

## РУДЫ ХРОМОВЫЕ И КОНЦЕНТРАТЫ

Методы определения фосфора

Chromium ores and concentrates  
Methods for determination of phosphorus

ГОСТ 15848.14—90

(ИСО 6127—81)

ОКСТУ 0741

Срок действия с 01.01.92

до 01.01.2002

Настоящий стандарт распространяется на хромовые руды и концентраты и устанавливает фотометрические методы определения фосфора (от 0,002 до 0,1 %). Метод определения фосфора по международному стандарту ИСО 6127—81 указан в приложении.

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа - по ГОСТ 15848.0.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИОНАМИ  
ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИЛАМИНА  
(ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ ФОСФОРА ОТ 0,01 ДО 0,1 %)

2.1. Метод основан на образовании фосфорно-молибденовой гетерополиокислоты с последующим восстановлением ее ионами двухвалентного железа в присутствии гидрохлорида гидроксиламина до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет.

## 2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не ниже 1100 °С.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 и разбавленная 1:9.

Кислота хлорная, плотностью 1,5 г/см<sup>3</sup>.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 (кислота хлороводородная) и разбавленная 1:1, 1:100.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484 (кислота фтороводородная).

Натрий углекислый по ГОСТ 83 (карбонат натрия).

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199 (тетраборат натрия), обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборнокислый натрий постепенно нагревают до 400 °С и прокаливают при указанной температуре в течение 2 ч.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217 (нитрат калия).

Смесь для сплавления: смешивают 100 г безводного углекислого натрия, 50 г тетраборнокислого натрия, 1 г азотнокислого калия и тщательно растирают в ступке.

Железо карбонильное, ос. ч.

Раствор железа с массовой концентрацией 25 г/дм<sup>3</sup>: 25 г карбонильного железа растворяют при нагревании в 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1). После растворения навески приливают 3—5 см<sup>3</sup> пероксида водорода, избыток которого разрушают кипячением. Раствор охлаждают, доливают водой до 1 дм<sup>3</sup> и перемешивают.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:1, 1:100.

Гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456 (хлорид гидроксиламина), раствор с массовой концентрацией 30 г/дм<sup>3</sup>.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765 (24-оксогептамолибдат)

(VI) — аммония), перекристаллизованный.

Реактив перекристаллизовывают следующим образом: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см<sup>3</sup> воды при 70—80 °С, приливают аммиак до явного запаха и горячий раствор фильтруют через плотный фильтр в стакан, содержащий 300 см<sup>3</sup> этилового спирта. Раствор охлаждают до комнатной температуры и осадку дают 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<sup>3</sup> и высушивают на воздухе.

Раствор молибденовокислого аммония с массовой концентрацией 50 г/дм<sup>3</sup>. Раствор следует хранить в кварцевом или полиэтиленовом сосуде.

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275 (бромид аммония), раствор с массовой концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup>.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198 (дигидроортофосфат калия).

Стандартные растворы фосфора.

Раствор А: 0,4393 г однозамещенного фосфорнокислого калия, предварительно высушенного при 105—110 °С до постоянной массы, растворяют в 100—150 см<sup>3</sup> воды, переливают в мерную колбу

вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 0,0001 г фосфора.

Раствор Б: 50 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,00001 г фосфора.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

### 2.3. Проведение анализа

2.3.1. Масса навески руды или хромового концентрата в зависимости от массовой доли фосфора и количество хлорной кислоты, необходимое для разложения материала, указаны в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля фосфора, %	Масса навески пробы, г	Объем хлорной кислоты, см <sup>3</sup>
До 0,015	1	70
Св. 0,015 до 0,05	0,5	50
» 0,05 » 0,10	0,2	50

Навеску хромовой руды или концентрата помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, смачивают водой, приливают 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты и хлорную кислоту согласно табл. 1, накрывают часовым стеклом, нагревают до начала выделения паров хлорной кислоты и еще 10—15 мин. Содержимое стакана охлаждают, обмывают стенку и стекло водой и вновь нагревают до начала выделения паров хлорной кислоты и еще 10—15 мин. Эту операцию повторяют до возможно более полного разложения навески пробы.

Основную массу хрома отгоняют в виде хлористого хромилла. Для этого отодвигают часовое стекло и осторожно, по каплям, приливают по стенкам стакана соляную кислоту до прекращения выделения бурых паров хлористого хромилла; хром при этом восстанавливается до трехвалентного. Стакан накрывают часовым стеклом и продолжают нагревание раствора до полного окисления хрома. Операцию отгонки хлористого хромилла продолжают до удаления основной массы хрома. Раствор охлаждают, приливают 100 см<sup>3</sup> горячей воды и нагревают до растворения солей. Нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой, и промывают 8—10 раз горячей соляной кислотой (1:100), затем 2—3 раза горячей водой. Фильтрат и промывную жидкость собирают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup> и сохраняют (основной раствор).

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озолотят и прокалывают при 800—900 °С. Охлажденный осадок смачивают водой, приливают 4—5 капель азотной кислоты и 2—3 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты. Содержимое тигля выпаривают досуха и прокалывают при 800—900 °С. Тигель охлаждают и остаток сплав-

ляют с 2 г смеси для сплавления при 1000—1100 °С. Плав выщелачивают при нагревании в 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты (1:9). Раствор присоединяют к основному раствору, приливают 1 см<sup>3</sup> раствора железа, раствор аммиака до появления запаха и нагревают до кипения. Осадку дают отстояться в течение 2—3 мин и отфильтровывают на фильтр средней плотности. стакан и осадок на фильтре промывают по 5—6 раз горячим раствором аммиака (1:100).

Осадок смывают горячей водой с фильтра в стакан, в котором проводилось осаждение, фильтр промывают 20—30 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1) и 8—10 раз горячей соляной кислотой (1:100). Раствор выпаривают досуха.

Для отгонки мышьяка приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют при нагревании в 25 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1), приливают 10 см<sup>3</sup> раствора бромистого аммония и раствор выпаривают досуха. Приливают 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты и раствор снова выпаривают досуха, приливают 10—12 см<sup>3</sup> соляной кислоты и нагревают до растворения солей.

Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

2.3.2. В две мерные колбы вместимостью по 100 см<sup>3</sup> помещают аликвотные части полученного раствора — 20 см<sup>3</sup>, приливают по 4 см<sup>3</sup> раствора железа, раствор аммиака (1:1) до начала выпадения осадка, который растворяют в соляной кислоте (1:1), приливая ее по каплям, и приливают по 10 см<sup>3</sup> раствора гидроксиламина гидрохлорида. Растворы нагревают до кипения, при этом они должны обесцветиться. Если раствор сохраняет желтоватую окраску, приливают 1—2 капли раствора аммиака (1:1) (при появлении муты ее растворяют в 1—2 каплях соляной кислоты (1:1). Растворы охлаждают до комнатной температуры и приливают 11 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1). В одну из мерных колб приливают по каплям при непрерывном перемешивании 8 см<sup>3</sup> раствора молибденово-кислого аммония.

Растворы перемешивают в течение 1—2 мин, доливают водой до метки и снова перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 825 нм или на фотоэлектрокалориметре, применяя светофильтр с областью пропускания 620—640 нм. В качестве раствора сравнения применяют раствор, в который не добавлен раствор молибденово-кислого аммония.

По найденному значению оптической плотности раствора с учетом величины контрольного опыта по градуировочному графику находят массу фосфора в граммах.

2.3.3. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью по 100 см<sup>3</sup> наливают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и

5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,000005; 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004 и 0,00005 г фосфора.

В колбы приливают по 4 см<sup>3</sup> раствора железа, 20 см<sup>3</sup> воды, раствор аммиака (1:1) до начала выпадения осадка и далее поступают, как указано в п. 2.3.2. При фотометрировании растворов в качестве раствора сравнения применяют воду.

По найденным значениям оптической плотности растворов с учетом величины контрольного опыта и соответствующим им массам фосфора в граммах строят градуировочный график.

#### 2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю фосфора ( $X_p$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_p = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где  $m_1$  — масса фосфора с учетом поправки на значение контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г;

$m$  — масса навески высушенной хромовой руды или концентрата, соответствующая аликвотной части фотометрируемого раствора, г.

2.4.2. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должно превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля фосфора, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,002 до 0,004	0,001
Св. 0,004 » 0,01	0,002
» 0,01 » 0,02	0,003
» 0,02 » 0,04	0,004
» 0,04 » 0,06	0,005
» 0,06 » 0,10	0,006

### 3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ВОССТАНОВЛЕНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ ФОСФОРА ОТ 0,002 ДО 0,1 %)

3.1. Метод основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополиокислоты желтого цвета с последующим восстановлением ее аскорбиновой кислотой в присутствии антимолибдартрата калия до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет.

#### 3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не ниже 1100 °С.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125.

Кислота хлорная, плотностью 1,5 г/см<sup>3</sup>.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 (кислота хлороводородная) и разбавленная 1:1, 1:100.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484 (кислота фтороводородная).

Натрий углекислый по ГОСТ 83 (карбонат натрия).

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199 (тетраборат натрия), обезвоженный, как указано в п. 2.2.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217 (нитрат калия).

Смесь для плавления: смешивают 100 г безводного углекислого натрия, 50 г тетраборнокислого натрия, 1 г азотнокислого калия и тщательно растирают в ступке.

Железо карбонильное, ос. ч.

Раствор железа с массовой концентрацией 25 г/дм<sup>3</sup>. Готовят по п. 2.2.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:1, 1:100.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм<sup>3</sup>, свежеприготовленный.

Калий сурьмяновиннокислый (антимонитартрат калия), раствор с массовой концентрацией 3 г/дм<sup>3</sup>.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765 (24-оксогептамолибдат) (VI) аммония), перекристаллизованный. Перекристаллизация реактива по п. 2.2.

Раствор молибденовокислого аммония с массовой концентрацией 7 г/дм<sup>3</sup>: 1,75 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды, приливают 21 см<sup>3</sup> серной кислоты, охлаждают и доливают водой до 250 см<sup>3</sup>. Раствор следует хранить в кварцевом или полиэтиленовом сосуде.

Аммоний бромистый по ГОСТ 19275 (бромид аммония), раствор с массовой концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup>.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198 (дигидроортофосфат калия). Стандартные растворы фосфора А и Б, содержащие соответственно 0,0001 и 0,00001 г фосфора в 1 см<sup>3</sup> раствора, готовят, как указано в п. 2.2.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

### 3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску пробы массой, указанной в табл. 1, проводят через весь ход анализа по п. 2.3.1. Аликвотную часть раствора 20 см<sup>3</sup> помещают в колбу вместимостью 100—150 см<sup>3</sup>, приливают 1 см<sup>3</sup> хлорной кислоты и нагревают до выделения густых белых паров. Раствор охлаждают, приливают 50 см<sup>3</sup> воды, нагревают до растворения солей, охлаждают, приливают 5 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония, 10 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты и 1 см<sup>3</sup>

раствора антимонитартрата калия. Раствор перемешивают после приливания каждого реактива. Через 10—15 мин раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют относительно воды на спектрофотометре при длине волны 880 нм или на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с областью пропускания 640—750 нм.

По найденному значению оптической плотности раствора с учетом контрольного опыта по градуировочному графику находят массу фосфора в граммах.

3.3.2. Для построения градуировочного графика в колбы вместимостью по 100—150 см<sup>3</sup> приливают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 и 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,000005; 0,00001; 0,000015; 0,00002; 0,000025; 0,00003; 0,00004 и 0,00005 г фосфора.

В колбы приливают по 1 см<sup>3</sup> хлорной кислоты и выпаривают до густых белых паров. Растворы охлаждают и далее поступают, как указано в п. 3.3.1.

По найденным значениям оптической плотности растворов с учетом контрольного опыта и соответствующим им массам фосфора в граммах строят градуировочный график.

#### 3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю фосфора ( $X_p$ ) в процентах вычисляют по формуле, приведенной в п. 2.4.1.

3.4.2. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

## ХРОМОВЫЕ РУДЫ

### Фотометрический метод определения фосфора по восстановленному фосфориомолибденовому комплексу (ИСО 6127—81)

#### 1. Назначение и область применения

Настоящий международный стандарт распространяется на фотометрический метод определения содержания фосфора в хромовых рудах по восстановленному комплексу.

Метод применим для продуктов с содержанием фосфора от 0,002 до 0,1 % (m/m).

Настоящий международный стандарт должен рассматриваться совместно с ГОСТ 15848.0 (ИСО 6629).

#### 2. Ссылка

ГОСТ 15848.0 (ИСО 6629). Хромовые руды и концентраты. Методы химического анализа. Общие указания

#### 3. Сущность метода

Разложение навески:

а) обработкой азотной и хлорной кислотами или

б) путем сплавления с пероксидом натрия с последующим выщелачиванием плава водой.

Удаление хрома отгонкой в форме хлористого хрома. Отфильтровывание осадка. Удаление кремневой кислоты отгонкой с азотной и фтористоводородной кислотами. Сплавление осадка с углекислым натрием или со смесью углекислого натрия, тетраборнокислого натрия и азотнокислого натрия; выщелачивание плава азотной кислотой и присоединение к основному раствору.

Отделение фосфора от хрома соосаждением с гидроксидом железа (III) в аммиачном растворе.

Удаление мышьяка путем отгонки в форме треххлористого мышьяка.

Образование желтого комплексного фосфориомолибденового соединения с последующим восстановлением его до комплексного соединения молибденовой сини ионами двухвалентного железа в присутствии хлористоводородной кислоты и солянокислого гидроксиламина путем добавления растворов азотнокислого железа (III), аммиака, солянокислого гидроксиламина, хлористоводородной кислоты и молибденовокислого аммония к аликвотной части анализируемого раствора.

Фотометрическое измерение образующегося комплексного соединения с помощью спектрофотометра или электрокалориметра.

#### 4. Реактивы

4.1. Кислота азотная,  $\rho$  1,40 г/см<sup>3</sup>.

4.2. Кислота азотная, разбавленная 1:9

4.3. Кислота хлорная,  $\rho$  1,50 г/см<sup>3</sup>.

Предупреждение. Существует опасность отравления при вдыхании, попадании внутрь и на кожу. Рекомендуется проводить работу в вытяжном шкафу, вдыхать от голени, следует избегать вдыхания паров кислоты и попадания их на кожу, в глаза и на одежду.



- 4.4. Натрия пероксид, не содержащий фосфор
- 4.5. Кислота соляная,  $\rho$  1,19 г/см<sup>3</sup>.
- 4.6. Кислота соляная,  $\rho$  1-1.
- 4.7. Кислота соляная разбавленная 1-100.
- 4.8. Кислота фтористоводородная, 40 % (m/m) раствор
- 4.9. Натрия углекислый, безводный.
- 4.10. Смесь для сплавления.

Смешивают 100 г безводного углекислого натрия (п. 4.9), 50 г тетраборнокислого натрия и 1 г азотнокислого натрия и тщательно растирают в агатовой или кварцовой ступке.

4.11. Железо (III) азотобисоксое, раствор концентрацией примерно 180 г/дм<sup>3</sup>.

Растворяют при нагревании 180 г девятиводного азотнокислого железа (III) ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) в 300—400 см<sup>3</sup> воды и приливают 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты (п. 4.1). Фильтруют раствор в мерную колбу вместимостью на 1000 см<sup>3</sup>, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

4.12. Аммиак водный раствор,  $\rho$  0,91 г/см<sup>3</sup>.

4.13. Аммиак водный, разбавленный раствор 1:1.

4.14. Аммиак водный, разбавленный раствор 1:100.

4.15. Гидроксиламин солянокислый, 30 % (m/m) раствор.

4.16. Аммоний молибденовокислый  $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$  5 % (m/m) раствор.

Раствор готовят из перекристаллизованного молибденовокислого аммония и хранят в кварцевой или полиэтиленовой бутылке. Для перекристаллизации 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см<sup>3</sup> воды при нагревании до 70—80 °С. Раствор отфильтровывают через плотный фильтр и охлаждают до комнатной температуры. Приливают при перемешивании 300 см<sup>3</sup> ректификованного этилового спирта и дают осесть осадку в течение 1 ч. Отфильтровывают осадок под разрежением через фильтр средней плотности, помещенный в воронку Бюхнера, промывают два или три раза этиловым спиртом на воздухе.

**Примечание.** Если реактив не содержит соединений, восстанавливающих-ся до молибденовой сини, то перекристаллизация необязательна.

4.17. Аммоний бромистый, 10 % (m/m) раствор.

4.18. Фосфор, стандартный раствор, содержащий 0,01 г фосфора в 1 дм<sup>3</sup>.

Готовят из стандартного раствора фосфора, содержащего 0,1 мг фосфора в 1 см<sup>3</sup>.

Для его приготовления 0,4393 г однозамещенного фосфорнокислого калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), высушенного до постоянной массы при температуре от 105 до 110 °С, растворяют в 100—150 см<sup>3</sup> воды, переливают количественно в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

50 см<sup>3</sup> этого раствора переливают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> этого стандартного раствора содержит 0,01 см<sup>3</sup> фосфора.

## 5. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и

5.1. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр

## 6. Проведение анализа

### 6.1 Навеска пробы

Масса навески пробы в зависимости от ожидаемого содержания фосфора указана в табл. 3.

Таблица 3

Содержание фосфора, %	Масса навески, г	Объем азотной кислоты, см <sup>3</sup>	Объем хлорной кислоты, см <sup>3</sup>
До 0,015	1,0	5	70
Св. 0,015 до 0,05	0,50	5	50
» 0,05 » 0,10	0,20	5	30

## 6.2 Определение фосфора

## 6.2.1. Разложение навески пробы

## 6.2.1.1. Кислотное разложение

Навеску пробы (п. 6.1) помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, увлажняют водой, добавляют азотную (п. 4.1) и хлорную (п. 4.3) кислоты в количествах, указанных в табл. 1. Накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до появления слабых паров хлорной кислоты, после чего нагревают еще в течение 10—15 мин.

Содержимое стакана охлаждают, обмывают стенки стакана водой, выпаривают раствор до появления слабых паров хлорной кислоты и продолжают нагревание еще в течение 10—15 мин. Повторяют эту операцию до полного растворения навески.

Удаляют основную массу хрома в форме хлористого хромилла.

Для этого удаляют часовое стекло и осторожно, по каплям, по стенкам стакана приливают хлористоводородную кислоту (п. 4.5) до прекращения выделения бурых паров хлористого хромилла, при этом хром восстанавливается до трехвалентного состояния. Накрывают стакан часовым стеклом и продолжают нагревание раствора до полного окисления хрома.

Отгонку хлористого хромилла повторяют до удаления основной массы хрома.

Раствор охлаждают, добавляют 50 см<sup>3</sup> горячей воды и нагревают до растворения солей. Фильтруют раствор через фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество беззольной бумажной массы и промывают осадок 12—15 раз горячей соляной кислотой (п. 4.7) и 2—3 раза горячей водой. Собирают фильтрат и промывные воды в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup> и сохраняют в качестве основного раствора.

Фильтр с осадком сохраняют и продолжают анализ в соответствии с п. 6.2.2

## 6.2.1.2 Разложение путем щелочного сплавления

Навеску пробы (п. 6.1) помещают в алуновый, никелевый или стеклоуглеродный тигель, добавляют 6—8 г пероксида натрия (п. 4.4), тщательно перемешивают стеклянной палочкой, сверху насыпают еще пероксида натрия и сплавляют при 800—850 °С.

Тигель охлаждают, помещают его в стакан вместимостью 100—500 см<sup>3</sup>, добавляют 80—100 см<sup>3</sup> воды и накрывают часовым стеклом. После прекращения бурной реакции раствор кипятят в течение 3 мин и охлаждают. Добавляют хлорную кислоту (п. 4.3) до растворения осадка гидроксидов и затем 5 см<sup>3</sup> в избыток. Удаляют тигель из стакана и обмывают его горячей водой. Раствор выпаривают до появления паров хлорной кислоты.

Удаляют основную массу хрома в виде хлористого хромилла в соответствии с п. 6.2.1.1.

Раствор охлаждают, добавляют 50 см<sup>3</sup> горячей воды и нагревают до растворения солей. Отфильтровывают раствор через фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество беззольной бумажной массы, и промывают осадок 12—15 раз горячей хлористоводородной кислотой (п. 4.7) и 2—3 раза горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup> и сохраняют как основной раствор.

Фильтр с остатком сохраняют и затем обрабатывают в соответствии с п. 6.2.2.

#### 6.2.2. Обработка нерастворимого остатка

Фильтр с остатком, полученным по п. 6.2.1, помещают в пластиковый тигель, высушивают, озоляют при низкой температуре и прокаливают при 800—900 °С. Увлажняют остаток водой, добавляют 4—5 капель азотной кислоты (п. 4.1), 2—3 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты (п. 4.8), выпаривают досуха и прокаливают при 800—900 °С. Охлаждают тигель и сплавляют остаток с 1—2 г углекислого натрия (п. 4.9) при 1000—1100 °С.

**Примечание** В случае труднорастворимых руд остаток сплавляют с 2 г смеси для сплавления (п. 4.10) при 1000—1100 °С.

Плав выщелачивают при нагревании в 20—30 см<sup>3</sup> азотной кислоты (п. 4.2) и присоединяют к основному раствору.

К полученному раствору добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого железа (III), затем добавляют раствор аммиака (п. 4.12) до появления запаха аммиака и нагревают содержимое стакана до кипения. Дают осадку отстояться в течение 2—3 мин и фильтруют через фильтр средней плотности. Промывают стакан и осадок из фильтра 5—6 раз горячим раствором аммиака (п. 4.14).

Смывают осадок с фильтра горячей водой в стакан, в котором производили осаждение, промывают фильтр 20—30 см<sup>3</sup> горячей соляной кислотой (п. 4.6) и 8—10 раз горячей соляной кислотой (п. 4.7), собирая промывные воды в том же стакане. Раствор выпаривают досуха.

Для удаления мышьяка добавляют 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты (п. 4.5) и снова выпаривают раствор досуха. Сухой остаток растворяют при нагревании в 25 см<sup>3</sup> соляной кислоты (п. 4.6), добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора бромистого аммония (п. 4.17) и выпаривают раствор досуха. Добавляют 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты и снова выпаривают раствор досуха. Добавляют 10—12 см<sup>3</sup> соляной кислоты (п. 4.5) и нагревают до растворения солей.

Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, охлаждают, доводят до метки водой и перемешивают.

#### 6.2.3. Подготовка раствора для фотометрических измерений

В две мерные колбы вместимостью по 100 см<sup>3</sup> вводят aliquотные части полученного раствора по 20 см<sup>3</sup>, добавляют в каждую колбу по 4 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого железа (III) (п. 4.11) и раствора аммиака (п. 4.13) до начала выпадения осадка гидроксида железа (III). Приливают по каплям соляную кислоту (п. 4.6) до растворения осадка.

Добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора солянокислого гидроксиламина и нагревают растворы до кипения и кипятят до обесцвечивания. Если раствор сохраняет желтоватый оттенок, добавляют 1—2 капли раствора аммиака (п. 4.13), при появлении мутн. ес. растворяют, добавив 1 или 2 капли соляной кислоты (п. 4.6).

Охлаждают раствор до 25 °С и добавляют 11 см<sup>3</sup> соляной кислоты (п. 4.6). В одну из мерных колб добавляют по каплям при постоянном перемешивании 8 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония (п. 4.16).

Раствор перемешивают в течение 1—2 мин, доливают до метки водой и перемешивают (величина pH этих растворов должна составлять от 0,1 до 0,4).

#### 6.2.4. Фотометрическое измерение

Через 10 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора на спектрофотометре (п. 5.1) при длине волны 825 нм или на фотозлектрокалориметре с красным светофильтром при длине волны 620—640 нм в кювете с толщиной оптического слоя 50 мм, используя в качестве раствора сравнения раствор, не содержащий молибденовокислого аммония.

#### 6.2.5. Контрольный опыт

Через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

#### 6.2.6. Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> вводят с помощью микропипетки 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 и 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора фосфора (п. 4.18).

содержащего соответственно 5; 10; 20; 30; 40 и 50 мкг фосфора. Седьмая мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup> служит для контрольного опыта.

В каждую колбу добавляют 4 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого железа (III) (п. 4.11), 20 см<sup>3</sup> воды и раствор аммиака (п. 4.13) до образования осадка гидроксидов железа (III). Добавляют по каплям соляную кислоту (п. 4.6) до растворения осадка. Добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора солянокислого гидроксилamina (п. 4.15), нагревают растворы до кипения и кипятят до обесцвечивания. Если раствор сохраняет желтый оттенок, то добавляют к нему 1 или 2 капли раствора аммиака (п. 4.13), появившуюся муть растворяют, добавляют 1—2 капли соляной кислоты (п. 4.6). Растворы охлаждают и добавляют 1 см<sup>3</sup> соляной кислоты (п. 4.6). Добавляют по каплям при непрерывном перемешивании 8 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония (п. 4.16), перемешивают растворы в течение 1—2 мин, доливают водой до метки и снова перемешивают.

Проводят фотометрические измерения, как указано в п. 6.2.4, используя в качестве раствора сравнения воду.

По найденным значениям оптических плотностей (за вычетом оптической плотности раствора, не содержащего фосфора) и соответствующим им содержаниям фосфора строят градуировочный график.

## 7. Обработка результатов

### 7.1. Расчет

По оптической плотности испытуемого раствора (за вычетом оптической плотности контрольного опыта) по градуировочному графику (п. 6.2.6) находят содержание фосфора.

Массовую долю фосфора ( $X_F$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_F = \frac{m_1 \cdot 100}{m_2} \cdot K,$$

где  $m_1$  — масса фосфора в аликвотной части анализируемого раствора с поправкой на контрольный опыт, г;

$m_2$  — масса навески пробы, соответствующая аликвоте анализируемого раствора;

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

7.2. Допускаемые расхождения параллельных определений не должны превышать указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля фосфора, %	Допускаемое расхождение, %
Св. 0,002 до 0,004	0,001
> 0,004 > 0,01	0,002
> 0,01 > 0,02	0,003
> 0,02 > 0,04	0,004
> 0,04 > 0,06	0,005
> 0,06 > 0,10	0,006

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

## 1. РАЗРАБОТАН Министерством металлургии СССР

## РАЗРАБОТЧИКИ

Н. И. Стенина (руководитель темы), Н. В. Пенкина

## 2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 29.12.90 № 3675

Приложение «Хромовые руды. Фотометрический метод определения фосфора по восстановленному фосфориомолибденовому комплексу» настоящего стандарта подготовлено на основе международного стандарта ИСО 6127—81

## 3. ВЗАМЕН ГОСТ 15848.14—85

## 4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта, приложения
ГОСТ 83—79	2.2; 3.2
ГОСТ 3118—77	2.2; 3.2
ГОСТ 3760—79	2.2; 3.2
ГОСТ 3765—78	2.2; 3.2
ГОСТ 4217—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4198—75	2.2; 3.2
ГОСТ 4199—76	2.2; 3.2
ГОСТ 4461—77	2.2; 3.2
ГОСТ 5456—79	2.2
ГОСТ 6563—75	2.2; 3.2
ГОСТ 10484—78	2.2; 3.2
ГОСТ 10929—76	2.2; 3.2
ГОСТ 11125—84	2.2; 3.2
ГОСТ 14261—77	2.2; 3.2
ГОСТ 15848.0—90	1; приложение
ГОСТ 18300—87	2.2; 3.2
ГОСТ 19275—75	2.2; 3.2
ИСО 6629—81	Приложение