УДК 666.232.91:546.18.06:006.354 Группа А59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ШПАТ ПЛАВИКОВЫЙ

Метод определения фосфора

Fluorite. Method for the determination of phosphorus content

ГОСТ 7619.9—81

Взамен ГОСТ 7619.9—72

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27 февраля 1981 г. № 1195 срок действия установлен

с 01.01. 1982 г.
до 01.07. 1987 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на плавиковый шпат и устанавливает спектрофотометрический метод определения фосфора при массовой доле от 0,005 до 0,5 %.

Метод основан на образовании в кислой среде комплекса фосфорно-молибденовой кислоты и последующем восстановлении тиомочевиной до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет (окраска устойчивая 1—2 ч).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 7619.0—81.

1.2. Достоверность получаемых результатов анализа контролируется путем одновременного ведения анализа на фосфор стандартного образца флюоритового концентрата № 1822—80 или ему подобного.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

2.1. Для проведения анализа применяют:

спектрофотометр или фотоэлектроколориметр любого типа для измерения в видимой области спектра;

тигли железные, штампованные или точеные;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77, свободную от окислов азота. Азотную кислоту освобождают от окислов азота кипячением в

gost.e-ecolog.ru

течение нескольких минут в колбе, накрытой часовым стеклом. Затем просасывают воздух при помощи водоструйного насоса до полного обесцвечивания (воздух предварительно пропускают через вату для удаления пыли);

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77, разбавленную 1:1;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1:5;

кислоту борную по ГОСТ 9656—75;

натрия перекись;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:1;

медь сернокислую по ГОСТ 4165—78, 10 г/дм^3;

тиомочевину по ГОСТ 6344—73, свежеприготовленный раствор 100 г/см^3;

аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, свежеприготовленный раствор 50 г/дм^3;

калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198—75; готовят следующим образом: 2 г однозамещенного фосфорнокислого калия, высушенного в эксикаторе над серной кислотой в течение 2 суток, прокаливают во взвешенном платиновом тигле, постепенно повышая температуру до 700 °С. Прокаливание повторяют до постоянной массы. Если при проверке потеря массы составила от 13,15 до 13,40 %, то взятый реактив соответствует ГОСТ 4198—75 квалификации химически чистый (х. ч.);

стандартные растворы фосфора:

раствор А; готовят следующим образом: 4,393 г калия фосфорнокислого однозамещенного, высушенного до постоянной массы при 100—105 °С, растворяют в воде и доливают водой до 1 дм^3. 1 см^3 раствора А содержит 1мг фосфора. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде;

раствор Б; готовят следующим образом: отбирают пипеткой 10 см^3 раствора А в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см^3 раствора Б содержит 0,01 мг фосфора.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1 Масса навески и аликвотная часть в зависимости от массовой доли фосфора указаны в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля фосфора, %	Масса навески, г	Аликвотная часть, см^3
От 0,005 до 0,010	2	20
Св. 0,010 » 0,050	1	10
» 0,050 » 0,100	1	5
» 0,100 » 0,500	0,5	5

3.2. Навеску плавикового шпата помещают в железный тигель, перемешивают с пятикратным количеством перекиси натрия и сплавляют при 700—800 °С в течение 10—15 мин.

Тигель очищают от окалины и теплым помещают в стеклянный стакан вместимостью 300 см³. В стакан осторожно приливают 75 см³ горячей воды и закрывают часовым стеклом. После растворения плава тигель ополаскивают водой, раствор нейтрализуют концентрированной соляной кислотой до растворения гидроокисей. Прибавляют 2 г борной кислоты. Растворы охлаждают и переливают в мерные колбы вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Через 10 мин отбирают пипеткой аликвотную часть раствора, указанную в табл. 1, в мерную колбу вместимостью 50 см³. Нейтрализуют раствором аммиака до начала выпадения гидроокисей, которые затем растворяют соляной кислотой. Приливают при перемешивании 0,5 см³ азотной кислоты, свободной от окислов азота, 4 см³ раствора серной кислоты, 1 см³ раствора сернокислой меди, 5 см³ раствора тиомочевины. Через 1 мин обмывают горло колбы тонкой струей воды из промывалки, приливают при перемешивании из бюретки по каплям 4 см³ раствора молибденовокислого аммония и оставляют на 15 мин для развития окраски. Затем раствор в колбе доливают до метки водой, перемешивают и сразу замеряют оптическую плотность раствора, применяя светофильтр с максимумом светопропускания 597 нм в кювете с оптимальной толщиной поглощающего свет слоя раствора 50 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа.

По величине оптической плотности испытуемого раствора находят массовую долю фосфора по градуировочному графику.

3.3. Для построения градуировочного графика в десять мерных колб вместимостью 50 см³ отмеривают микробюреткой 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 см³ стандартного раствора Б. В одиннадцатую колбу раствор не отмеривают.

В каждую колбу приливают по 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты, свободной от окислов азота, доливают водой до 10 см³, приливают при перемешивании 4 см³ разбавленной серной кислоты, 1 см³ раствора сернокислой меди, 5 см³ раствора тиомочевины и далее продолжают анализ, как указано в п. 3.2.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартный раствор фосфора.

По полученным значениям оптической плотности растворов и известным содержаниям фосфора строят градуировочный график.

Правильность построения градуировочного графика проверяют по стандартному образцу состава флюоритового концентрата.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю (X) фосфора в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m \cdot 1000},$$

где m_1 — масса фосфора, найденная по градуировочному графику, мг;

V — объем испытуемого раствора в мерной колбе, см³;

V_1 — объем аликвотной части испытуемого раствора, см³;

m — масса навески плавикового шпата, г.

4.2. Расхождение между результатами параллельных определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должно превышать величины, приведенной в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля фосфора, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,01 до 0,05	0,005
Св. 0,05 » 0,1	0,01
» 0,1 » 0,3	0,015
» 0,3 » 0,5	0,02

Если расхождение между результатами двух параллельных определений превышает приведенную величину, определение повторяют.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Изменение № 1 ГОСТ 7619.9—81 Шпат плавиковый. Метод определения фосфора

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 21.07.86 № 2182 срок введения установлен

с 01.01.87

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1769.

Пункт 2.1. Третий, четвертый абзацы исключить;

пятый абзац. Заменить значение: 1:1 на 1:3;

восьмой, девятый абзацы исключить;

дополнить абзацем (после тринадцатого): «Смешанный реактив на расчета на одну пробу; готовят следующим образом: смешивают последовательно 4 см³ серной кислоты, 1 см³ раствора сернокислой меди, 5 см³ раствора тиомочевины и 4 см³ раствора аммония молибденовокислого».

Пункт 3.1 и таблицу 1 исключить.

Пункт 3.2. Первый, второй абзацы изложить в новой редакции: «Навеску плавикового шпата массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью

(Продолжение см. с. 52)

100 см³, добавляют 2 г борной кислоты и 50 см³ соляной кислоты. Умеренно кипятят на плитке в течение 30 мин. Раствор охлаждат, переводят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Часть раствора фильтруют через сухой плотный фильтр в сухую колбу вместимостью 100 см³. Первые порции фильтрата отбрасывают. Отбирают 10 см³ анализируемого раствора в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 14 см³ смешанного реактива, обмывают горло колбы тонкой струей воды и оставляют на 15 мин.

Затем раствор в колбе доливают до метки водой, перемешивают и сразу измеряют оптическую плотность раствора, применяя светофильтр с максимумом светопропускания 597 нм в кювете с оптимальной толщиной поглощающего свет слоя раствора 50 мм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа».

Пункт 3.3 Второй абзац изложить в новой редакции: «В каждую колбу приливают по 14 см³ смешанного реактива и далее поступают, как указано в п. 3.2».

(ИУС № 10 1986 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 7619.9—81 Шпат плавиковый. Метод определения фосфора

Утверждено и введено в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 26.12.91 № 2164

Дата введения 01.07.92

Вводная часть. Первый абзац дополнить словами: «а также молибдофосфатный фотометрический метод определения фосфора (см. приложение)».

(Продолжение см. с. 66)

(Продолжение изменения к ГОСТ 7619.9—81)

Пункт 4.2 изложить в новой редакции: «4.2. Разность между результатами параллельных определений и результатами анализа при доверительной вероятности $P=0,95$ не должна превышать допускаемых расхождений, приведенных в табл. 2.

(Продолжение см. с. 67)

Таблица 2

Массовая доля фосфора, %	Допускаемые расхождения, %	
	параллельных определений	результатов анализа
От 0,010 до 0,050 включ.	0,004	0,005
Св. 0,050 » 0,100 »	0,007	0,010
» 0,100 » 0,300 »	0,012	0,015
» 0,300 » 0,500 »	0,015	0,020

Стандарт дополнить приложением:

«ПРИЛОЖЕНИЕ

Молибдофосфатный фотометрический метод определения содержания фосфора (ИСО 6676—81)

1. Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает молибдофосфатный фотометрический метод определения общего содержания фосфора в плавиковом шпате для производства плавиковой кислоты.

Метод распространяется на материалы с общим содержанием фосфора (выраженного как PO_4^{3-}) в пределах 0,02—1,0 % (по массе).

2. Ссылка

ГОСТ 7618—83. Концентраты плавиковошпатовые. Технические условия.

3. Сущность метода

Удаление двуокиси кремния обработкой навески вначале плавиковой, а затем серной кислотами. Растворение остатка и приготовление раствора для испытаний. Образование молибдофосфатного комплекса желтого цвета и фотометрическое измерение абсорбции комплекса после экстракции смесью *н*-бутанола и хлороформа при длине волны 330 нм.

4. Реактивы

В процессе выполнения анализа следует использовать реактивы только аналитической степени чистоты и только дистиллированную воду и воду эквивалентной чистоты.

4.1. Смесь растворителей, *н*-бутанол/хлороформ

Смешивают равные объемы этих двух растворителей.

Примечание. Эти реактивы при их вдыхании оказывают токсичное действие. Следует избегать попадание на кожу и в глаза.

4.2. Азотная кислота $\rho \sim 1{,}40$ г/см³, раствор 68 % (по массе).

4.3. Азотная кислота, раствор 315 г/дм³.

4.4. Серная кислота $\rho \sim 1{,}84$ г/см³, 96 %-ный раствор (по массе).

4.5. Плавиковая кислота, $\rho \sim 1{,}14$ г/см³, 40 %-ный раствор (по массе).

Примечание. Плавиковая кислота оказывает чрезвычайно токсичное действие при вдыхании, при контакте с кожей, вызывает сильные ожоги. Сосуд следует хранить плотно закрытым в хорошо проветриваемом помещении. В случае попадания в глаза необходимо немедленно промыть большим количеством воды и обратиться к врачу. Работать с плавиковой кислотой следует

(Продолжение см. с. 68)

в соответствующей защитной одежде и в перчатках. В случае аварии, а также при недомогании следует немедленно обратиться к врачу (при возможности показать ярлык реактива).

4.6. Молибдат натрия, дигидрат ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$), раствор 30 г/дм³.

4.7. Фосфор, стандартный раствор, соответствующий содержанию ионов PO_4^{3-} 0,100 г в 1 дм³.

Небольшое количество дигидрофосфата калия (KH_2PO_4) высушивают в печи (п. 5.1) при температуре (105±2) °С в течение 2 ч. Затем дают остыть в эксикаторе. Взвешивают (с точностью до 0,0002 г) 0,1433 г высушенного дигидрофосфата калия и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³. Растворяют в воде, разбавляют до метки и перемешивают.

1 см³ этого стандартного раствора содержит 100 мкг PO_4^{3-}.

4.8. Фосфор, стандартный раствор, соответствующий содержанию ионов PO_4^{3-} 0,010 г в 1 дм³.

100 см³ стандартного раствора (п. 4.7) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют до метки и перемешивают.

1 см³ такого стандартного раствора содержит 10 мкг PO_4^{3-}.

5. Оборудование

Стандартное лабораторное оборудование, а также указанное в пп. 5.1—5.5.

5.1. Электропечь с устройством, позволяющим регулировать температуру (105±2) °С.

5.2. Платиновая чашка с диаметром приблизительно 90 мм.

5.3. Спектрофотометр или

5.4. Фотометр, снабженный светофильтрами, обеспечивающими максимум пропускания при длине волны около 330 нм,

5.5. Оптические кюветы, изготовленные из кварца, с длиной оптического пути 1,4 или 5 см.

6. Проба для анализа

В качестве пробы для анализа используют остаток после определения потери массы при 105 °С.

7. Проведение анализа

7.1. Навеска

Несколько граммов пробы для анализа (разд. 6) истирают в агатовой ступке до прохождения через сито с размером отверстий 63 мкм (ИСО 565). Истертый материал сушат 2 ч в печи (п. 5.1) при (105±2) °С, дают остыть в эксикаторе и отвешивают с точностью до 0,0002 г около 0,1 г навески в платиновую чашку (п. 5.2).

7.2. Контрольный опыт

Контрольный опыт следует проводить одновременно с анализом, следуя той же методике и используя те же количества всех реактивов, как и при анализе, но без навески.

7.3. Градуировочные графики подготавливают для двух пределов массовой доли фосфора (выраженного как PO_4^{3-}):

от 0,02 до 0,2 % (график А);

от 0,2 до 1,0 % (график В).

7.3.1. *Подготовка стандартных растворов для колориметрии*

В серию мерных колб вместимостью 500 см³ помещают указанные в таблице объемы стандартного раствора фосфора (п. 4.7 или п. 4.8):

(Продолжение см. с. 69)

Для градуировочного графика А		Для градуировочного графика В	
Стандартный раствор фосфора (п. 4.6), см³	Соответствующая масса PO_4^{3-}, мкг	Стандартный раствор фосфора (п. 4.7), см³	Соответствующая масса PO_4^{3-}, мкг
0*	0	0	0
2,0	20,0	2,0	200,0
5,0	50,0	4,0	400,0
10,0	100,0	6,0	600,0
15,0	150,0	8,0	800,0
20,0	200,0	10,0	1000,0

* Контрольный опыт на реактивы для градуировки.

Каждый из этих растворов обрабатывают следующим образом: разбавляют водой до объема примерно 200 см³, добавляют 50 см³ раствора кислоты (п. 4.3), 50 см³ раствора молибдата натрия (п. 4.6) разбавляют водой до метки и перемешивают. Аликвоту полученного раствора объемом 100,0 см³ переносят в делительную воронку на 200 см³, добавляют 20 см³ смеси растворителей (п. 4.1) и встряхивают в течение приблизительно 1 мин. После разделения фаз нижний слой отфильтровывают через фильтровальную бумагу в мерную колбу вместимостью 50 см³. Экстракцию и фильтрование повторяют с еще одной порцией смеси растворителей объемом 20 см³, после чего фильтровальную бумагу промывают несколькими кубическими сантиметрами смеси растворителей, собирая фильтрат в ту же колбу. Содержимое колбы разбавляют до метки со смесью растворителей и перемешивают.

7.3.2. *Фотометрические измерения*

Измерения проводят либо с помощью спектрофотометра (п. 5.3) при длине волны 330 нм, либо с помощью фотометра (п. 5.4) с соответствующими светофильтрами после настройки прибора на ноль абсорбции относительно смеси растворителей (п. 4.1). Для подготовки градуировочного графика А следует использовать кюветы с толщиной оптического слоя 4 или 5 см, а для подготовки градуировочного графика В — кюветы с толщиной оптического слоя 1 см. Из измеренных значений абсорбции стандартных растворов (п. 7.3.1) вычитают измеренное значение абсорбции раствора контрольного опыта.

7.3.3. *Построение градуировочных графиков*

Градуировочный график строят для каждого из двух диапазонов содержания фосфора в пробе для испытаний, откладывая на оси абсцисс массы PO_4^{3-} в микрограммах, содержащиеся в 500 см³ для каждого из стандартных растворов (п. 7.3.1), а по оси ординат соответствующие величины абсорбции с учетом поправки на абсорбции раствора контрольного опыта.

7.4. Определение

7.4.1. *Подготовка раствора для анализа*

Пробу для анализа (п. 7.1) обрабатывают в платиновой чашке (п. 5.2) следующим образом: добавляют 10 см³ раствора плавиковой кислоты (п. 4.5), осторожно выпаривают досуха на плитке в вытяжном шкафу с хорошей тягой и дают остыть. Эту операцию повторяют с еще одной порцией раствора плавиковой кислоты объемом 10 см³. Затем добавляют 10 см³ раствора серной кислоты (п. 4.4) и выпаривают до тех пор, пока содержимое чашки (п. 5.2) не станет лишь слегка влажным, дают остыть.

При необходимости устраняют любые органические примеси (признаком которых является коричневое окрашивание) добавлением нескольких капель

(Продолжение см. с. 70)

раствора азотной кислоты (п. 4.2) и нагреванием. Содержимому снова дают остыть.

Далее добавляют 50 см³ раствора азотной кислоты (п. 4.3) и 50 см³ воды, осторожно нагревают в течение нескольких минут и количественно переносят содержимое платиновой чашки в стакан вместимостью 400 см³. Стакан нагревают и медленно кипятят в течение около 30 мин для растворения остатка. Содержимому дают остыть и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют примерно 200 см³ воды и затем добавляют 50 см³ раствора молибдата натрия (п. 4.6). Доводят до метки водой и перемешивают. Дают осесть осадку или отделяют его с помощью центрифуги.

Аликвоту этого раствора объемом 100,0 см³ переносят в делительную воронку вместимостью 200 см³ и, применяя смесь растворителей (п. 4.1), производят экстракцию по методике, описанной в п. 7.3.1.

7.4.2. *Фотометрические измерения*

Используя кюветы с толщиной оптического слоя 4 или 5 см для растворов с массовой долей PO_4^{3-} в диапазоне 0,02—0,2 % и кюветы с толщиной оптического слоя 1 см для раствора с массовой долей в диапазоне 0,2—1,0 %, производят фотометрическое измерение экстрактов, полученных из испытуемого раствора (п. 7.4.1), и экстракта из раствора контрольного опыта (п. 7.2), предварительно установив прибор на ноль абсорбции относительно смеси растворителей (п. 4.1).

8. Выражение результатов

С помощью соответствующего градуировочного графика определяют массы PO_4^{3-} в испытуемом растворе и в растворе контрольного опыта в соответствии с измеренными величинами абсорбции.

Общую массовую долю фосфора в процентах PO_4^{3-} вычисляют по формуле

$$\frac{(m_1-m_2)}{10^6} \cdot \frac{100}{m_0},$$

где m_0 — масса навески (п. 7.1), г;

m_1 — масса PO_4^{3-}, содержащаяся согласно результатам анализа в 500 см³ испытуемого раствора (п. 7.4.1), мкг;

m_2 — масса PO_4^{3-}, содержащаяся согласно результатам анализа в 500 см³ раствора контрольного опыта (п. 7.2), мкг.

9. Отчет об анализе

Отчет об анализе должен содержать:

идентификацию пробы;

ссылку на использованный метод;

результаты и способ их выражения;

любые особенности, отмеченные во время анализа;

операции, не предусмотренные настоящим стандартом или стандартом, на который дается ссылка, или рассматриваемые как необязательные».

(ИУС № 4 1992 г.)

СОДЕРЖАНИЕ

ГОСТ 7619.0—81 Шпат плавиковый. Общие требования к методам химического анализа 1

ГОСТ 7619.2—81 Шпат плавиковый. Метод определения углекислого кальция 4

ГОСТ 7619.3—81 Шпат плавиковый. Метод определения фтористого кальция 8

ГОСТ 7619.4—81 Шпат плавиковый. Метод определения двуокиси кремния 11

ГОСТ 7619.5—81 Шпат плавиковый. Метод определения полуторных окислов 15

ГОСТ 7619.6—81 Шпат плавиковый. Метод определения железа . 18

ГОСТ 7619.7—81 Шпат плавиковый. Метод определения серы (общей) 23

ГОСТ 7619.8—81 Шпат плавиковый. Метод определения серы (сульфидной) 27

ГОСТ 7619.9—81 Шпат плавиковый. Метод определения фосфора . 31

Редактор *Н. Е. Шестакова*
Технический редактор *А. Г. Каширин*
Корректор *Г. М. Фролова*

gost.e-ecolog.ru

Сдано в наб. 23.04.81 Подп. в печ. 27.05.81 2,25 п. л. 2,48 уч.-изд. л. Тир. 12000 Цена 10 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, Новопресненский пер., 3.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 1142