ГОСТ 22772.6—96
(ИСО 4293—82)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

Издание официальное

БЗ 1—98

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН МТК 147, Институтом стандартных образцов (ИСО ЦНИИчермет)

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 9—96 от 12.04.96)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Белоруссия	Госстандарт Белоруссии
Грузия	Грузстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Украина	Госстандарт Украины

3 Приложение А настоящего стандарта представляет собой полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 4293—82 «Руды и концентраты марганцевые. Определение содержания фосфора. Фотометрический метод с предварительным экстрагированием молибденованадата»

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 9 декабря 1997 г. № 402 межгосударственный стандарт ГОСТ 22772.6—96 (ИСО 4293—82) введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1999 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 22772.6—77

© ИПК Издательство стандартов, 1998

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

Методы определения фосфора

Manganese ores, concentrates and agglomerates.
Methods for determination of phosphorus

Дата введения 1999—01—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды, концентраты и агломераты и устанавливает фотометрические методы определения фосфора при массовой доле от 0,005 до 0,5 %, а также по международному стандарту ИСО 4293 в соответствии с приложением А.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия
ГОСТ 195—77 Натрий сернистокислый. Технические условия
ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия
ГОСТ 3765—78 Аммоний молибденовокислый. Технические условия
ГОСТ 4147—74 Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия
ГОСТ 4198—75 Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия
ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 5456—79 Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия
ГОСТ 5841—74 Гидразин сернокислый
ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия
ГОСТ 10484—78 Кислота фтористоводородная. Технические условия
ГОСТ 16598—80 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги
ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 19275—73 Аммоний бромистый. Технические условия
ГОСТ 22772.0—96 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Общие требования к методам химического анализа
ГОСТ 24147—80 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия

3 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22772.0.

4 ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА С ВОССТАНОВЛЕНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ АНТИМОНИЛТАРТРАТА КАЛИЯ (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ ФОСФОРА ОТ 0,005 ДО 0,5 %)

Метод основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее аскорбиновой кислотой в присутствии антимонилтартрата калия до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет. Мышьяк отгоняется предварительно в виде бромида.

Издание официальное

4.1 Аппаратура и реактивы

Печь муфельная, обеспечивающая температуру нагрева до 1050 °С.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275.

Аммиак водный по ГОСТ 24147 или ГОСТ 3760.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:9.

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота аскорбиновая, раствор 10 г/дм^3 свежеприготовленный.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Калий сурьмяновиннокислый (антимонилтартрат).

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195, раствор 100 г/дм^3.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765.

Если молибденовокислый аммоний имеет квалификацию «ч.д.а.» или «ч.», его необходимо перекристаллизовать следующим образом: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см^3 воды при 80 °С, прибавляют аммиак до явного запаха и горячий раствор фильтруют через плотный фильтр в стакан, содержащий 300 см^3 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 см^3 и высушивают на воздухе.

Молибденовый реактив: 1,74 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 см^3 воды, приливают 21 см^3 серной кислоты, перемешивают и охлаждают. К раствору прибавляют 0,15 г антимонилтартрата калия, предварительно растворенного в воде, перемешивают, доливают водой до 250 см^3 и вновь перемешивают.

Стандартные растворы фосфора.

Раствор А, приготовленный следующим образом: 0,4394 г однозамещенного фосфорнокислого калия, предварительно высушенного при 105—110 °С в течение 1—2 ч, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в 100 см^3 воды, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,0001 г фосфора.

Раствор Б, приготовленный следующим образом: аликвоту стандартного раствора А 10 см^3 помещают в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,000005 г фосфора.

Раствор Б готовят перед употреблением.

4.2 Проведение анализа

4.2.1 Масса навески пробы и аликвота анализируемого раствора в зависимости от массовой доли фосфора должны соответствовать указанным в таблице 1.

Таблица 1

Массовая доля фосфора, %	Масса навески, г	Аликвота, см^3
От 0,005 до 0,05 включ.	1	10
Св. 0,05 » 0,2 »	0,5	5
» 0,2 » 0,5 »	0,2	5

4.2.2 Навеску пробы помещают в стакан вместимостью 250—300 см^3, смачивают несколькими каплями воды, приливают 10 см^3 соляной кислоты, 5 см^3 азотной кислоты, 5 см^3 хлорной кислоты, закрывают стакан часовым стеклом и растворяют при умеренном нагревании. Затем усиливают нагревание до полного растворения навески пробы. Снимают часовое стекло, обмывают его водой и выпаривают раствор до появления паров хлорной кислоты. Раствор охлаждают, обмывают стенки стакана водой и вновь выпаривают раствор до появления паров хлорной кислоты. Охлаждают, приливают 30 см^3 воды и нагревают до кипения.

Если раствор имеет коричневатый оттенок или происходит выпадение осадка двуокиси марганца, добавляют 2—3 капли раствора сернистокислого натрия и нагревают до полного просветления раствора.

4.2.3 Навеску материала, содержащего органические примеси, перед растворением предвари-

тельно прокаливают в фарфоровом тигле при 600—700 °С в течение 15—20 мин. Содержимое тигля охлаждают и количественно переносят в стакан вместимостью 250—300 см³.

Разложение навески проводят, как указано в 4.2.2.

4.2.4 Полученный раствор фильтруют через фильтр средней плотности с добавлением фильтробумажной массы, остаток на фильтре промывают 5—6 раз горячей соляной кислотой, разбавленной 1:9, и 3—4 раза горячей водой. Фильтрат сохраняют в качестве основного раствора.

Если в испытуемом материале отсутствуют нерастворимые соединения фосфора, последующую обработку нерастворимого остатка опускают.

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. Тигель с остатком охлаждают, остаток смачивают водой, приливают 3—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—7 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Затем прокаливают остаток при 500—600 °С. Тигель охлаждают, прибавляют 1 г углекислого натрия и сплавляют при 950—1000 °С.

Тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 200 см³ и выщелачивают плав в 60 см³ горячей воды, тигель вынимают из стакана, обмывают его водой. Раствор кипятят в течение 2—3 мин и фильтруют через фильтр средней плотности. Фильтр с остатком промывают 5—6 раз горячей водой и отбрасывают. Фильтрат присоединяют к основному раствору.

Объединенный раствор, если необходимо, выпаривают до 60—70 см³, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

4.2.5 Отбирают аликвоту в соответствии с таблицей 1 в стакан вместимостью 100 см³, приливают 1 см³ хлорной кислоты и выпаривают до густоты паров хлорной кислоты.

Соли растворяют в 50 см³ воды, приливают 5 см³ раствора молибденового реактива, 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают. Через 15 мин раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 880 нм или на фотоэлектроколориметре в интервале длин волн 680—750 или 830—920 нм.

В качестве раствора сравнения используют воду.

4.2.6 При наличии в пробе мышьяка к аликвоте раствора, помещенной в стакан вместимостью 100 см³, приливают 5—10 см³ соляной кислоты, 1 см³ хлорной кислоты, прибавляют 0,1 г бромистого аммония, нагревают до кипения и выпаривают раствор до начала выделения паров хлорной кислоты. При наличии бурой окраски остатка обработку соляной кислотой повторяют. Соли растворяют в 50 см³ воды и далее определение продолжают в соответствии с 4.2.5.

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

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

4.2.8 Для построения градуировочного графика в пять стаканов из шести вместимостью 100 см³ приливают 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 и 12,0 см³ стандартного раствора фосфора, что соответствует 0,000005; 0,000010; 0,000020; 0,000040 и 0,000060 г фосфора. Во все стаканы приливают по 1 см³ хлорной кислоты и выпаривают до густых паров хлорной кислоты. Охлаждают. Соли растворяют в 50 см³ воды, приливают по 5 см³ раствора молибденового реактива и по 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают. Через 15 мин растворы переливают в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают водой до метки, перемешивают и далее продолжают в соответствии с 4.2.5.

Раствор шестой колбы, не содержащий стандартного раствора фосфора, служит контрольным опытом для градуировочного графика.

По найденным значениям оптической плотности растворов для градуировочного графика за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им массам фосфора строят градуировочный график.

4.3 Обработка результатов

4.3.1 Массовую долю фосфора X_P в процентах рассчитывают по формуле

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

где m — масса фосфора в объеме раствора, используемого для измерения оптической плотности, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса навески пробы в объеме раствора, используемого для измерения оптической плотности, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли фосфора на массовую долю его в сухом материале (см. ГОСТ 22772.0).

4.3.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли фосфора должны соответствовать указанным в таблице 2.

Таблица 2

%

Массовая доля фосфора	Δ	d_2	d_3	$d_к$	δ
От 0,005 до 0,01 включ.	0,002	0,002	0,003	0,003	0,001
Св. 0,01 » 0,02 »	0,005	0,005	0,006	0,006	0,003
» 0,02 » 0,05 »	0,008	0,008	0,010	0,010	0,005
» 0,05 » 0,1 »	0,012	0,013	0,015	0,015	0,008
» 0,1 » 0,2 »	0,016	0,017	0,020	0,020	0,010
» 0,2 » 0,5 »	0,032	0,035	0,040	0,040	0,020

5 ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА С ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СЕРНОКИСЛЫМ ГИДРАЗИНОМ (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ ФОСФОРА ОТ 0,005 ДО 0,5 %)

Метод основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее сернокислым гидразином до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет. Влияние мышьяка устраняется предварительным восстановлением его сернокислым натрием.

5.1 Аппаратура и реактивы

Печь муфельная, обеспечивающая температуру нагрева до 1050 °С.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:9.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммиак водный по ГОСТ 24147 или ГОСТ 3760.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195, раствор 100 г/дм^3: 100 г соли растворяют в 700 см^3 теплой воды, фильтруют и доливают водой до 1 дм^3. Раствор готовят перед применением.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор 20 г/дм^3: 20 г соли растворяют в 100 см^3 теплой воды, приливают 700 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, доливают водой до 1 дм^3 и перемешивают. Раствор готовят перед применением.

Если молибденовокислый аммоний имеет квалификацию «ч.д.а.» или «ч.», его необходимо перекристаллизовать, как указано в 4.1.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, раствор 1,5 г/дм^3 свежеприготовленный.

Молибденовый реактив: 250 см^3 раствора молибденовокислого аммония, 100 см^3 раствора сернокислого гидразина и 650 см^3 воды тщательно перемешивают. Раствор готовят перед применением.

Стандартные растворы фосфора:

Раствор А, приготовленный следующим образом: 0,4394 г однозамещенного фосфорнокислого калия, предварительно высушенного при 105—110 °С в течение 1—2 ч, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в 100 см^3 воды, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,0001 г фосфора.

Раствор Б, приготовленный следующим образом: аликвоту стандартного раствора А 10 см^3 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,00001 г фосфора.

Раствор Б готовят перед применением.

5.2 Проведение анализа

5.2.1 Масса навески пробы в зависимости от массовой доли фосфора должна соответствовать указанной в таблице 1 (4.2.1).

5.2.2 Растворение — как указано в 4.2.2 и 4.2.3.

5.2.3 Обработка нерастворимого остатка — по 4.2.4.

5.2.4 Полученный раствор, если необходимо, выпаривают до 60—70 см^3, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

5.2.5 Аликвоту полученного раствора 10 см^3 помещают в стакан вместимостью 100—200 см^3,

приливают 10 см^3 раствора сернистокислого натрия, перемешивают, дают постоять при комнатной температуре 2 мин, затем нагревают раствор на кипящей водяной бане в течение 10 мин, погрузив химический стакан в воду до уровня раствора. Снимают стакан с водяной бани, приливают 25 см^3 раствора молибденового реактива, перемешивают, доводят раствор до кипения и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 20 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 825 нм или на фотоэлектроколориметре в интервале длин волн 680—900 нм.

В качестве раствора сравнения используют воду.

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

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

5.2.7 Для построения градуировочного графика в пять стаканов из шести вместимостью 100—200 см^3 приливают 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10 см^3 стандартного раствора фосфора Б, что соответствует 0,000010; 0,000025; 0,000050; 0,000075 и 0,000100 г фосфора. Во все стаканы приливают по 0,5 см^3 хлорной кислоты, по 10 см^3 раствора сернистокислого натрия и далее продолжают в соответствии с 5.2.5.

Раствор шестой колбы, не содержащий стандартного раствора фосфора, служит контрольным опытом для градуировочного графика.

По найденным значениям оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им массам фосфора строят градуировочный график.

5.3 Обработка результатов

Обработка результатов — по 4.3.1, 4.3.2.

6 ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА С ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИОНАМИ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ ФОСФОРА ОТ 0,01 ДО 0,5 %)

Метод основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее ионами двухвалентного железа в присутствии солянокислого гидроксиламина до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет. Мышьяк отгоняется предварительно в виде бромида.

6.1 Аппаратура и реактивы

Печь муфельная, обеспечивающая температуру нагрева до 1050 °С.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198.

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

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

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

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765; раствор 50 г/дм^3.

Если молибденовокислый аммоний имеет квалификацию «ч.д.а.» или «ч.», его необходимо перекристаллизовать, как указано в 4.1.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 200 г/дм^3.

Железо (III) хлорид 6-водный (хлорное железо) по ГОСТ 4147, раствор 50 г/дм^3, приготовленный следующим образом: 50 г хлорного железа растворяют в 50 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, разбавляют водой до 1 дм^3 и перемешивают.

Квасцы железоаммонийные, раствор 100 г/дм^3, приготовленный следующим образом: 100 г железоаммонийных квасцов растворяют при нагревании в 500 см^3 воды, приливают 25 см^3 соляной кислоты, фильтруют, доливают водой до 1 дм^3 и перемешивают.

Стандартные растворы фосфора:

Раствор А, приготовленный следующим образом: 0,4394 г однозамещенного фосфорнокислого калия предварительно высушенного при 105—110 °С в течение 1—2 ч, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в 100 см^3 воды, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,0001 г фосфора.

Раствор Б, приготовленный следующим образом: аликвоту стандартного раствора А 10 см^3 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00001 г фосфора.

Раствор Б готовят перед применением.

6.2 Проведение анализа

6.2.1 Навеску пробы массой 0,1 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают 5 см^3 соляной кислоты, растворяют при слабом кипении и выпаривают раствор досуха.

При массовой доле мышьяка более 0,005 % навеску пробы растворяют в 5 см^3 соляной кислоты, прибавляют 0,1 г бромистого аммония и выпаривают раствор до влажных солей. Затем приливают 2—3 см^3 соляной кислоты и выпаривают досуха. Обработку соляной кислотой повторяют еще раз.

К полученному остатку приливают 1—2 см^3 соляной кислоты, 15—20 см^3 воды и фильтруют раствор через фильтр средней плотности, предварительно промытый 2—3 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50. Остаток на фильтре промывают 5—6 раз горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, и 3—4 раза горячей водой. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

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

6.2.2 Навеску материала, содержащего органические примеси, перед растворением предварительно прокаливают в фарфоровом тигле при 600—700 °С в течение 15—20 мин.

6.2.3 Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. Тигель с остатком охлаждают, остаток смачивают водой, приливают 3—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, 2—3 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Остаток прокаливают при 500—600 °С. Тигель охлаждают, прибавляют 1 г углекислого натрия и сплавляют при 950—1000 °С.

Тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 200 см^3 и плав выщелачивают при нагревании в 40—60 см^3 горячей воды. Тигель вынимают из стакана и обмывают водой. Раствор кипятят в течение 2—3 мин и фильтруют через фильтр средней плотности. Остаток на фильтре промывают 5—6 раз горячей водой и отбрасывают.

Фильтрат присоединяют к основному раствору.

При массовой доле фосфора более 0,2 % объединенный раствор при необходимости выпаривают до 60—70 см^3, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Аликвоту раствора 50 см^3 (при массовой доле фосфора до 0,4 %) или 25 см^3 (при массовой доле фосфора более 0,4 %) помещают в стакан вместимостью 100 см^3. Аликвоту раствора 50 см^3 выпаривают до 20—30 см^3.

При массовой доле фосфора до 0,2 % объединенный раствор выпаривают до 20—30 см^3.

6.2.4 К полученному раствору или аликвоте раствора приливают 10 см^3 раствора хлорного железа или железоаммонийных квасцов и аммиак до появления устойчивого осадка гидроокиси железа, который осторожно растворяют соляной кислотой плотностью 1,105 г/см^3, добавляя ее по каплям, без избытка. Затем к раствору приливают 5 см^3 раствора 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, приливают 10 см^3 соляной кислоты плотностью 1,105 г/см^3 и медленно, при перемешивании, 10 см^3 раствора молибденовокислого аммония. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Через 5—10 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 730 нм или на фотоэлектроколориметре в интервале длин волн 680—900 нм.

В качестве раствора сравнения используют воду.

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

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

6.2.6 Для построения градуировочного графика при массовой доле фосфора до 0,05 % в пять стаканов из шести вместимостью 100 см^3 приливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 стандартного раствора фосфора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005 г фосфора.

При массовой доле фосфора более 0,05 % для построения градуировочного графика в четыре стакана из пяти вместимостью 100 см^3 приливают 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 см^3 стандартного раствора фосфора Б, что соответствует 0,00005; 0,00010; 0,00015; 0,00020 г фосфора.

Затем во все стаканы приливают по 10 см^3 раствора хлорного железа или железоаммонийных

квасцов и аммиак до появления устойчивого осадка гидроокиси железа, который осторожно растворяют соляной кислотой (плотностью 1,105 г/см^3), добавляя ее по каплям, без избытка. К растворам приливают по 5 см^3 раствора гидроксиламина и медленно нагревают до кипения. Раствор охлаждают, приливают по 10 см^3 соляной кислоты (плотностью 1,105 г/см^3) и медленно, при перемешивании, по 10 см^3 раствора молибденовокислого аммония. Растворы переливают в мерные колбы вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки, перемешивают, измеряют оптическую плотность, как указано в 6.2.4.

Раствор пятой (шестой) колбы, не содержащей стандартного раствора фосфора, служит контрольным опытом для градуировочного графика.

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

6.3 Обработка результатов

Обработка результатов — по 4.3.1, 4.3.2.

*ПРИЛОЖЕНИЕ А**
(рекомендуемое)

РУДЫ И КОНЦЕНТРАТЫ МАРГАНЦЕВЫЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ЭКСТРАГИРОВАНИЕМ МОЛИБДЕНОВАНАДАТА (ИСО 4293—82)

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает экстракционно-фотометрический метод определения содержания фосфора в марганцевых рудах и концентратах в виде фосфорно-ванадиевомолибденового комплекса.

Метод применим к продуктам, содержание фосфора в которых составляет от 0,02 до 0,5 % (по массе).

Настоящий стандарт применяют совместно с ИСО 4297 (ГОСТ 22772.0).

2 ССЫЛКИ

ИСО 4296-1—84 Руды марганцевые. Отбор проб. Часть 1. Отбор единичной пробы

ИСО 4296-2—83 Руды марганцевые. Отбор проб. Часть 2. Приготовление проб

ИСО 4297—78 (ГОСТ 22772.0—96) Руды и концентраты марганцевые. Методы химического анализа. Общие правила проведения

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Растворение навески пробы обработкой соляной и азотной кислотами. Выделение кремния выпариванием до паров хлорной кислоты. Растворение солей в воде, отделение нерастворимого остатка фильтрованием и сохранение фильтрата в качестве основного раствора.

Озоление фильтра с остатком, прокаливание и обработка его серной и фтористоводородной кислотами. Сплавление остатка с углекислым натрием. Растворение плава в соляной кислоте и присоединение к основному раствору.

Выпаривание раствора до паров хлорной кислоты. Перевод фосфора в фосфорно-ванадиевомолибденовый комплекс.

Устранение влияния железа и мышьяка добавлением лимонной кислоты. Экстракция фосфорно-ванадиевомолибденового комплекса метилизобутилкетоном.

Фотометрическое измерение с помощью спектрофотометра или фотоэлектроколориметра.

---

* Применяют при экспортно-импортных поставках.

4 РЕАКТИВЫ

4.1 Карбонат натрия безводный.
4.2 Соляная кислота плотностью 1,19 г/см^3.
4.3 Соляная кислота, разбавленная 1:1.
4.4 Соляная кислота, разбавленная 1:50.
4.5 Азотная кислота плотностью 1,40 г/см^3.
4.6 Хлорная кислота плотностью 1,51 г/см^3.
4.7 Кислота серная плотностью 1,84 г/см^3, разбавленная 1:1.
4.8 Кислота фтористоводородная плотностью 1,14 г/см^3.
4.9 Аммония ванадат (NH_4VO_3), раствор 2,5 г/дм^3.
4.10 Аммония молибдат [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$], раствор 150 г/дм^3.
4.11 Кислота лимонная [$C_3H_4(OH)(COOH)_3\cdot H_2O$], раствор 500 г/дм^3.
4.12 Метилизобутилкетон ($C_6H_{12}O$).
4.13 Стандартный раствор фосфора, содержащий 0,1 г фосфора в 1 дм^3.

0,4394 г калия фосфорнокислого однозамещенного [KH_2PO_4 (высокой чистоты)], предварительно высушенного при 105 °С в течение 1—2 ч, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в 100 см^3 воды, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см^3 этого раствора содержит 0,1 мг фосфора.

4.14 Стандартный раствор фосфора, содержащий 0,05 г фосфора в 1 дм^3.

50 см^3 стандартного раствора фосфора (4.13) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см^3 этого раствора содержит 0,05 мг фосфора.

5 АППАРАТУРА

Обычное лабораторное оборудование и
5.1 Спектрофотометр или электрофотоколориметр.
5.2 Платиновые тигли.

6 ПРОБА

Отбор проб проводят в соответствии с ИСО 4296-1 (см. ГОСТ 16598), приготовление проб — в соответствии с ИСО 4296-2 (см. ГОСТ 16598).

Анализируемую пробу измельчают до размера частиц не более 100 мкм (контролируют просеиванием через сито соответствующего размера) и высушивают на воздухе в лабораторных условиях.

7 МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

7.1 Растворение пробы

Навеску пробы массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 300 см^3, приливают 25 см^3 соляной кислоты (4.2), 5 см^3 азотной кислоты (4.5) и растворяют при нагревании. После окончания растворения приливают 10 см^3 хлорной кислоты (4.6) и выпаривают до появления паров. Раствор охлаждают, приливают 25 см^3 воды, нагревают до кипения и отфильтровывают нерастворимый остаток на быстрофильтрующий фильтр, содержащий фильтробумажную массу. Фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 300 см^3. Осадок на фильтре промывают 3—4 раза соляной кислотой (4.4), а затем несколько раз горячей водой. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

Если проба не содержит нерастворимых фосфатов, фильтр с остатком отбрасывают.

7.2 Обработка остатка

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. После охлаждения тигля смачивают остаток 2—3 каплями воды, прибавляют 2—3 капли серной кислоты (4.8) и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при температуре 500—600 °С, охлаждают, прибавляют 1—2 г углекислого натрия (4.1) и сплавляют при 900—1000 °С в течение 15—20 мин. Помещают тигель с плавом в стакан вместимостью 100 см^3, приливают 20 см^3 соляной кислоты (4.3) и растворяют плав при нагревании. Удаляют тигель из стакана, предварительно обмыв водой. Полученный раствор кипятят и присоединяют к основному раствору.

7.3 Экстракция фосфорно-ванадиевомолибденового комплекса

Объединенный раствор в конической колбе выпаривают до густых паров хлорной кислоты, охлаждают, приливают 25 см^3 воды и 5 см^3 азотной кислоты (4.5), затем кипятят в течение 5 мин.

При содержании фосфора более 0,08 % объединенный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

От полученного раствора отбирают аликвоту 20 см^3, помещают ее в коническую колбу вместимостью 125 см^3, приливают 9 см^3 хлорной кислоты (4.5) и кипятят в течение 5 мин.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 10 см^3 раствора ванадата аммония (4.9), 15 см^3 раствора молибдата аммония (4.10) и оставляют в покое на 7 мин для развития окраски комплекса.

Если содержание титана в пробе более 0,5 % (по массе), то полное развитие окраски достигается через 1 ч.

Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3, прибавляют 10 см^3 раствора лимонной

кислоты (4.11), перемешивают, немедленно прибавляют из бюретки 40 см^3 метилизобутилкетона (4.12) экстрагируют комплекс в течение 30 с.

После разделения слоев нижний (водный) слой отбрасывают. Осушают внутреннюю поверхность оттянутой части делительной воронки небольшим кусочком фильтровальной бумаги. Фильтруют органический слой через сухой крупнопористый фильтр в небольшой сухой стакан.

7.4 Фотометрические измерения

Измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре при длине волны 425 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см^3.

В качестве раствора сравнения применяют раствор метилизобутилкетона.

7.5 Контрольный опыт

Для учета содержания фосфора в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный (холостой) опыт.

7.6 Построение градуировочного графика

В семь конических колб вместимостью 300 см^3 помещают по 0,25 г металлического марганца высокой чистоты, прибавляют по 25 см^3 соляной кислоты (4.2) и растворяют при нагревании. К полученным растворам прибавляют из бюретки 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10 см^3 стандартного раствора фосфора (4.14), что соответствует 0; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 мг фосфора, затем прибавляют 6 см^3 азотной кислоты (4.5) и 10 см^3 хлорной кислоты (4.6) и выпаривают до густых паров хлорной кислоты. После охлаждения раствора прибавляют 25 см^3 воды, 5 см^3 азотной кислоты (4.5) и кипятят в течение 5 мин.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 10 см^3 раствора ванадата аммония (4.9), 15 см^3 раствора молибдата аммония (4.10) и оставляют в покое на 7 мин для развития окраски комплекса. Затем продолжают определение в соответствии с 7.3, начиная со слов: «Раствор переносят в делительную воронку».

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

8 ВЫРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

8.1 Расчет

По найденным значениям оптической плотности исследуемого раствора за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта находят содержание фосфора по градуировочному графику.

Содержание фосфора X_P в процентах (по массе) рассчитывают по формуле

$$X_P = \frac{m_1 \cdot 100}{m_0 \cdot 1000} \cdot K = \frac{m_1}{m_0 \cdot 10} \cdot K,$$

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

m_0 — масса навески, г;

K — коэффициент пересчета содержания фосфора на содержание его в сухом материале.

8.2 Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений не должны превышать указанных в таблице.

Содержание фосфора, % (по массе)	Допускаемые расхождения, % (по массе)	
	Три параллельных определения	Два параллельных определения
От 0,02 до 0,05 включ.	0,01	0,008
Св. 0,05 » 0,10 »	0,015	0,013
» 0,10 » 0,15 »	0,02	0,017
» 0,15 » 0,25 »	0,025	0,020
» 0,25 » 0,50 »	0,040	0,035
» 0,50 » 1,0 »	0,050	0,040

УДК 622.341.2:543.06:006.354 МКС 73.060 А39 ОКСТУ 0730

Ключевые слова: руды марганцевые, концентраты марганцевые, агломераты марганцевые, фосфор, испытание

Редактор *Т.С. Шеко*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Кануркина*
Компьютерная верстка *А.С. Юфина*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 21.01.98. Подписано в печать 26.05.98. Усл.печ.л. 1,40. Уч.-изд.л. 1,17.
Тираж 225 экз. С 461. Зак. 302.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru