировочный график.

3.3. **Обработка результатов**

Обработка результатов — в соответствии с п. 2.3.

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СУЛЬФАТОМ ГИДРАЗИНА

(при массовой доле фосфора от 0,005 до 2%)

Метод основан на образовании синего фосфорномолибденового комплекса с использованием восстановителя сульфата гидразина и фотометрировании окрашенного раствора при длине волны 820 нм.

4.1. **Аппаратура и реактивы**

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева 1050 °С.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый, 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборнокислый натрий постепенно нагревают до 350—400°С и прокаливают при указанной температуре в течение 1,5—2 ч.

Смесь для сплавления: тщательно перемешивают обезвоженный тетраборнокислый натрий и углекислый натрий в соотношении 1 : 4 и измельчают.

Кислота соляная по ГОСТ 14261 или ГОСТ 3118, разбавленная 1 : 3.

Кислота хлорная, плотностью 1,51 или 1,67 г/см³ и раствор с молярной концентрацией 3 моль/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 24147 или ГОСТ 3760.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195, раствор 100 г/дм³, свежеприготовленный.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, раствор 2 г/дм³, свежеприготовленный.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор 20 г/дм³, приготовленный следующим образом: 20 г молибденовокислого аммония растворяют в 500 см³ воды. После растворения осторожно приливают 325 см³ хлорной кислоты плотностью 1,67 г/см³ или 342 см³ хлорной кислоты плотностью 1,51 г/см³, раствор охлаждают, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают. Если молибденовокислый аммоний имеет квалификацию «ч. д. а.» или «ч.», его необходимо перекристаллизовать, как указано в п. 2.1.

Фоновый раствор: 6 г смеси для сплавления помещают в стакан вместимостью 400 см³ и осторожно, при перемешивании, приливают 140 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 3. Нагревают раствор до кипения и кипятят в течение 1—2 мин. Раствор охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки и перемешивают;

стандартные растворы фосфора:

раствор А: 0,4393 однозамещенного фосфорнокислого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в воде, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора А соответствует 0,1 мг фосфора;

раствор Б, приготовленный следующим образом: 3 г смеси для сплавления помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ воды, затем осторожно, при перемешивании, 70 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 3, перемешивают, нагревают раствор до кипения, кипятят в течение 1—2 мин и охлаждают. К полученному раствору приливают 5 см³ стандартного раствора фосфора А, перемешивают, затем переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б соответствует 0,005 мг фосфора. Раствор готовят перед применением.

4.2. **Проведение анализа**

4.2.1. Навеску материала массой 0,5 г помещают в платиновый тигель, тщательно перемешивают с 2—2,5 г смеси для сплавления, насыпают сверху еще 0,5 г смеси и сплавляют при 1000—1050°С в течение 30 мин. Тигель с плавом охлаждают и помещают в стакан вместимостью 200—250 см³, приливают 70 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 3, и осторожно нагревают до полного растворения плава. Тигель извлекают из стакана, обмывают его водой. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

При массовой доле фосфора до 0,2% для последующего определения используют полученный раствор.

4.2.2. При массовой доле фосфора более 0,2% готовят разбавленный анализируемый раствор. В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ раствора, полученного по п. 4.2.1, доливают до метки фоновым раствором и перемешивают.

4.2.3. Аликвота анализируемого и фонового раствора в зависимости от массовой доли фосфора указана в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля фосфора, %	Аликвота анализируемого раствора, см³	Аликвота анализируемого разбавленного раствора, см³	Объем фонового раствора, см³	Масса фосфора в аликвоте, мг
От 0,005 до 0,1	20	—	—	0,005—0,1
Св. 0,1 » 0,2	10	—	10	0,05—0,1
» 0,2 » 1	—	20	—	0,02—0,1
» 1 » 2	—	10	10	0,05—0,1

Аликвоту анализируемого раствора помещают в стакан вместимостью 200—250 см³, приливают 10 см³ фонового раствора, если используется аликвота 10 см³, затем приливают 15 см³ раствора сернистокислого натрия, перемешивают, выдерживают при комнатной температуре 2 мин и помещают на 10 мин на кипящую водяную баню. Затем при перемешивании приливают 25 см³ раствора хлорной кислоты с молярной концентрацией 3 моль/дм³, 20 см³ воды, 10 см³ раствора молибденовокислого аммония, 2 см³ раствора сернокислого гидразина и нагревают раствор до кипения. Снова помещают стакан с раствором на водяную баню, погрузив стакан в кипящую воду до уровня раствора, и выдерживают 20 мин. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 820 нм или на фотоэлектроколориметре в интервале длин волн 630—750 нм, используя в качестве раствора сравнения воду.

4.2.4. Для внесения поправки на содержание фосфора в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По полученному значению оптической плотности анализируемого раствора за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта находят массу фосфора по градуировочному графику.

4.2.5. Для построения градуировочного графика в шесть из семи стаканов вместимостью по 200—250 см³ помещают 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 см³ стандартного раствора фосфора Б, что соответствует

0,0025; 0,005; 0,010; 0,025; 0,05; 0,10 мг фосфора, приливают фоновый раствор, чтобы общий объем раствора был 20 см³, затем приливают по 15 см³ раствора сернистокислого натрия, нагревают на водяной бане в течение 10 мин и далее продолжают анализ, как указано в п. 4.2.3.

Раствор седьмого стакана, не содержащий стандартного раствора фосфора, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По полученным значениям оптической плотности растворов за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям фосфора строят градуировочный график.

4.3. Обработка результатов — в соответствии с п. 2.3.

5. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на растворении навески пробы в смеси соляной, азотной и хлорной кислот, выделении фосфора в виде фосфоромолибдата аммония, растворении осадка в избытке титрованного раствора гидроокиси натрия и титровании избытка последнего азотной кислотой.

5.1. **Аппаратуры и реактивы**

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не менее 1000 °С.

Шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева 120 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867.

Железо карбонильное, «ос. ч.».

Калий фталиевокислый кислый.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180.

Натрий азотнокислый по ГОСТ 4168.

Натрий углекислый по ГОСТ 83 и раствор 20 г/дм³.

Смесь для сплавления: 10 г тонкоизмельченного углекислого натрия смешивают с 1 г азотнокислого натрия.

Натрий фосфорнокислый однозамещенный, 2-водный по ГОСТ 245.

Кислота азотная по ГОСТ 11125 или ГОСТ 4461 и разбавленная 1 : 1, 1 : 9 и растворы с молярной концентрацией эквивалента 0,1 и 0,2 моль/дм³.

Кислота соляная по ГОСТ 14261 или ГОСТ 3118 и разбавленная 1 : 1.

Кислота серная по ГОСТ 14262 или ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 1.

Кислота хлорная, плотностью 1,67 или 1,51 г/см³.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062.

Аммиак водный по ГОСТ 24147 или ГОСТ 3760 и разбавленный 1 : 100.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217, раствор 10 г/дм³.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 100 г/дм³.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор приготовленный следующим образом: 40 г молибденовокислого аммония растворяют в 30 см³ воды и 80 см³ аммиака. После охлаждения раствор осторожно, при перемешивании, переливают в колбу, в которой находится 600 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 1. Прибавляют 5 мг однозамещенного фосфорнокислого натрия, перемешивают и оставляют на 48 ч. Затем отфильтровывают выделившийся осадок.

Железо хлорное, раствор: 0,3 г карбонильного железа растворяют в 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, окисляют несколькими каплями азотной кислоты и кипятят раствор до удаления окислов азота. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 100 см³ и перемешивают.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Фенолфталеин, спиртовой раствор 100 г/дм³.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, не содержащая двуокиси углерода, прокипяченная в течение 1 ч.

Бария гидроокись 8-водная по ГОСТ 4107, раствор 10 г/дм³.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, растворы с молярной концентрацией эквивалента 0,1 и 0,2 моль/дм³: 40 или, соответственно, 80 г гидроокиси натрия растворяют в 10 дм³ воды, не содержащей двуокиси углерода. К раствору приливают 3—5 см³ раствора гидроокиси бария, перемешивают и оставляют на 36 ч в бутыли, закрытой резиновой пробкой с двумя отверстиями. Прозрачный раствор сифонируют в другую бутыль.

Массовую концентрацию (C) раствора гидроокиси натрия устанавливают по кислому фталиевокислому калию или по щавелевой кислоте.

Для определения массовой концентрации по кислому фталиевокислому калию дробную навеску 0,4 или 0,8 г кислого фталиевокислого калия, предварительно высушенного в течение 2 ч при 120 °С, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, растворяют в 75 см³ воды, не содержащей двуокиси углерода, прибавляют 3—4 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроокиси натрия до появления малиновой окраски.

Массовую концентрацию (C) в граммах на кубический сантиметр раствора гидроокиси натрия по фосфору вычисляют по формуле

$$C=\frac{m}{V}\cdot 0{,}006597,$$

где m — масса навески кислого фталиевокислого калия, г;

V — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование, см³;

0,006597 — коэффициент пересчета массы кислого фталиевокислого калия на эквивалентную ей массу фосфора.

Для определения массовой концентрации раствора гидроокиси натрия по щавелевой кислоте дробную навеску массой 0,2 или 0,1 г перекристаллизованной воздушно-сухой щавелевой кислоты помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, растворяют в 75 см³ воды, не содержащей двуокиси углерода, прибавляют 3—4 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроокиси натрия до появления малиновой окраски.

Массовую концентрацию (C) в граммах на кубический сантиметр раствора гидроокиси натрия по фосфору вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V} \cdot 0{,}0214,$$

где m — масса навески щавелевой кислоты, г;

V — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование, см³;

0,0214 — коэффициент пересчета массы щавелевой кислоты на эквивалентную ей массу фосфора.

5.2. **Проведение анализа**

5.2.1. При массовой доле двуокиси титана до 0,34% (0,2% титана)

5.2.1.1. Масса навески пробы, объем анализируемого раствора для осаждения и объем раствора молибденовокислого аммония в зависимости от массовой доли фосфора указаны в табл. 5.

Таблица 5

Массовая доля фосфора, %	Масса навески, г	Объем раствора для осаждения, см³	Объем раствора молибденовокислого аммония, см³
От 0,1 до 0,5	1	Весь раствор	50
Св. 0,5 » 2	0,5	То же	100
» 2 » 5	0,5	100	100

Навеску помещают в стакан вместимостью 300—400 см³ и растворяют в 25 см³ соляной кислоты в течение 1 ч, не допуская кипения. Затем приливают 5 см³ азотной кислоты, 15 см³ хлорной кислоты, выпаривают до густых белых паров хлорной кислоты, закрывают стакан часовым стеклом и выдерживают в этом состоянии 10 мин. После охлаждения приливают 50 см³ воды, нагревают до растворения солей и фильтруют раствор через фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробу-

мажной массы, собирая фильтрат в стакан вместимостью 400 см³. Остаток на фильтре промывают 3—5 раз горячей азотной кислотой, разбавленной 1 : 9, затем горячей водой. Фильтрат выпаривают (без кипячения) до объема 50—60 см³ (основной раствор).

В случае присутствия в пробе органических веществ или сульфидов навеску предварительно прокаливают в фарфоровом тигле при 550—700 °С.

5.2.1.2. Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. Тигель охлаждают, остаток смачивают водой, добавляют несколько капель серной кислоты, разбавленной 1 : 1, 5 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают до прекращения выделения паров серного ангидрида. Сухой остаток сплавляют с 3 г углекислого натрия при 950—1000 °С, охлаждают и выщелачивают в 100 см³ воды. Полученный щелочной раствор фильтруют через фильтр средней плотности, осадок на фильтре промывают несколько раз раствором углекислого натрия, собирая фильтрат в стакан вместимостью 400 см³. Фильтр с осадком отбрасывают. Щелочной фильтрат подкисляют соляной кислотой (pH 2—3), кипятят до полного удаления двуокиси углерода. К раствору приливают 10 см³ раствора хлорного железа и раствор аммиака, при перемешивании, до явного запаха аммиака. Затем раствор кипятят 2 мин. Полученный осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности. Фильтрат отбрасывают, осадок на фильтре промывают несколько раз теплым раствором аммиака, разбавленным 1 : 100. Осадок на фильтре растворяют в 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, фильтр промывают несколько раз горячей водой и полученный раствор присоединяют к основному раствору. Объединенный раствор выпаривают до объема 30—40 см³, приливают 5 см³ бромистоводородной кислоты и выпаривают до появления густых белых паров хлорной кислоты. После охлаждения приливают 20 см³ воды и вновь выпаривают до паров, закрывают стакан часовым стеклом и выдерживают в этом состоянии 10 мин. Раствор охлаждают, приливают 50 см³ воды и нагревают до растворения солей. При массовой доле фосфора более 2% раствор переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

5.2.1.3. Раствор, полученный по п. 5.2.1.2, или его аликвоту (в соответствии с табл. 5) помещают в стакан вместимостью 600 см³, выпаривают до объема около 60 см³. Раствор охлаждают, осторожно, по каплям, приливают аммиак до появления неисчезающего осадка гидроокиси железа, который растворяют добавлением нескольких капель азотной кислоты. Затем дают в избыток 5 см³ азотной кислоты, прибавляют 3 г азотнокислого аммония, 100 см³ воды и тщательно перемешивают до растворения соли.

Для восстановления пятивалентного ванадия до четырехвалентного добавляют 5 см³ раствора солянокислого гидроксиламина, а затем осаждают фосфор, добавляя при энергичном перемешива-

нии раствор молибденовокислого аммония в соответствии с табл. 5. Для полного выделения и коагуляции осадка перемешивание продолжают еще 5—10 мин и оставляют при 40—50 °С на 1 ч при массовой доле фосфора более 1% или на 4 ч (или на ночь) при массовой доле фосфора до 1%.

Осадок отфильтровывают на воронку, заполненную слоем фильтробумажной массы (в основание воронки кладут вату, затем воронку заполняют слоем фильтробумажной массы высотой 3—3,5 см), промывают 3—5 раз азотной кислотой, разбавленной 1 : 50, и раствором азотнокислого калия до исчезновения кислой реакции. Фильтробумажную массу с осадком переносят в стакан, в котором проводили осаждение, приливают 50 см³ воды, не содержащей двуокиси углерода, и сильно встряхивают до полного раздробления фильтробумажной массы. Затем из бюретки добавляют титрованный раствор гидроокиси натрия (25—50 см³) с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³ при массовой доле фосфора менее 0,5% и 0,2 моль/дм³ при массовой доле фосфора более 0,5%, перемешивают до полного растворения желтого осадка. Прибавляют несколько капель фенолфталеина, разбавляют водой, не содержащей двуокиси углерода, до 100 см³ и титруют избыток гидроокиси натрия раствором азотной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³ или 0,2 моль/дм³ до исчезновения розовой окраски.

5.2.2. При массовой доле двуокиси титана более 0,34% (0,2% титана)

Навеску пробы (в соответствии с табл. 5) помещают в платиновый тигель и сплавляют с 10-кратным количеством смеси для сплавления. Сплавление проводят осторожно. Постепенно нагревают тигель сначала у дверцы, затем подвигают тигель в глубь муфеля и сплавляют при 900 °С 10 мин. После охлаждения тигля плав выщелачивают в 100 см³ воды в стакане вместимостью 300—400 см³. Затем тигель извлекают, обмывают водой, а раствор кипятят до растворения солей. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности и промывают осадок раствором углекислого натрия, собирая фильтрат в стакан вместимостью 600 см³. Фильтр с осадком отбрасывают. Щелочной раствор подкисляют соляной кислотой, кипятят до полного удаления двуокиси углерода. К раствору приливают 100 см³ раствора хлорного железа, затем, при перемешивании, аммиак до получения щелочной реакции и кипятят в течение 2 мин. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, фильтрат отбрасывают, а осадок на фильтре промывают несколько раз аммиаком, разбавленным 1 : 100. Осадок смывают водой в стакан вместимостью 400 см³, промывают фильтр сначала 10 см³ соляной кислоты, а затем несколько раз горячей водой. Раствор выпаривают до объема 30—40 см³, приливают 15 см³ хлорной кислоты, 5 см³ бромистоводородной кислоты и поступают далее, как указано в п. 5.2.1.2.

5.2.3. Для внесения поправки на содержание фосфора в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

Соотношение между растворами гидроокиси натрия и азотной кислоты с учетом контрольного опыта устанавливают следующим образом. После осаждения фосфора молибденовокислым аммонием в растворе контрольного опыта осадок отфильтровывают, промывают, как описано в п. 5.2.1.2. Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, приливают 25 см³ воды, не содержащей двуокиси углерода, и сильно встряхивают до полного раздробления фильтробумажной массы, затем из бюретки приливают 25 или 50 см³ (соответственно количеству, введенному в анализируемый раствор) раствора гидроокиси натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 или 0,2 моль/дм³. Прибавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина, разбавляют водой, не содержащей двуокиси углерода, до объема 100 см³ и титруют раствором азотной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 или 0,2 моль/дм³ до исчезновения розовой окраски.

Коэффициент (K_1), определяющий соотношение между объемами растворов гидроокиси натрия и азотной кислоты, вычисляют по формуле

$$K_1 = \frac{V}{V_1},$$

где V — объем раствора гидроокиси натрия, взятый для титрования, см³;

V_1 — объем раствора азотной кислоты, израсходованный на титрование, см³.

5.3. **Обработка результатов**

5.3.1. Массовую долю фосфора (X_P) в процентах вычисляют по формуле

$$X_P = \frac{(V - V_2 \cdot K_1) \cdot C \cdot K \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора гидроокиси натрия, взятый для растворения осадка фосфорнокислого аммония, см³;

V_2 — объем раствора азотной кислоты, израсходованный на титрование избытка гидроокиси натрия, см³;

K_1 — коэффициент соотношения между объемами растворов гидроокиси натрия и азотной кислоты;

C — массовая концентрация раствора гидроокиси натрия по фосфору, г/см³;

K — коэффициент пересчета массовой доли фосфора на массовую долю его в сухом материале, вычисленный по п. 2.3.1;

m — масса навески пробы в титруемом растворе, г.

5.3.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли фосфора указаны в табл. 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ
Обязательное

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА (ИСО 2599—83)

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический метод определения фосфора в железных рудах в виде фосфорномолибденовой гетерополикислоты.

Метод применим к природным железным рудам, концентратам и продуктам спека, включая агломераты, массовая доля фосфора в которых составляет от 0,1 до 5%*.

2. ССЫЛКИ

ГОСТ 15054. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги.

ГОСТ 23581.0. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Общие требования к методам химического анализа.

3. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Растворение навески в хлористоводородной, азотной и хлорной кислотах. Отделение нерастворимого остатка фильтрованием и сохранение фильтрата в качестве основного раствора.

Озоление остатка, обработка его серной и фтористоводородной кислотами с целью удаления двуокиси кремния, сплавление с углекислым натрием и растворение плава в воде. Фильтрование щелочного раствора (остаток отбрасывается), подкисление его хлористоводородной кислотой, добавление хлорного железа (III) и выделение фосфора путем осаждения аммиаком. Растворение осадка в хлористоводородной кислоте и присоединение к основному раствору.

Выпаривание раствора с бромистоводородной кислотой до белых паров хлорной кислоты для отгонки мышьяка.

Растворение солей в воде, нейтрализация раствора или аликвоты раствором аммиака и регулирование кислотности азотной кислотой.

Охлаждение раствора до 20°С и восстановление ванадия сернокислым железом (II). Добавление к холодному раствору молибденовокислого аммония и отделение фильтрованием желтого осадка фосфоромолибдата аммония.

Промывание осадка и растворение его в избытке гидроокиси натрия, который оттитровывается азотной кислотой.

Для навесок, содержащих более 18 мг титана, применяется другая процедура (см. п. 7.3.5).

---

* Метод прошел международные испытания на образцах с массовой долей фосфора от 0,03 до 1,5%.

4. РЕАКТИВЫ

При выполнении анализа необходимо использовать только реактивы определенной квалификации и дистиллированную или эквивалентную ей по чистоте воду.

4.1. Аммоний азотнокислый (NH_4NO_3).

4.2. Натрий углекислый (Na_2CO_3), безводный.

4.3. Хлористоводородная кислота, ρ от 1,16 до 1,19 г/см³.

4.4. Хлористоводородная кислота, ρ от 1,16 до 1,19 г/см³, разбавленная 1 : 1.

4.5 Азотная кислота, ρ 1,42 г/см³.

4.6. Азотная кислота, ρ 1,42 г/см³, разбавленная 1 : 50.

4.7. Азотная кислота, ρ 1,4 г/см³, разбавленная 1 : 5000.

4.8. Серная кислота, ρ 1,84 г/см³.

4.9. Серная кислота, ρ 1,84 г/см³, разбавленная 1 : 1.

4.10. Хлорная кислота, ρ 1,54 г/см³, 60% (по массе) раствор или 1,67 г/см³, 70% (по массе) раствор.

4.11. Фтористоводородная кислота, ρ 1,13 г/см³, 40% (по массе) раствор.

4.12. Бромистоводородная кислота, ρ 1,38 г/см³, 40% (по массе) раствор или ρ 1,48 г/см³, 47% (по массе) раствор.

4.13. Аммиак, 0,9 г/см³.

4.14. Перекись водорода, 30% (по массе) раствор, не загрязненная фосфатом.

4.15. Калий азотнокислый (KNO_3), раствор 10 г/дм³.

4.16. Аммоний молибденовокислый $[(NH_4)_6 \cdot Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$, раствор.

40 г мелкоизмельченных кристаллов молибденовокислого аммония растворяют в 300 см³ горячей воды и 80 см³ аммиака (п. 4.13), охлаждают, затем добавляют этот раствор небольшими порциями к 600 см³ азотной кислоты 1 : 1 при постоянном перемешивании. Добавляют несколько миллиграммов кислого фосфата натрия или аммония и отстаивают раствор по крайней мере 2 дня. Перед использованием раствор фильтруют.

4.17. Железо хлорное (III), раствор 3 г/дм³.

0,3 г чистого железа, содержащего минимально возможное количество фосфора, растворяют в хлористоводородной кислоте (п. 4.3), добавляют несколько капель азотной кислоты (п. 4.5) для окисления железа и кипятят раствор до удаления окислов азота.

Раствор охлаждают и разбавляют водой до 100 см³.

4.18. Железо (II) сернокислое ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), раствор 100 г/дм³.

100 г сернокислого железа (II) растворяют в 1 дм³ серной кислоты 1 : 19.

4.19. Вода, не содержащая CO_2.

Дистиллированную или деионированную воду в конической колбе кипятят в течение 5 мин для удаления двуокиси углерода. Охлаждают ее, предохраняют от проникновения даже малейших следов двуокиси углерода.

4.20. Гидроокись натрия, титрованный раствор *c* (NaOH), ≈0,2 моль/дм³.

8 г гидроокиси натрия растворяют в 1 дм³ свежекипяченной и охлажденной воды (п. 4.19).

Устанавливают титр раствора гидроокиси натрия по бифталату натрия или сульфаминовой кислоте.

Для этого взвешивают с точностью до 0,001 г навеску 1 г бифталата натрия или 0,5 г сульфаминовой кислоты, предварительно высушенных при 105°С в течение 1 ч.

Растворяют одно из этих веществ в 50 см³ воды, не содержащей CO_2 (п. 4.19), и оттитровывают раствором гидроокиси натрия (п. 4.20) в присутствии индикатора — фенолфталеина (п. 4.22)

4.21. Азотная кислота, титрованный раствор (HNO_3), ≈0.2 моль/дм³.

13 см³ азотной кислоты (п. 4.5) разбавляют до 1 дм³ водой.

Концентрацию раствора устанавливают следующим образом: берут точно 25 см³ титрованного раствора гидроокиси натрия (п. 4.20) и титруют раствором азотной кислоты в присутствии индикатора — фенолфталеина (п. 4.22).

4.22. 3,3-бис (4-гидроксифенил) фталид (фенолфталеин), раствор 0,1 г/100 см³.

0,1 г фенолфталеина растворяют в 90 см³ этанола (96% по объему) и разбавляют до 100 см³ водой.

5. АППАРАТУРА

Обычное лабораторное оборудование.

6. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ

Для анализа используют лабораторную пробу с размером частиц менее 100 мкм, отобранную и подготовленную в соответствии с ГОСТ 15054 или ГОСТ 23581.0. Для руд, содержащих значительные количества связанной воды и (или) окисляющихся веществ, используют пробу с размером частиц ниже 160 мкм.

Примечание. Уточнения относительно руд, содержащих значительное количество связанной воды или окисляющихся веществ, приведены в ГОСТ 23581.0.

6.1. **Подготовка предварительно высушенных проб для анализа**

Лабораторную пробу тщательно гомогенизируют и с помощью многократного отбора готовят пробу для анализа таким образом, чтобы она не была представительной по отношению ко всему содержимому контейнера.

Пробу для анализа высушивают при (105±2)°С в соответствии с ГОСТ 23581.0 (полученная проба называется предварительно высушенной).

7. ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Анализ предварительно высушенной пробы проводят в двух независимых определениях.

Примечание. Выражение «независимо» означает, что анализ проводится в разное время.

7.1. **Контрольный опыт и анализ стандартного образца**

Для каждой серии анализов параллельно с анализом руды (руд) и в тех же самых условиях проводят контрольный опыт и анализ стандартного образца того же типа руды.

Предварительно высушенная проба для анализа стандартного образца должна быть подготовлена, как указано в п. 6.1.

Примечание. Стандартный образец считается однотипным с исследуемой пробой, если при его анализе не возникает необходимости изменения аналитической методики.

Если одновременно анализируется несколько проб одного и того же типа руды, т. е. анализ ведется по одной и той же методике, и при этом применяются одни и те же реактивы, можно использовать один стандартный образец для контроля правильности анализа и один контрольный опыт.

7.2 **Навеска пробы**

Масса навески предварительно высушенной (п. 6.1) пробы, взвешенная с точностью до 0,0002 г, указана в табл. 6.

Таблица 6

Содержание фосфора %	Масса навески, г	Объем аликвоты, см³	Объем раствора молибденовокислого аммония (п. 4.16), см³
От 0,1 до 0,5	1,0	Весь	50
Св. 0,5 » 2,5	0,5	Весь	100
» 2,5 » 5,0	0,5	100/250	100

7.3. **Определение фосфора**

7.3.1. Растворение навески

Навеску пробы (п. 7.2) помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 25 см³ хлористоводородной кислоты (п. 4.3), закрывают стакан часовым стеклом и мягко растворяют при нагревании.

Примечания:

1. Стакан помещают сначала в низкотемпературную зону электроплитки (60—100)°С и растворяют навеску около 1 ч, затем в высокотемпературной зоне нагревают примерно 10 мин, не доводя до кипения.

2. Если проба содержит органические вещества, карбонаты или сульфиды, то точно взвешенную навеску предварительно прокаливают в фарфоровом тигле при 700—750°С примерно 30 мин. Тигель охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры, количественно переносят содержимое тигля в стакан вместимостью 300 см³ и далее ведут анализ, как указано в п. 7.3.1.

После растворения основной массы навески добавляют 5 см³ азотной кислоты (п. 4.5) и 15 см³ хлорной кислоты (п. 4.10), закрывают стакан часовым стеклом и нагревают до появления плотных белых паров хлорной кислоты и далее в течение 10 мин. Охлаждают, добавляют около 50 см³ теплой воды и нагревают до растворения солей.

Раствор фильтруют через плотный бумажный фильтр, промывают остаток 3—5 раз раствором азотной кислоты (п. 4.6) и затем горячей водой до исчезновения кислоты в промывных водах. Фильтрат вместе с промывными водами помещают в стакан вместимостью 300 см³, выпаривают при умеренном нагревании и сохраняют в качестве основного раствора.

7.3.2. Обработка остатка

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 750—800°С. Тигель охлаждают, остаток увлажняют несколькими каплями серной кислоты (п. 4.9), добавляют 5 см³ фтористоводородной кислоты (п. 4.11), выпаривают до удаления серной кислоты. Тигель охлаждают, добавляют 3 г углекислого натрия (п. 4.2) и сплавляют до образования прозрачного плава.

После охлаждения тигель помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 100 см³ воды и нагревают до растворения плава и всех растворимых солей. Тигель вынимают из стакана и промывают. Щелочной раствор фильтруют через бумажный фильтр средней плотности. Фильтр промывают теплой водой и отбрасывают. Фильтрат с промывными водами помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют хлористоводородной кислоты (п. 4.3) до перевода щелочного раствора в кислый, кипятят до удаления двуокиси углерода,

охлаждают, добавляют 10 см³ раствора хлорного железа (III) (п. 4.17). Для выделения гидроокиси железа и фосфата железа добавляют при постоянном перемешивании небольшими порциями аммиак (п. 4.13) до тех пор, пока раствор не станет щелочным (по бумажному индикатору). Раствор кипятят примерно 2 мин, дают осадку отстояться, фильтруют через быстрофильтрующий фильтр. Промывают осадок на фильтре горячей водой. Фильтрат выбрасывают.

Осадок на фильтре растворяют в 10 см³ хлористоводородной кислоты (п. 4.4) в стакан, содержащий основной раствор (п. 7.3.1). Фильтр промывают теплой водой.

Объединенный раствор выпаривают до объема примерно 30 см³, добавляют 5 см³ бромистоводородной кислоты (п. 4.12) и продолжают выпаривание до появления плотных белых паров хлорной кислоты. Охлаждают, добавляют 20 см³ воды и снова выпаривают до появления плотных белых паров хлорной кислоты. Закрывают стакан стеклом и выпаривают еще в течение 10 мин. Охлаждают, добавляют примерно 50 см³ воды и нагревают до растворения солей. При необходимости (появление двуокиси кремния) раствор фильтруют в коническую колбу вместимостью 500 см³, промывают фильтр восемь раз горячей азотной кислотой (п. 4.6).

Если для анализа используют весь раствор, то его оставляют для дальнейших операций в конической колбе. Если необходимо аликвотирование, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки водой и перемешивают. Отбирают аликвоту в соответствии с табл. 6 в коническую колбу вместимостью 500 см³.

7.3.3. Выделение и обработка осадка фосфоромолибдата аммония

7.3.3.1. Раствор (или аликвоту) в конической колбе вместимостью 500 см³ выпаривают при нагревании или разбавляют водой примерно до объема 60 см³, охлаждают, добавляют аммиак (п. 4.13) до устойчивого небольшого осадка гидроокиси железа (III), растворяют этот осадок в растворе азотной кислоты (п. 4.5) и 5 см³ в избыток.

Примечание. Если остается осадок двуокиси марганца, добавляют небольшое количество кристаллов сернокислого железа (II) аммония или перекиси водорода (п. 4.14) для восстановления двуокиси марганца, раствор кипятят, чтобы окислить избыток железа (II) или разрушить избыток перекиси водорода, и охлаждают.

Далее к раствору в конической колбе добавляют 3 г азотнокислого аммония (п. 4.1), перемешивают до растворения и разбавляют примерно до 100 см³. Раствор охлаждают до 20°С, добавляют 5 см³ раствора сернокислого железа (II) (п. 4.18) для восстановления ванадия.

7.3.3.2 Для выделения фосфора прибавляют раствор молибденовокислого аммония (п. 4.16) в соответствии с табл. 6. Колбу встряхивают в течение 10 мин, обернув ее чем-либо, выдерживают в течение 1 ч до полного выпадения осадка фосфоромолибдата аммония.

Примечание. Если содержание фосфора мало, раствор необходимо выдерживать в течение 4 ч или даже оставлять на ночь.

7.3.3.3 Раствор фильтруют на плотный бумажный фильтр (или фильтрующую трубку с бумажной массой), промывают колбу и осадок на фильтре азотной кислотой (п. 4.6) до исчезновения ионов железа в промывных водах. После этого промывают колбу три раза, а осадок пять раз разбавленной азотной кислотой (п. 4.7).

Примечание. Поскольку осадок поднимается вверх по фильтру, при промывании струю промывного раствора необходимо направлять вниз по спирали, начиная с верхней части фильтра.

Далее промывают колбу три раза и осадок до исчезновения кислоты в промывных водах раствором азотнокислого калия (п. 4.15).

7.3.4. Титрование

Осадок вместе с фильтром помещаются в ту же колбу, в которой проводили осаждение, добавляют 50 см³ свежекипяченой охлажденной воды (п. 4.19) и перемешивают, чтобы раздробить фильтр.

Добавляют строго определенный объем титрованного раствора гидроокиси натрия (п. 4.20) в небольшом избытке, перемешивают смесь для растворения желтого осадка. Добавляют несколько капель фенолфталеина (п. 4.22), разбавляют примерно до 150 см³ водой (п. 4.19) и оттитровывают избыток гидроокиси натрия раствором азотной кислоты (п. 4.21) до исчезновения малиновой окраски раствора.

7.3.5. При содержании титана в навеске более 18 мг определение проводят следующим образом.

В платиновый тигель сначала помещают 1 г углекислого натрия, плавят его, затем навеску (п. 72) и десятикратное количество смеси для плавления (10 частей углекислого натрия и 1 часть азотнокислого натрия) перемешивают, нагревают, медленно увеличивая температуру, до сплавления навески.

Тигель с плавом после охлаждения помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют примерно 100 см³ теплой воды, осторожно перемешивают.

После извлечения плава из тигля тигель вынимают из стакана и промывают.

Плав растворяют при нагревании. Полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр средней плотности, фильтр промывают раствором углекислого натрия (2%), остаток отбрасывают.

Фильтрат и промывные воды переводят в стакан вместимостью 500 см³, добавляют хлористоводородной кислоты (п. 4.3) до перевода щелочного раствора в кислый, нагревают до удаления двуокиси углерода.

После охлаждения раствора добавляют 10 см³ раствора хлорного железа (III) (п. 4.17), затем небольшими порциями аммиак (п. 4.13) при постоянном перемешивании до выделения гидроокиси железа (слабощелочной раствор). Раствор с осадком кипятят примерно 2 мин, затем снимают с электроплиты и дают осадку отстояться. Фильтруют через быстрофильтрующий бумажный фильтр, промывают осадок на фильтре горячей водой. Фильтрат и промывные воды отбрасывают.

Осадок на фильтре растворяют примерно 10 см³ горячей хлористоводородной кислотой (п. 4.4), промывают фильтр горячей водой. Фильтрат и промывные воды помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 15 см³ хлорной кислоты (п. 4.10), выпаривают раствор примерно до объема 30 см³ и далее анализ продолжают, как указано в п. 7.3.2.

8. ВЫРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

8.1. **Расчет содержания фосфора**

Результаты анализа должны быть откорректированы с учетом величины контрольного опыта, затем рассчитывают содержание фосфора (W_P) в процентах (m/m) до четырех знаков после запятой по формуле

$$W_P = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{m} \cdot 0{,}001347 \cdot 100, \qquad (1)$$

где C_1 — концентрация титрованного раствора гидроокиси натрия (п. 4.20), моль/дм³;

V_1 — объем титрованного раствора гидроокиси натрия (п. 4.20), использованный для титрования (см. п. 7.3.4), см³;

C_2 — концентрация титрованного раствора азотной кислоты (п. 4.21), моль/дм³;

V_2 — объем титрованного раствора азотной кислоты (п. 4.21), использованный для титрования (см. п. 7.3.4), см³;

m — масса навески для анализа, г;

0,001347 — масса фосфора в граммах, соответствующая 1,00 см³ раствора гидроокиси натрия, c (NaOH) =1,000 моль/дм³.

8.2. Обработка результатов

8.2.1. Повторяемость (сходимость) и воспроизводимость

Точность результатов анализа характеризуется следующими уравнениями регрессии:

$$r=0,0198X+0,0094 \quad (2)$$

$$p=0,0891X+0,0074 \quad (3)$$

$$\sigma_r=0,0070X+0,0034 \quad (4)$$

$$\sigma_L=0,0315X+0,0019 \quad (5)$$

где X — содержание фосфора в анализируемой пробе, % (m/m);

r — допускаемое внутрилабораторное расхождение (повторяемость);

p — допускаемое межлабораторное расхождение (воспроизводимость);

σ_r — внутрилабораторное среднее квадратическое отклонение;

σ_L — межлабораторное среднее квадратическое отклонение.

8.2.2. Оценка приемлемости результатов анализа

Разность между воспроизведенным и аттестованным содержанием элемента в стандартном образце должна быть статистически незначимой.

Оценку статистической значимости для стандартного образца, проанализированного по крайней мере в 10 лабораториях, использующих методику (методики) сравнимую (сравнимые) по точности с настоящей, проводят по формуле

$$|A_c-A| \leqslant 1,96 \sqrt{\frac{S_{L_c}^2+\frac{S_{W_c}^2}{n_{W_c}}}{N_c}+\sigma_L^2+\frac{\sigma_{r1}}{n}}, \quad (6)$$

где A_c — аттестованное содержание;

A — результат или среднее (арифметическое) результатов полученных для стандартного образца;

S_{L_c} — межлабораторное среднее квадратическое отклонение аттестационного анализа стандартного образца;

S_{W_c} — внутрилабораторное среднее квадратическое отклонение аттестационного анализа стандартного образца;

n_{W_c} — среднее число результатов аттестационного анализа, выполненных внутри лаборатории;

N_c — число лабораторий, участвовавших в аттестационном анализе;

n — число результатов воспроизведения аттестованного содержания в стандартном образце (обычно $n=1$);

σ_L и σ_r — определены в п. 8.2.1.

Если левая часть формулы (6) меньше или равна правой ее части, то разность A_c-A статистически незначима, если же больше, то она статистически значима.

Если разность значима, анализ стандартного образца должен быть повторен одновременно с анализом пробы.

Если после этого разность остается значимой, анализ пробы должен быть повторен с другим стандартным образцом того же типа руды.

Если расхождение двух результатов для анализируемой пробы превышает величину, рассчитанную по уравнению (2) п. 8.2.1, анализ должен быть повторен одновременно с анализом стандартного образца того же типа руды.

Приемлемость результатов, полученных для анализируемой пробы, должна рассматриваться в каждом случае одновременно с результатами для стандартного образца.

Примечание. Если нет полной информации о стандартном образце, должна использоваться следующая процедура:

а) если имеется достаточно данных для оценки внутрилабораторного среднего квадратического отклонения (S_{W_c}), выражение S_{W_c}/n_{W_c} отбрасывают и рассматривают S_{L_c} как среднее квадратическое отклонение средних внутри лаборатории;

б) если аттестация (освидетельствование) выполнена всего одной лабораторией или отсутствуют межлабораторные результаты, используют следующую формулу

$$|A_c - A| \leqslant 1{,}96 \sqrt{2 s_L^2 + \frac{\sigma_n^2}{n}}. \qquad (7)$$

8.2.3. Вычисление результата

Конечный результат представляет собой среднее арифметическое приемлемых результатов, полученных для анализируемой пробы, рассчитанное с точностью до четвертого десятичного знака и округленное до двух десятичных знаков следующим образом:

а) если цифра в третьем разряде меньше 5, она отбрасывается, а цифра во втором разряде остается неизменной;

б) если цифра в третьем разряде — 5 и во втором разряде стоит цифра, отличная от 0, или цифра в третьем разряде больше 5, то цифра во втором разряде увеличивается на единицу;

в) если цифра в третьем разряде — 5, а в четвертом стоит 0, цифра 5 отбрасывается и цифра во втором разряде остается неизменной, если это 0, 2, 4, 6 и 8, или увеличивается на единицу, если это 1, 3, 5, 7 и 9.

8.3. **Коэффициент пересчета**

$$W_{P_2O_5}(\%) = 2{,}2914\, W_F(\%).$$

9. ОТЧЕТ ОБ АНАЛИЗЕ

Отчет об анализе должен содержать следующие сведения:

а) ссылку на настоящий международный стандарт;

б) сведения, необходимые для идентификации пробы;

в) результат анализа;

г) номер результата для ссылок;

д) любые наблюдения, сделанные во время анализа пробы и стандартного образца, и любые операции, не предусмотренные настоящим международным стандартом, способные оказать влияние на результат анализа.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

И. М. Кузьмин, Л. В. Камаева (руководитель темы), **Н. А. Зобнина, Т. И. Бармина, Н. Н. Шавкунова**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 17.04.91 № 515
Приложение «Титриметрический метод определения фосфора» настоящего стандарта подготовлено на основе прямого применения международного стандарта ИСО 2599—83 «Руды железные. Определение содержания фосфора. Титриметрический метод»

3. Срок первой проверки — 1997 г.
Периодичность проверки — 5 лет

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 23581.19—81**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 83—79	3.1; 4.1; 5.1
ГОСТ 195—77	4.1
ГОСТ 245—76	5.1
ГОСТ 2062—77	5.1
ГОСТ 3118—77	2.1; 3.1; 4.1; 5.1
ГОСТ 3760—79	2.1; 3.1; 4.1; 5.1
ГОСТ 3765—78	2.1; 3.1; 4.1; 5.1
ГОСТ 4107—78	5.1
ГОСТ 4147—74	2.1; 3.1
ГОСТ 4168—79	5.1
ГОСТ 4198—75	2.1; 3.1; 4.1
ГОСТ 4199—76	4.1
ГОСТ 4204—77	2.1; 3.1; 5.1
ГОСТ 4217—77	3.1; 5.1
ГОСТ 4328—77	5.1
ГОСТ 4461—77	2.1; 3.1; 5.1
ГОСТ 5456—79	3.1; 5.1
ГОСТ 5712—78	3.1
ГОСТ 5841—74	4.1
ГОСТ 6563—75	2.1; 3.1; 4.1; 5.1
ГОСТ 6709—72	5.1
ГОСТ 10484—78	2.1; 3.1; 5.1

Продолжение

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 10929—76	2.1; 3.1
ГОСТ 11125—84	2.1; 3.1; 5.1
ГОСТ 14261—77	2.1; 3.1; 4.1; 5.1
ГОСТ 14262—78	2.1; 3.1; 5.1
ГОСТ 15054—80	Приложение
ГОСТ 18300—87	2.1; 3.1; 4.1; 5.1
ГОСТ 19275—73	2.1; 3.1
ГОСТ 22180—76	3.1; 5.1
ГОСТ 22867—77	5.1
ГОСТ 23581.0—80	1; приложение
ГОСТ 23581.1—79	2.3.1
ГОСТ 23581.15—81	3.2.3
ГОСТ 23581.17—81	3.2.3
ГОСТ 24147—80	2.1; 3.1; 4.1; 5.1

Редактор *Т. С. Шеко*
Технический редактор *В. Н. Малькова*
Корректор *В. С. Черная*

gost.e-ecolog.ru

Подп. к печ. 06.09.91 1,75 усл. п. л. 1,88 усл. кр.-отт. 2,07 уч.-изд. л.
Тираж 2500 экз. Цена 85 к.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник», Москва, Лялин пер., 6. Зак. 357