МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 66-Х

ФОСФОР

МОСКВА
1968

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от I ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы
Инструкция № 66-Х

АЦИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ ЕГО В ВИДЕ ФОСФОРОМОЛИБДАТА АММОНИЯ

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ВИДЕ ФОСФОРОВАНАДОМОЛИБДЕНОВОГО КОМПЛЕКСА В СИЛИКАТНЫХ, КАРБОНАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
/ВИМС/
Москва, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 66-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - Ш категория.

/Протокол № 10 от 12.1.67 г./

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов К.С.Лахомова

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 66-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического Комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам /протокол № 10 от 12 января 1967 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 августа 1967 г.

АЦИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ ЕГО В ВИДЕ ФОСФОРОМОЛИБДАТА АММОНИЯ[x/]

Сущность метода

Метод ацидиметрического определения фосфора заключается в следующем: из азотнокислого раствора фосфат-ион осаждают молибдатом аммония в виде комплексного фосфоромолибденовокислого аммония. Осадок отфильтровывают и растворяют в определенном объеме титрованного раствора едкого натра. Избыток щелочи, не вошедший в реакцию

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 23OH^- \longrightarrow 12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + HPO_4^{2-} + 11H_2O \quad ,$$

оттитровывают раствором азотной кислоты[5].

Определению фосфора мешает кремневая кислота, образующая с молибденовокислым аммонием в азотнокислой среде кремнемолибденовокислый аммоний, на титрование которого затем расходуется щелочь. Кремневую кислоту удаляют при разложении навески фтористоводородной и азотной кислотами или переводят в нерастворимую форму упариванием солянокислого или азотнокислого раствора досуха. Мышьяк У образует с молибдатом аммония аналогичный осадок. Если мышьяка не слишком много и если осаждение ведут на холоду, то он не мешает определению[6]. Из раствора в соляной кислоте 1:1 мышьяк

[x/] Внесена в ЦСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1967 г.

можно удалить восстановлением бромистоводородной кислотой и кипячением или выделить сероводородом[3].

Вольфрам УI образует с фосфат-ионом осадок фосфоровольфрамата, поэтому его нужно предварительно отделить. Вольфрам отделяют нагреванием с азотной и соляной кислотами и последующим фильтрованием. Осадок вольфрамовой кислоты следует проверить на содержание в ней фосфора[3].

Большие количества серной, соляной кислоты и их аммонийных солей увеличивают растворимость фосфоромолибдата аммония и замедляют его выделение. Мешающее действие малых количеств их можно устранить добавлением большого избытка молибдата аммония. При массовых анализах фосфоромолибдат можно осаждать из растворов, 3 н. по соляной кислоте или I н. по серной кислоте[6].

Фторид-ионы образуют комплексные ионы с молибденом и мешают определению. Их следует удалить перед осаждением или при небольшом их содержании связать в комплекс, добавив борную кислоту[6].

Ванадий У замедляет осаждение фосфоромолибдата и, кроме того, образует осадок фосфорованадомолибдата аммония, сообщающего желтому осадку фосфоромолибдата оранжевый оттенок. Мешающее влияние ванадия У устраняют, восстанавливая его солью закисного железа до ванадия IУ, который при температуре I0-20°С не дает осадка с избытком молибдата аммония[1,5,6].

Висмут, ниобий, тантал, титан, цирконий образуют малорастворимые в сильных кислотах фосфаты, которые осаждаются в небольших количествах вместе с фосфоромолибдатом. При растворении осадка в растворе едкого натра фосфаты этих элементов остаются в нерастворимом остатке. При точных анализах этот остаток надо сплавить с содой, сплав обработать водой, профильтровать раствор и присоеди-

нить его к основному раствору фосфоромолибдата[6].

Осаждение фосфата замедляется при значительном содержании в растворе органических веществ; для удаления их навеску предварительно прокаливают при температуре красного каления в течение 15–20 минут.

Для разложения фосфорсодержащих природных материалов пробу обрабатывают смесью фтористоводородной и азотной кислот. Нерастворимый остаток сплавляют с содой и содовую вытяжку присоединяют к основному раствору[5]. Богатые фосфором фосфориты и апатиты разлагают одной азотной кислотой, навеска должна быть не более 0,05 г. Фосфор в нерастворимом остатке, если это представляет интерес, определяют фотометрическим методом.

Железные руды, не содержащие нерастворимого фосфора, разлагают соляной и азотной кислотами. Железные руды, содержащие нерастворимый фосфор, и титаномагнетитовые руды разлагают сплавлением с содой с последующим извлечением фосфора в щелочную вытяжку[1,4].

Для количественного определения фосфора объемным методом осадок фосфоромолибдата аммония должен быть достаточно чист и иметь отношение P:Mo, равное 1:12. Это может быть достигнуто лишь при строгом соблюдении условий осаждения и промывания осадка. Во избежание ошибок титр раствора едкого натра надо устанавливать в тех же условиях, в каких выполняется анализ, по стандартному образцу с определенным содержанием фосфора и с близким к анализируемому материалу составом[3].

Метод применим для определения фосфора в горных породах, фосфоритах, железных, титано-магнетитовых рудах при содержании в них пятиокиси фосфора от 0,5% и выше и при незначительном содержании мышьяка, вольфрама, ниобия, тантала.

Допустимые расхождения[2]

Содержание пятиокиси фосфора, %	Допустимые расхождения, отн. %
I,0 - 30,0	3 - 2
0,3 - I,0	I0 - 3

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная d I,40[x/] и разбавленная I:I, I:2, I:3.

2. Кислота борная.

3. Кислота сернистая, свежеприготовленный раствор /или натрий сернистокислый/.

4. Кислота соляная, d I,I9.

5. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.

6. Аммиак, 25%-ный раствор.

7. Аммоний азотнокислый кристаллический и 2%-ный раствор с несколькими каплями аммиака.

8. Железо /П/ - аммоний сернокислое /соль Мора/.

9. Железо /Ш/ - аммоний сернокислое /железо-аммонийные квасцы/.

I0. Железо хлорное, не содержащее фосфора, I0%-ный раствор.

II. Калий азотнокислый.

I2. Натрий азотнокислый.

I3. Натрий углекислый, безводный /сода/ и I%-ный раствор.

I4. "Молибденовая жидкость". I50 г молибденовокислого аммония растворяют в I л дистиллированной воды при слабом нагревании. Раствор /не фильтруя, даже если он очень мутный/ медленно вливают

[x/] d - относительная плотность.

при непрерывном помешивании в I л азотной кислоты d I,2[x]. Перед употреблением раствор оставляют на 8-I0 дней в склянке при свободном доступе воздуха, защитив от пыли /напр., отверстие склянки закрывают опрокинутым стаканом/.

I5. Жидкость промывная - 5%-ный раствор азотнокислого аммония, подкисленный азотной кислотой. 20 мл азотной кислоты d I,40 смешивают с 980 мл дистиллированной воды, прибавляют 50 г азотнокислого аммония и перемешивают.

I6. Кислота азотная, 0,I н. раствор /приблизительно/. 35 мл азотной кислоты d I,40 вливают в 5 л дистиллированной воды и перемешивают.

I7. Натр едкий, титрованный 0,I н. раствор, не содержащий карбонатов. Растворяют 500 г едкого натра в 500 мл воды, раствор помещают в высокий цилиндр и, закрыв его каучуковой пробкой, оставляют на 2-3 недели до просветления /отстаивается осадок карбоната натрия/. Отмеривают цилиндром 25 мл отстоявшегося концентрированного раствора едкого натра, быстро вливают в склянку, содержащую 4-5 л прокипяченной дистиллированной воды, закрывают склянку каучуковой пробкой, в которую вставлена поглотительная трубка с натронной известью, и перемешивают.

I мл 0,I н. раствора едкого натра соответствует 0,0003086 г пятиокиси фосфора /P_2O_5/ или 0,000I35 г фосфора.

Титр раствора едкого натра устанавливают по стандартному образцу с известным содержанием фосфора. Навеску образца разлагают и обрабатывают так же, как и испытуемую пробу. Полученный раствор титруют раствором едкого натра и рассчитывают, какому количеству P_2O_5 отвечает I мл раствора едкого натра /T_{NaOH/P_2O_5}/.

---

[x] Для приготовления азотной кислоты d I,2 смешивают 4I0 мл азотной кислоты d I,40 и 5I0 мл воды.

$$T_{NaOH/P_2O_5} = \frac{C \cdot H}{100./A-Б.K/},$$

где: С – содержание пятиокиси фосфора в стандартном образце, %;

Н – навеска стандартного образца, г;

А – объем раствора NaOH, прибавленного при титровании, мл;

Б – объем раствора азотной кислоты, пошедшего на обратное титрование;

К – коэффициент, показывающий соотношение растворов едкого натра и азотной кислоты /см.ниже/.

Для пересчета результатов на Р титр раствора едкого натра по P_2O_5 умножают на коэффициент 0,4364.

Определение соотношения "К" растворов едкого натра и азотной кислоты. Отмеривают пипеткой или бюреткой 10 или 20 мл ~0,1 н. раствора азотной кислоты в коническую колбу и титруют ее 0,1 н. раствором едкого натра с фенолфталеином в качестве индикатора.

$$K = \frac{Б}{A}$$

где: А – объем раствора азотной кислоты, взятого для титрования, мл;

Б – объем раствора едкого натра, пошедшего на титрование, мл;

18. Бумага конго.

19. Фенолфталеин, 1%-ный раствор в 60%-ном спирте.

Ход анализа

Разложение навески фтористоводородной и азотной кислотами /все силикатные пробы/. Навеску 0,5-2 г /в зависимости от предполагаемого содержания фосфора/ помещают в платиновый тигель или чашку, для разложения пробы и удаления кремневой кислоты смачивают водой и обрабатывают смесью 10-15 мл фтористоводородной кислоты

и 3-5 мл азотной кислоты d I,40 при слабом нагревании /на водяной бане/. При анализе материала, очень богатого кремнеземом /особенно при работе с большой навеской/, обработку фтористоводородной и азотной кислотами следует повторить. Избыток кислот удаляют упариванием досуха на водяной бане, к остатку прибавляют 5-7 мл азотной кислоты d I,40 и снова выпаривают досуха. Чтобы полностью удалить фтористоводородную кислоту, обработку азотной кислотой с упариванием досуха на водяной бане повторяют.

К сухому остатку прибавляют 20-30 мл азотной кислоты I:2, слабо нагревают и переносят в стакан, тщательно смывая чашку или тигель азотной кислотой той же концентрации. В присутствии значительного количества марганца нерастворимый остаток может иметь бурый цвет. В этом случае прибавляют кристаллик азотистокислого натрия[x/], и бурый оттенок исчезает вследствие восстановления и растворения соединений марганца. Белый нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают 2-3 раза водой, переносят вместе с фильтром в платиновый тигель, озоляют, прокаливают /не сильно/ до полного выгорания угля и сплавляют с содой как обычно. Сплав выщелачивают горячей водой при нагревании, раствор фильтруют в отдельный стакан, промывая остаток на фильтре горячим I%-ным раствором соды. Фильтрат подкисляют азотной кислотой и присоединяют к основному фильтрату. Объединенный раствор, если нужно, упаривают до объема 50-70 мл.

---

x/ Прибавлять перекись водорода в этом случае нельзя, так как в ней часто в заметных количествах содержится фосфорная кислота.

Разложение азотной кислотой /богатые фосфором пробы апатитов и фосфоритов/. Навеску не более 0,05 г тонкоизмельченной пробы помещают в стакан, смачивают водой, прибавляют осторожно 10 мл азотной кислоты 1:1, нагревают в течение получаса, время от времени перемешивая, и упаривают досуха. Обработку азотной кислотой и упаривание повторяют. К сухому остатку прибавляют 10-15 мл азотной кислоты 1:2, нагревают до растворения солей, отфильтровывают нерастворимый остаток, тщательно промывают его горячей водой и отбрасывают. Фильтрат, если нужно, упаривают до объема 50-70 мл.

Разложение соляной и азотной кислотами /железные руды, не содержащие нерастворимого фосфора/. Навеску тонкоизмельченной руды 1-3 г /в зависимости от ожидаемого содержания фосфора/ обжигают в фарфоровом тигле при температуре темно-красного каления для удаления органических веществ. Прокаленную навеску переносят в стакан на 150-200 мл, приливают 20-30 мл соляной кислоты d 1,19 и 3-5 мл азотной кислоты d 1,40 и нагревают до разложения, прикрыв стакан часовым стеклом. По окончании разложения снимают стекло и выпаривают раствор досуха. К остывшему сухому остатку прибавляют 5-8 мл соляной кислоты d 1,19 и снова выпаривают досуха. Сухой остаток по охлаждении смачивают азотной кислотой, приливают 25 мл горячей воды, нагревают для растворения солей и фильтруют /фильтр с красной лентой/. Осадок на фильтре промывают горячей азотной кислотой 1:2, водой и отбрасывают[x/], а фильтрат,

---

x/ Если руда содержит нерастворимый фосфор, то фильтр с осадком озоляют в платиновом тигле и сплавляют с пятикратным по весу количеством соды. Сплав выщелачивают горячей водой, раствор фильтруют и промывают нерастворимый остаток. Раствор подкисляют азотной кислотой и выпаривают досуха. Остывший сухой остаток смачивают азотной кислотой и растворяют соли в горячей воде. Отфильтровывают кремнекислоту и в полученном растворе осаждают фосфоромолибдат аммония, как указано ниже, или определяют фосфор фотоколориметрически /см.следующую инструкцию/.

если нужно, упаривают до объема 50-70 мл.

Разложение сплавлением с содой. а/ Железные руды. Навеску тонкоизмельченной руды I г смешивают с 4-кратным количеством безводной соды. В платиновом тигле предварительно сплавляют 2 г соды и равномерным вращением тигля распределяют сплав по стенкам, создавая таким образом "рубашку", предохраняющую тигель от разъедания. В тигель всыпают навеску, смешанную с содой, и покрывают слоем соды. Постепенно нагревая тигель, сплавляют смесь в течение 15-20 минут, затем снимают тигель с горелки, всыпают еще около I г соды и несколько кристалликов селитры и продолжают сплавление еще 40 мин.

б/ Титаномагнетитовые руды. Навеску очень тонкоизмельченной руды тщательно смешивают с 5-6 г безводной соды в большом платиновом тигле. Тигель накрывают крышкой, помещают в наклонном положении в фарфоровый треугольник и сплавляют, направляя пламя горелки на стенки тигля. Когда смесь начнет сплавляться и оседать, пламя горелки перемещают ко дну тигля и продолжают нагревание до расплавления смеси. Жидкий сплав перемешивают осторожным встряхиванием и одновременным вращательным движением тигля в горизонтальной плоскости /при помощи щипцов с платиновыми наконечниками/. Иногда приходится добавлять еще некоторое количество соды. После того, как расплавленная масса станет однородной, продолжают сплавление еще в течение 20-30 мин.

Сплав переносят из тигля в стакан с горячей водой, нагревают до распадения сплава, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой или I%-ным раствором соды.

При очень точных анализах или при отсутствии уверенности в полноте однократного сплавления и извлечения фосфора промытый

остаток от выщелачивания помещают в платиновый тигель, озоляют фильтр, вторично сплавляют с содой и выщелачивают сплав горячей водой.

Водные вытяжки соединяют, осторожно подкисляют соляной кислотой в стакане, прикрытом часовым стеклом, и нагревают до прекращения выделения пузырьков углекислого газа. Прибавляют 5 мл 10%-ного раствора хлорного железа, не содержащего фосфора, и осаждают аммиаком гидроокись железа вместе с фосфором /для отделения от солей щелочных металлов/. Осадок отфильтровывают, промывают горячим 2%-ным раствором азотнокислого аммония, содержащим несколько капель аммиака, и растворяют на фильтре горячей азотной кислотой 1:3. Раствор выпаривают досуха для отделения кремнекислоты, сухой остаток смачивают 5-10 мл азотной кислоты d 1,40, приливают 5-10 мл воды, нагревают для растворения солей и фильтруют. Осадок кремнекислоты промывают горячей водой, подкисленной азотной кислотой, и отбрасывают. Фильтрат, если нужно, выпаривают до объема 50-70 мл.

Осаждение фосфоромолибдата и определение фосфора

Раствор, полученный одним из указанных выше способов, помещают в стакан на 250-300 мл, нейтрализуют аммиаком до появления мути, не исчезающей при взбалтывании, растворяют ее в нескольких каплях азотной кислоты d 1,40 и прибавляют избыток 3-5 мл этой кислоты. Затем прибавляют 8-10 г азотнокислого аммония, около 0,5 г борной кислоты /если нет уверенности в полном удалении фтора/ и медленно, при перемешивании вливают 25-100 мл "молибденовой жидкости" из расчета 50 мл на 0,05 г пятиокиси фосфора. Перемешивают в течение нескольких минут и оставляют на несколько часов. Если количество выпавшего осадка невелико, раствор рекомендуется оставлять на ночь.

Примечание: в присутствии значительного количества ванадия фосфор следует осаждать из охлажденного /до 10–15°С/ раствора, прибавив достаточное количество соли Мора и несколько капель сернистой кислоты /можно кристаллик сульфита натрия/ для восстановления ванадия У. Если в испытуемом материале отсутствует железо, полезно прибавить некоторое количество соли окиси железа /квасцов/, чтобы предотвратить одновременное восстановление молибдена. Затем осаждают фосфор, как описано выше. Появляющаяся при прибавлении молибденовой жидкости зеленая окраска /восстановленный молибден/ не мешает определению.

Осадок фосфоромолибдата отфильтровывают /небольшой плотный фильтр с синей лентой/, промывают сначала несколько раз промывной жидкостью для удаления железа и избытка молибденовой кислоты, а затем водой для удаления азотной кислоты, тщательно смывая стенки стакана и края фильтра[x/]. Отсутствие кислой реакции проверяют по бумажке конго, помещая ее между краем фильтра и внутренней стенкой воронки /бумажка должна оставаться красной/. Так же проверяют полноту отмывания стенок стакана.

Осадок вместе с развернутым фильтром опускают в стакан, в котором велось осаждение, прибавляют 15–25 мл холодной воды, не содержащей двуокиси углерода, приливают из бюретки титрованный ~0,1 н. раствор едкого натра и сильно перемешивают. Желтый осадок при этом растворяется.

Если осадок растворяется не полностью, приливают еще несколько миллилитров раствора едкого натра, чтобы в растворе был некото-

---

x/ Если осадок промыт промывной жидкостью недостаточно, то при промывании водой через фильтр проходит белая муть /молибденовая кислота/, что может вызвать ошибку.

рый избыток его. Затем прибавляют 5-6 капель 1%-ного раствора фенолфталеина. Если при этом не появляется интенсивная малиновая окраска, прибавляют еще несколько миллилитров едкого натра[x]. Обмывают стенки стакана дистиллированной водой, не содержащей двуокиси углерода, и избыток добавленного 0,1 н. раствора едкого натра оттитровывают обратно 0,1 н. раствором азотной кислоты до исчезновения розовой окраски. В конце титрования добавляют еще 5-6 капель индикатора.

Вычисление результатов анализа. Содержание пятиокиси фосфора в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$\% P_2O_5 = \frac{T \cdot /A-Б.К/}{H} \cdot 100,$$

где: Т - титр раствора едкого натра, выраженный в граммах пятиокиси фосфора;

А - объем раствора едкого натра, прибавленного при титровании, мл;

Б - объем раствора азотной кислоты, пошедшего на обратное титрование, мл;

К - коэффициент, показывающий соотношение между растворами щелочи и кислоты;

Н - навеска, г.

Если требуется представить результат в виде элементарного фосфора, то пользуются титром едкого натра, выраженным в граммах фосфора.

---

[x] Общий объем приливаемого из бюретки раствора едкого натра записывают.

Литература

I. Анализ минерального сырья. Под редакцией Ю.Н.Книпович и Ю.В.Морачевского. Л., Госхимиздат, I956, стр. 822.

2. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР I960г.

3. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, I957, стр.7I6.

4. Пономарев А.И. Методы химического анализа минералов и горных пород, том.П, АН СССР, I955, стр.I6I.

5. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., АН СССР, стр. 24I.

6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Изд. "Химия", I965, стр. 868.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ВИДЕ ФОСФОРОВАНАДОМОЛИБДЕНОВОГО КОМПЛЕКСА В СИЛИКАТНЫХ, КАРБОНАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ[x/]

Сущность метода

Ион фосфорной кислоты, взаимодействуя в азотнокислой среде с ионами молибдата и ванадата, образует растворимый фосфорованадомолибденовый комплекс желтого цвета[2,10], которому приписывают[8] формулу $\left[P(Mo_3O_{10})_2 \cdot (V_2O_6)\right]^{3-}$.

При проведении реакции в растворе, I,I н. по азотной кислоте, и при концентрации ванадата 0,002М и молибдата 0,006-0,007М окраска развивается в течение нескольких минут и сохраняется на другой день. Максимум светопоглощения окрашенного комплекса лежит в ультрафиолетовой части спектра, λ = 315 ммк, при этом молярный коэффициент светопоглощения равен 20000; при λ = 400 ммк он равен 2500[9]. При работе на фотоколориметре ФЭКН-57 пользуются светофильтром № 2 / λ = 413 ммк/ или чаще № 3 /λ= 458 ммк/. Чувствительность реакции /со светофильтром № 3/ составляет 0,03-0,06 мг пятиокиси фосфора в 50 мл раствора. Закон Бугера-Беера соблюдается только в небольших интервалах концентрации фосфора.

Кремневая кислота образует с ионами молибдата комплексное соединение желтого цвета, однако при содержании ее, равном содержанию фосфора, не мешает его определению[9]. Кремневую кислоту обычно отгоняют при разложении навески фтористоводородной и азотной кислотами или переводят ее в нерастворимое состояние упариванием азотнокислого раствора досуха.

---

x/Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1967 г.

Небольшие количества железа, растворы которого в азотной кислоте окрашены слабо, мешают определению фосфора при низких его содержаниях. Большие количества железа отделяют, сплавляя навеску с едкими щелочами.

Железо Ш мешает определению фосфора в присутствии хлорид- и сульфат-ионов своей окраской. Для отделения от этих анионов гидроокиси трехвалентных металлов вместе с фосфором осаждают аммиаком и растворяют осадок в азотной кислоте.

Мышьяк У образует цветное соединение, окраска которого в 100 раз слабее окраски соединения фосфора[9]. Мышьяк при высоком его содержании отгоняют в виде треххлористого мышьяка из солянокислого раствора /HCI I:I/ восстановлением бромистоводородной кислотой и кипячением.

Медь, никель, кобальт, хром мешают окраской своих солей. Допускается присутствие 5-кратного по отношению к фосфору количества ванадия кроме необходимого для образования комплекса. При большем содержании ванадия мешает окраска образующегося поливанадата. Влияние окраски посторонних ионов можно устранить внесением равных количеств этих элементов в нулевой раствор[8].

Определению мешают также элементы, легко гидролизующиеся и выделяющиеся в виде осадка гидроокисей /олово IУ, ниобий, тантал, титан, цирконий, большие количества вольфрама и даже ванадий Ѵ/, так как осадки захватывают некоторое количество фосфат-ионов. Висмут, торий, мышьяк У , хлорид-и фторид-ионы замедляют образование окрашенного соединения[9].

Органические вещества при значительном содержании их в исследуемом материале мешают определению своей собственной окраской и должны быть удалены предварительным обжигом навески при температуре темно-красного каления.

Для разложения всех силикатных горных пород навеску обрабатывают смесью фтористоводородной и азотной кислот и удаляют фтор трехкратным упариванием с азотной кислотой досуха. Сухой остаток растворяют в азотной кислоте. Если при этом остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают, сплавляют с содой, сплав выщелачивают, щелочную вытяжку подкисляют и присоединяют к основному раствору[6].

Силикатные породы можно разлагать также сплавлением с содой. Сплав растворяют в азотной кислоте и удаляют кремнекислоту выпариванием досуха[I]. Соли растворяют в разбавленной азотной кислоте, осадок кремнекислоты отфильтровывают и обрабатывают фтористоводородной и азотной кислотами, как указано выше. Остаток сплавляют с содой, извлекают сплав водой и содовую вытяжку после подкисления присоединяют к основному фильтрату.

Карбонатные породы вскрывают азотной кислотой. Если применяют смесь азотной и соляной кислот, то соляная кислота должна быть тщательно удалена в дальнейшем повторным упариванием с азотной кислотой досуха.

Железные руды разлагают сплавлением с едким натром и определяют фосфор из щелочной вытяжки после подкисления азотной кислотой и перевеления кремневой кислоты в нерастворимое состояние упариванием раствора досуха[I,8,7].

Метод применим для определения фосфора в силикатных породах, не содержащих значительных количеств ниобия, тантала, олова, титана, циркония, вольфрама и ванадия, в карбонатных породах, в железных рудах при содержании от 0,02-0,03 до 3% пятиокиси фосфора. При большем содержании фосфора его следует определять ацидиметрическим методом.

Допустимые расхождения[5]

Содержание пятиокиси фосфора,%	Допустимые расхождения, отн.%
0,3 - I,0	I0 - 3
0,03 - 0,3	20 - I0

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная, d I,40[x/].

2. Кислота соляная, d I,I9.

3. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.

4. Натр едкий.

5. Натрий углекислый безводный и I%-ный раствор.

6. Перекись натрия.

7. Углекислый газ.

8. Жидкость реактивная. Приготовляют два раствора:

Раствор А. I0 г молибденовокислого аммония растворяют в I00 мл воды, нагретой до 50-60°С, и при непрерывном перемешивании добавляют 2 мл азотной кислоты d I,40. Если требуется, фильтруют.

Раствор Б. 0,3 г ванадиевокислого аммония растворяют в 50 мл воды, нагретой до 50-60°С, охлаждают и прибавляют 50 мл азотной кислоты, разбавленной I:3.

Растворы А и Б смешивают и добавляют I6 мл азотной кислоты d I,40. Готовый реактив хранят в темной склянке с притертой пробкой. Если при хранении выпадает осадок, приготовляют новый раствор. Не следует приготовлять реактив в больших количествах.

9. Стандартный раствор фосфата. Навеску 0,0959 г однозамещенного фосфорнокислого калия х.ч. или соответствующее количество другого фосфата /например, 0,0930 г двузамещенного фосфорнокислого

[x/] d - относительная плотность

аммония/ растворяют в воде, переносят в мерную колбу на 500 мл и доливают до метки водой.

I мл раствора соответствует 0,I мг пятиокиси фосфора.

I0. Бумага конго.

Ход анализа

Определение фосфора при кислотном разложении

а/ Разложение фтористоводородной и азотной кислотами /силикатные породы/. Навеску 0,2-0,5 г /предварительно обожженную, если в породе содержатся органические вещества/ помещают в платиновую чашку или тигель, смачивают водой, приливают 3-5 мл фтористоводородной кислоты и 3,5 мл азотной кислоты d I,40 и, изредка перемешивая, упаривают на водяной бане досуха. К сухому остатку приливают 3-5 мл азотной кислоты d I,40 и снова упаривают досуха. Обработку азотной кислотой и упаривание повторяют еще два раза /для полного удаления фтора/[x]. Сухой остаток растворяют при нагревании в 5 мл азотной кислоты d I,40 с добавлением небольшого количества воды. Если раствор прозрачный, то его переносят в мерную колбу на 50 мл и в аликвотной части определяют фосфор. Если раствор мутный, его фильтруют и осадок промывают горячей водой. Фильтр с осадком помещают в тигель, озоляют и остаток сплавляют с содой. Сплав выщелачивают водой, осадок отфильтровывают и промывают горячим I%-ным раствором соды. Содовый фильтрат, содержащий фосфор, слабо подкисляют азотной кислотой d I,40 и присоединяют к основному фильтрату. Раствор, если нужно, упаривают и переносят в мерную колбу на 50 мл. В аликвотной части раствора определяют фосфор.

[x] При разложении пород смесью фтористоводородной и азотной кислот целесообразно на стадии выпаривания с азотной кислотой прибавлять борную кислоту для более быстрого растворения фторидного осадка[4].

б/ Разложение азотной кислотой /карбонатные породы/. Навеску 0,2-0,5 г /предварительно обожженную, если в породе содержатся органические вещества/ помещают в стакан емкостью 50-100 мл, приливают 5-7 мл азотной кислоты d I,40, закрывают стакан часовым стеклом и слабо кипятят в течение нескольких минут. Снимают стекло, смывают его водой и раствор упаривают досуха. Прибавляют 5 мл азотной кислоты d I,40, немного воды и нагревают до растворения солей. Раствор фильтруют через маленький фильтр и промывают осадок небольшим количеством горячей воды. Фильтрат сохраняют. Фильтр с осадком озоляют в платиновом тигле, смачивают остаток водой, приливают 2-3 мл фтористоводородной кислоты и 3-5 мл азотной кислоты d I,40 и, изредка перемешивая, упаривают досуха. Приливают 3-5 мл азотной кислоты d I,40 и упаривают досуха. Обработку азотной кислотой и упаривание повторяют еще два раза. Затем остаток прокаливают и сплавляют с содой, как обычно. Сплав выщелачивают водой, отфильтровывают осадок и промывают его I%-ным раствором соды. Фильтрат нейтрализуют азотной кислотой и присоединяют к основному фильтрату. Раствор, если нужно, упаривают для сокращения объема и переносят в мерную колбу на 50 мл.

Разложение сплавлением с содой /силикаты/. Навеску 0,2-0,5 г сплавляют в платиновом тигле с 5-6-кратным количеством безводной соды, извлекают сплав в стакан горячей водой, растворяют в азотной кислоте d I,40 и раствор упаривают досуха. К сухому остатку приливают 5 мл азотной кислоты d I,40, немного воды и нагревают до растворения солей. Раствор фильтруют и осадок промывают горячей водой. Осадок кремневой кислоты вместе с фильтром помещают в платиновый тигель, обрабатывают фтористоводородной и азотной кислотами, остаток после удаления фторидов сплавляют с небольшим количеством соды, содовую вытяжку подкисляют азотной кислотой d I,40 и присоединяют к фильтрату после отделения кремнекислоты, как опи-

сано в предыдущем разделе.

Раствор, если нужно, упаривают и переносят в мерную колбу на 50 мл.

Разложение сплавлением с едким натром /железные руды/. Навеску руды 0,5 г /предварительно обожженную, если в пробе содержатся органические вещества/ помещают в железный или лучше в никелевый тигель[x/], прибавляют 5-6-кратное количество едкого натра, осторожно нагревают на плитке или на слабом пламени горелки до удаления влаги, затем усиливают нагревание и сплавляют в течение 12-15 мин. до получения однородной массы. Тигель со сплавом охлаждают, помещают в стакан емкостью 200-250 мл, прибавляют 50-100 мл горячей воды, нагревают до распадения сплава, извлекают тигель и обмывают его водой. В раствор, не отфильтровывая нерастворимый остаток, пропускают ток углекислого газа, чтобы перевести едкий натр в карбонат натрия, что облегчает фильтрование. Осадку дают отстояться, раствор фильтруют в стакан /или фарфоровую чашку/ и осадок промывают 3-4 раза горячей водой с небольшим количеством соды. Стакан покрывают стеклом и нейтрализуют щелочную вытяжку азотной кислотой d 1,40 до кислой реакции. Стекло снимают, смывают водой и раствор упаривают досуха. К сухому остатку приливают 5 мл азотной кислоты d 1,40, 15-20 мл горячей воды и нагревают при перемешивании до растворения солей. Раствор фильтруют, осадок кремнекислоты промывают горячей водой и фильтрат переносят в мерную колбу на 50 мл.

Колориметрическое определение фосфора. От раствора, полученного одним из описанных выше способов, отбирают аликвотную часть 5, 10, 15, 20, 25 мл /в зависимости от предполагаемого содержания фосфора/, переносят в мерную колбу на 50 мл и прибавляют 2,0; 1,5; 1,0; 0,5; 0 мл азотной кислоты d 1,40, чтобы довести содержание

x/ При работе с железными тиглями необходим глухой опыт, так как материал тигля может содержать небольшое количество фосфора.

ее в растворе до 2,5 мл. Прибавляют небольшое количество воды, 8 мл реактивной жидкости, доливают до метки водой, взбалтывают и через I5 мин. измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭКН-57 со светофильтром № 3 в кювете с толщиной слоя 20 или 50 мм по отношению к раствору сравнения.

Раствором сравнения служит нулевой раствор шкалы, который в объеме 50 мл содержит 2,5 мл азотной кислоты d I,40 и 8 мл реактивной жидкости.

Одновременно ведут глухой опыт, пользуясь теми же реактивами, что и при анализе проб. Содержание фосфора в растворе определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочных графиков. В мерные колбы на 50 мл отбирают микробюреткой 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; I0,0; I2,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,I мг пятиокиси фосфора в I мл /0; 0,05; 0,I0; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; I,0; I,2 мг пятиокиси фосфора/. Добавляют немного воды, 2,5 мл азотной кислоты d I,40, 8 мл реактивной жидкости, доливают водой до метки и перемешивают. Через I5 минут измеряют оптическую плотность раствора в кювете с толщиной слоя 20 мм по отношению к нулевому раствору.

Для работы с кюветами с толщиной слоя 50 мм в мерные колбы на 50 мл отбирают микробюреткой 0; 0,2; 0,5; I,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,I мг пятиокиси фосфора в I мл /0; 0,02; 0,05; 0,I0; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 мг пятиокиси фосфора/, и далее поступают, как описано выше.

Вычисление результатов анализа. Содержание пятиокиси фосфора в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$\% P_2O_5 = \frac{/A - a/ \cdot V}{B \cdot H \cdot 10^3} \cdot 100,$$

где: A – количество пятиокиси фосфора в аликвотной части испытуемого раствора, найденное по калибровочному графику, мг;

а – количество пятиокиси фосфора в аликвотной части раствора глухого опыта, найденное по калибровочному графику, мг;

V – объем испытуемого раствора, мл;

В – объем аликвотной части испытуемого раствора, взятой для определения, мл;

Н – навеска, г.

Литература

I. Анализ минерального сырья. Под редакцией Ю.Н.Книпович и Ю.В.Морачевского. Л., Госхимиздат, 1956, стр. 126, 330.

2. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. М.Л., Госхимиздат, 1961, стр. 260.

3. Бакланова К.А. Методы ускоренного анализа железных, никелевых и марганцевых руд. Госгеолиздат, 1951.

4. Белопольский М.П. Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР, вып. 10, стр. 210, 1956.

5. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960г.

6. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., АН СССР, 1961, стр. 241.

7. Попов М.А. Полевые методы химического анализа. М., Госгеолиздат, 1950, стр. 61.

8. Финкельштейн Д.Н., Борецкая В.А. Методы анализа минерального сырья. Госгеолтехиздат, 1958, стр. 145.

9. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Изд. "Химия", 1965, стр. 874.

10. Misson E. Chemiker Zeitung 32, 633, 1908.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректоры: Л.Д.Шалина
Н.Т.Осипенко

Сдано в печать 12.УШ.67г. Подписано к печати 9.1.68 г.
Л53070 Заказ № 58 Уч.-изд.л.1,2 Тираж 900

Москва, Старомонетный пер.,29. ОЭП ВИМСа

КЛАССИФИКАЦИЯ

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5–100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I–2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, – по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, – по договоренности с заказчиком.	2
УII.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5–I порядок.	
УIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru