УДК 622.341.2:546.18.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ И КОНЦЕНТРАТЫ

Методы определения содержания фосфора

Manganese ores and concentrates.
Methods for the determination of phosphorus

ГОСТ 22772.6—77

Взамен ГОСТ 12106—66

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 11 ноября 1977 г. № 2625 срок действия установлен

с 01.01.1979 г.
до 01.01.1984 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды и концентраты и устанавливает фотоколориметрические методы определения массовой доли фосфора.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22772.0—77.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА С ВОССТАНОВЛЕНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

(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, и фотометрировании окрашенного раствора.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

весы аналитические с разновесами;

печь муфельную, обеспечивающую температуру нагрева 1000—1100°С;

фотоэлектроколориметр или спектрофотометр;

аммоний бромистый по ГОСТ 19275—73;

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

gost.e-ecolog.ru

калий сурьмяновинножислый (антимонилтартрат калия), раствор концентрации 3 г/л;

калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198—75;

натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор концентрации 50 г/л;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—63;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—67;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77 и разбавленную 1:1;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—67 и разбавленную 1:1 и 1:50;

кислоту хлорную, 57%-ный раствор;

кислоту аскорбиновую по ГОСТ 4815—76, раствор концентрации 20 г/л;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—73;

аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—72 раствор, приготовленный следующим образом: 1,74 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 мл воды, приливают 20,8 мл серной кислоты, охлаждают и доливают водой до объема 250 мл;

стандартные растворы фосфора;

раствор А, приготовленный следующим образом: 4,3938 г однозамещенного фосфорнокислого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл, приливают 100 мл воды, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора содержит 1 мг фосфора;

раствор Б, приготовленный следующим образом: отбирают пипеткой 10 мл стандартного раствора А в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора содержит 0,1 мг фосфора.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Масса навески марганцевой руды или концентрата в зависимости от массовой доли фосфора указана в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля фосфора, %	Масса навески, г	Объем мерной колбы, мл	Объем аликвотной части раствора, мл	Массовая доля фосфора в аликвотной части раствора, мкг
0,005—0,01	1	100	25	12,5—25
0,01—0,05	0,5	100	10	5—25
0,05—0,10	0,5	100	5	12,5—25
0,10—0,50	0,5	250	5	10—50

2.2.2. Навеску руды или концентрата помещают в стакан вместимостью 250—300 мл, смачивают водой, приливают 5 мл азотной, 10 мл соляной и 5 мл хлорной кислот и растворяют при умеренном нагревании. Затем усиливают нагревание до полного раст-

вореиия материала и раствор выпаривают до выделения обильных паров хлорной кислоты. Раствор охлаждают, приливают 30 мл воды, четыре капли разбавленной 1:1 серной кислоты, 1 мл раствора азотистокислого натрия и нагревают до кипения.

2.2.3. Навеску руды или концентрата прокаливают в фарфоровом тигле при 600—700°С в течение 15—20 мин в присутствии органических примесей. Содержимое тигля охлаждают и количественно переносят в стакан вместимостью 250—300 мл.

Разложение навески производят, как указано в п. 2.2.2.

2.2.4. Полученный раствор отфильтровывают через фильтр средней плотности с добавлением фильтробумажной массы, осадок на фильтре промывают 5—6 раз теплой разбавленной 1:50 соляной кислотой и 6—8 раз горячей водой. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 500—600°С. Затем тигель с осадком охлаждают, осадок смачивают водой, прибавляют четыре капли разбавленной 1:1 серной кислоты, 7—10 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Остаток прокаливают при 400—500°С, охлаждают, прибавляют 1 г безводного углекислого натрия и сплавляют при 900—1000°С.

Тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 200 мл и выщелачивают плав при нагревании в 40—60 мл воды. Тигель удаляют из стакана, обмывают водой, раствор кипятят в течение 2—3 мин и фильтруют через фильтр средней плотности. Осадок на фильтре промывают 5—6 раз горячей водой и отбрасывают. Фильтрат присоединяют к основному раствору.

Объединенный раствор выпаривают, переливают в мерную колбу (объем колбы в зависимости от массовой доли фосфора указан в табл. 1), доливают водой до метки и перемешивают.

2.2.5. Отбирают пипеткой аликвотную часть раствора (объем аликвотной части в зависимости от массовой доли фосфора указан в табл. 1) в стакан вместимостью 100 мл, приливают 1 мл хлорной кислоты и выпаривают до выделения обильных паров хлорной кислоты. К остатку приливают 50 мл воды, 5 мл молибденовокислого аммония, 10 мл аскорбиновой кислоты и 1 мл антимонилтартрата калия. Через 10—15 мин раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 880 нм или фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с областью светопропускания 650—700 нм. В качестве раствора сравнения применяют воду.

2.2.6. При наличии в пробе мышьяка (более 10 мкг в аликвотной части раствора) в стакан вместимостью 100 мл к аликвотной части основного раствора приливают 5—10 мл соляной кислоты, нагревают раствор до кипения, прибавляют 0,1 г бромистого аммония,

1 мл хлорной кислоты и выпаривают раствор до выделения паров хлорной кислоты. Сухой остаток растворяют в 50 мл воды и далее анализ ведут, как указано в п. 2.2.5.

По величине оптической плотности анализируемого раствора за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта устанавливают содержание фосфора по градуировочному графику.

2.2.7. Для построения градуировочного графика в стаканы вместимостью по 100 мл из бюретки приливают 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 мл стандартного раствора Б, что соответствует 0,005; 0,010; 0,015; 0,020; 0,025; 0,030; 0,040; 0,050 и 0,06 мг фосфора, приливают по 1 мл хлорной кислоты и выпаривают до выделения паров хлорной кислоты. Растворы охлаждают и приливают по 50 мл воды, по 5 мл молибденовокислого аммония, по 10 мл аскорбиновой кислоты и по 1 мл антимонилтартрата калия. Через 10—15 мин растворы переливают в мерные колбы вместимостью 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность измеряют, как указано в п. 2.2.5.

В раствор контрольного опыта для построения градуировочного графика стандартный раствор Б не помещают.

По полученным средним значениям оптической плотности за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта и известным содержаниям фосфора строят градуировочный график.

2.3. Обработка результатов

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

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

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

m — масса руды или концентрата, соответствующая аликвотной части раствора, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли фосфора на массовую долю его в сухом материале (см. ГОСТ 22772.0—77).

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА С ВОССТАНОВЛЕНИЕМ 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 синего комплексного соединения и фотометрировании окрашенного раствора.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1. Для проведения анализа применяют:

весы аналитические с разновесами;

печь муфельную, обеспечивающую температуру нагрева 1000°С;
фотоэлектроколориметр или спектрофотометр;
аммоний бромистый по ГОСТ 19275—73;
натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—63;
гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74;
аммиак водный по ГОСТ 3760—64, разбавленный 1:1;
аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—72, раствор концентрации 50 г/л;
гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—65, раствор концентрации 200 г/л;
кислоту соляную по ГОСТ 3118—67, плотностью 1,105 г/см^3 и разбавленную 1:50;
кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1:1;
кислоту азотную по ГОСТ 4461—67;
кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—73;
квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205—77, раствор концентрации 100 г/л, приготовленный следующим образом: 100 г железоаммонийных квасцов растворяют при нагревании в 500 мл воды, приливают 25 мл соляной кислоты, фильтруют, доливают водой до объема 1000 мл и перемешивают;
стандартные растворы фосфора, приготовленные, как указано в п. 2.1.1.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску руды или концентрата массой 0,1 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, приливают 3—5 мл соляной кислоты, растворяют при слабом кипении и выпаривают раствор досуха.

При массовой доле мышьяка более 0,005% навеску руды или концентрата растворяют в 5—6 мл соляной кислоты, прибавляют 0,2 г бромистого аммония, 0,2 г сернокислого гидразина и выпаривают раствор до влажных солей. Затем приливают 2—3 мл соляной кислоты и выпаривают досуха. Обработку соляной кислотой повторяют еще раз.

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

3.2.2. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 500—600°С. Тигель охлаждают, остаток смачивают водой, прибавляют четыре капли разбавленной 1:1 серной кислоты, 2—3 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Остаток прокаливают при 400—500°С, охлаждают, прибавляют 1 г безводного углекислого натрия и сплавляют при 900—1000°С.

Тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 200 мл и плав выщелачивают при нагревании в 40—60 мл горячей воды. Тигель вынимают из стакана и обмывают водой. Раствор кипятят в течение 2—3 мин и фильтруют через фильтр средней плотности. Осадок на фильтре промывают 5—6 раз горячей водой и отбрасывают. Фильтрат присоединяют к основному раствору. При массовой доле фосфора более 0,3% объединенный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл.

Если в марганцевой руде или концентрате отсутствуют нерастворимые фосфаты титана и циркония, сплавление нерастворимого остатка исключают.

3.2.3. Навеску марганцевой руды или концентрата в присутствии органических примесей помещают в фарфоровый тигель и прокаливают при 600—700°С в течение 15—20 мин, охлаждают, переносят в стакан вместимостью 100 мл и далее продолжают разложение навески, как указано в п. 3.2.1.

3.2.4. Аликвотную часть раствора объемом 25—50 мл или объединенный раствор выпаривают до объема 20—30 мл, приливают 10 мл раствора железоаммонийных квасцов и аммиак до появления устойчивого осадка гидроокиси железа, который осторожно растворяют соляной кислотой, добавляя ее по каплям, без избытка. Затем к раствору приливают 5 мл гидроксиламина и нагревают до кипения. Если раствор окрашен в желтоватый цвет, добавляют 1—2 капли раствора аммиака.

Раствор охлаждают, приливают 10 мл соляной кислоты плотностью 1,105 г/см^3 и медленно при перемешивании 10 мл раствора молибденовокислого аммония. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Через 20—30 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 700 нм на фотоэлектроколориметре при длине волны 650—700 нм.

В качестве раствора сравнения применяют воду.

По величине оптической плотности анализируемого раствора за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта устанавливают содержание фосфора по градуировочному графику.

3.2.5. Для построения градуировочного графика в стаканы вместимостью по 100 мл из бюретки в зависимости от массовой доли фосфора отмеривают: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора Б, что соответствует 0,010; 0,020; 0,030; 0,040 и 0,050 мг фосфора или 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 мл стандартного раствора А, что соответствует 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 и 0,30 мг фосфора. Затем приливают по 10 мл раствора 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 мл раствора гидроксиламина и нагревают до кипения. Растворы охлаждают,

приливают по 10 мл соляной кислоты плотностью 1,105 г/см³ и медленно при перемешивании по 10 мл раствора молибденовокислого аммония. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью по 100 мл, доливают водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность, как указано в п. 3.2.3.

В раствор контрольного опыта для построения градуировочного графика стандартные растворы фосфора не помещают.

По полученным средним значениям оптической плотности за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта и известным содержаниям фосфора строят градуировочный график.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю фосфора (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100 \cdot K}{m \cdot 1000},$$

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

m — масса навески руды или концентрата, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли фосфора на его массовую долю в сухом материале (см. ГОСТ 22772.0—77).

3.3.2. Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ указаны в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля фосфора, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,005 до 0,10	0,002
» 0,01 » 0,025	0,004
Св. 0,025 » 0,05	0,006
» 0,05 » 0,10	0,010
» 0,10 » 0,25	0,015
» 0,25 » 0,50	0,020
» 0,50 » 0,70	0,025

Изменение № 1 ГОСТ 22772.6—77 Руды марганцевые и концентраты. Методы определения содержания фосфора

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24.09.82 № 3735 *срок введения* установлен

с 01.01.84

На обложке и первой странице под обозначением стандарта указать обозначение: (СТ СЭВ 2862—81).

Наименование стандарта. Заменить слова: «и концентраты» на «концентраты и алгомераты»; «and concentrates» на «concentrates and agglomerates».

Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды, концентраты и агломераты и устанавливает фотометрические методы определения содержания фосфора.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2862—81».

Пункт 2.1.1. Предпоследний абзац. Заменить норму и слова: 4,3938 г на 0,4394 г; «1 мл раствора содержит 1 мг фосфора» на «1 $см^3$ раствора содержит 0,1 мг фосфора»;

последний абзац. Заменить слова: «в мерную колбу вместимостью 1000 мл» на «в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$»; «0,1 мг фосфора» на «0,01 мг фосфора»; заменить ссылки: ГОСТ 83—63 на ГОСТ 83—79, ГОСТ 4461—67 на ГОСТ

(Продолжение см. стр. 44)

(Продолжение изменения к ГОСТ 22772.6—77)

4461—77, ГОСТ 3118—67 на ГОСТ 3118—77, ГОСТ 10484—73 на ГОСТ 10484—78, ГОСТ 3765—72 на ГОСТ 3765—78.

Пункт 2.2.6. Первый абзац. Заменить слова: «более 10 мкг» на «более 5 мкг»;

после слов «как указано в п. 2.2.5» дополнить словами: «Для внесения в результат анализа поправки на массу фосфора в реактивах через все стадии анализа параллельно с испытуемыми пробами проводят контрольный опыт».

Раздел 3. Наименование. Заменить слова: «с восстановлением двухвалентного железа» на «с восстановлением двухвалентным железом».

Пункт 3.1.1. Исключить слова: «гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74»; заменить ссылки: ГОСТ 83—63 на ГОСТ 83—79, ГОСТ 3760—64 на ГОСТ 3760—79, ГОСТ 3765—72 на ГОСТ 3765—78, ГОСТ 5456—65 на ГОСТ 5456—79, ГОСТ 3118—67 на ГОСТ 3118—77, ГОСТ 4461—67 на ГОСТ 4461—77, ГОСТ 10484—73 на ГОСТ 10484—78.

Пункт 3.2.1. Второй абзац. Исключить слова: «0,2 г сернокислого гидразина».

Пункт 3.2.5 Первый абзац. Заменить слова: «как указано в п. 3.2.3» на «как указано в п. 3.2.4».

Пункт 3.3.2. Таблица. Графа «Массовая доля фосфора, %». Заменить норму: «от 0,005 до 0,10» на «От 0,005 до 0,01».

(ИУС № 1 1983 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 22772.6—77 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Метод определения содержания фосфора

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.05.88 № 1492

Дата введения 01.01.89

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0730.

Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды, концентраты и алгомераты и устанавливает фотометрические методы определения фосфора при масосвой доле от 0,005 до 0,5 %».

(Продолжение изменения к ГОСТ 22772.6—77)

По всему тексту стандарта заменить единицы и слова: мл на $см^3$, л на $дм^3$, «аликвотной части» на «аликвоты».

Пункт 2.2.1. Заменить слова: «марганцевой руды или концентрата» на «пробы».

Пункты 2.2.2, 2.3.1, 3.2.1, 3.3.1. Заменить слова: «руды или концентрата» на «пробы».

Пункты 2.2.3 изложить в новой редакции: «2.2.3. Навеску материала, содержащего органические примеси, перед растворением предварительно прокаливают в фарфоровом тигле при температуре 600—700 °С в течение 15—20 мин».

(Продолжение изменения к ГОСТ 22772.6—77)

Пункт 2.2.4 дополнить абзацами (после первого): «Если в испытуемом материале отсутствуют нерастворимые фосфаты, последующую обработку нерастворимого остатка опускают».

Пункт 2.2.6. Первый абзац. Исключить слово: «сухой».

Пункты 2.3.1, 3.3.1. Заменить обозначения: X и X_1 на $X_р$.

Раздел 2 дополнить пунктом — 2.3.2: «2.3.2. Допускаемые расхождения между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0,95$ указаны в табл. 2 (п. 3.3.2)».

Раздел 3. Наименование изложить в новой редакции: «3. **Фотометрический метод определения фосфора с восстановлением ионами двухвалентного железа».**

Пункт 3.2.1 дополнить абзацем (после первого): «Если в испытуемом материале отсутствуют нерастворимые фосфаты, последующую обработку нерастворимого остатка опускают».

Пункт 3.2.3 изложить в новой редакции: «3.2.3. Навеску материала, содержащего органические примеси, перед растворением предварительно прокаливают в фарфоровом тигле при температуре 600—700 °С в течение 15—20 мин».

Пункт 3.2.4. Первый абзац после слов «соляной кислотой» дополнить словами: «плотностью 1,105 г/$см^3$»;

заменить слова: «и нагревают до кипения» на «и медленно нагревают до кипения, при этом раствор должен стать бесцветным»;

(Продолжение см. с. 64)

(Продолжение изменения к ГОСТ 22772.6—77)

третий абзац. Заменить значения: 20—30 на 5—10, 700 нм (первое) на 730 нм;

дополнить абзацем (после четвертого): «Для внесения в результат анализа поправки на массу фосфора в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт».

Пункт 3.3.2. Исключить слово: «параллельных»;

таблицу изложить в новой редакции:

Массовая доля фосфора,	Допускаемое расхождение, %
От 0,005 до 0,01	0,002
Св. 0,01 » 0,02	0,004
» 0,02 » 0,05	0,006
» 0,05 » 0,1	0,010
» 0,1 » 0,2	0,015
» 0,2 » 0,5	0,020
» 0,5 » 0,7	0,025

gost.e-ecolog.ru

(ИУС № 8 1988 г.)