

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химические методы
Методика № 197 - X

Ф О С Ф О Р

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И
РУДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВИДЕ
ВОССТАНОВЛЕННОГО ФОСФОРО-
МОЛИБДЕНОВОГО КОМПЛЕКСА

Отраслевая методика III категории точности

ФГУП «УРАНГЕО»

Москва, 2006



МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химические методы
Методика № 197 – X

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВИДЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО
ФОСФОРО-МОЛИБДЕНОВОГО КОМПЛЕКСА

(редакция 2006 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2006

№ 197-Х ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВИДЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ФОСФОРО-МОЛИБДЕНОВОГО КОМПЛЕКСА

РАЗРАБОТАНА: ПГО «Уралгеология»

РАССМОТРЕНА И РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ: Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) при ФГУП «ВИМС» (протокол № 35 от 27.03.1980 г.)

ДОПОЛНЕНА И АКТУАЛИЗИРОВАНА: ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ФГУП «ВИМС»), 2006 г. (протокол № 92 от 13.04.2006 г.)

УТВЕРЖДЕНА: Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья (ФНМЦ МПР)

Руководитель ФНМЦ МПР А.А.Рогожин

Методика переработана в соответствии с ГОСТ 8.563-96 и ОСТ 41-08-205-04.

Право тиражирования и распространения принадлежит Федеральному научно-методическому центру лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВИДЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ФОСФОРО-МОЛИБДЕНОВОГО КОМПЛЕКСА

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения массовой доли фосфора при содержании от 0,004 % до 20 % в силикатных и карбонатных горных породах, глинах, бокситах, титаномагнетитах, хромитах, марганцевых, полиметаллических и железных рудах, фосфоритах, апатитовых рудах, в материалах, содержащих значительное количество органического вещества (почвы, «агроруды»), отходах минерального происхождения (кроме металлов).

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Фосфат-ион, взаимодействуя в кислой среде (HCl или H_2SO_4) с молибдат-ионами в присутствии восстановителя, образует фосфомолибденовый комплекс синего цвета, максимумы поглощения которого находятся при 650 и 820 нм. Интенсивность окраски этого соединения зависит от кислотности раствора, от применяемого восстановителя, концентрации молибдат-иона и присутствия посторонних сопутствующих ионов [1, 2, 3, 6, 8, 9].

В качестве восстановителей применяются различные реагенты: сульфат железа II, хлорид олова II, сульфат гидразина, гидрохинон, метол, аскорбиновая кислота и др. [3, 5, 8].

В методике определения фосфора, разработанной Л.М. Овчинниковой, используется смешанный реагент, в который входит аскорбиновая кислота в качестве восстановителя, молибдат аммония и соляная кислота [4, 5].

Кислотность анализируемого раствора должна составлять 0,8 М по соляной кислоте. Колебание кислотности в пределах 0,76-0,85 М не влияет на результаты определения фосфора. При концентрации кислоты выше 1 М резко ослабевает окраска; при понижении до 0,6 М и менее возрастает оптический фон, обусловленный образованием «простой» (не связанной с фосфором) молибденовой сини. Окраска развивается в течение 12-16 часов и сохраняет устойчивость на протяжении суток и более.

Условный молярный коэффициент поглощения восстановленной формы фосфомолибденового комплекса при 650-680 нм равен $11 \cdot 10^3$, при 810-820 нм – $27 \cdot 10^3$. При измерении на спектрофотометре или фотоколориметре с узкополосными светофильтрами оптическая плотность (А) раствора, содержащего 1 мкг фосфора в 50 см^3 , составляет 0,080 ($\lambda = 820 \text{ нм}$, толщина поглощающего слоя $l = 5 \text{ см}$). Определяемый минимум элемента в отсутствие помех

варьируется, в зависимости от условий измерения, от 0,2 мкг в 50 см³ ($\lambda = 810-820$ нм $\ell = 10$ см, $A=0,032$) до 1 мкг в том же объеме ($\lambda = 650-680$ нм, $\ell = 5$ см, $A = 0,03$). Зависимость оптической плотности от концентрации фосфора в пределах 0-300 мкг в 50 см³ раствора прямолинейна (спектрофотометр, $\lambda = 665$ нм) или близка к прямолинейной (фотоколориметр, $\lambda = 650-680$ нм). Оптическую плотность растворов измеряют в одной и той же кювете относительно воздуха, что улучшает воспроизводимость определения. В настоящей инструкции величина эффективной навески (массы пробы, содержащейся в фотометрируемом объеме) ограничена 25 мг (при анализе карбонатов 50 мг).

В таблице 1 приведены погрешности, выраженные в эквиваленте содержания фосфора, вносимые собственной окраской ионов некоторых элементов, входящих в состав обычных компонентов минерального сырья.

Таблица 1

Мешающее влияние элементов, образующих окрашенные ионы (измерение на фотоколориметре)

Элемент	Степень окисления		Масса в объеме 50 см ³ , мг	Содержание в пробе при эффективной навеске 25 мг, %	Погрешность определения (мкг фосфора)* при измерении при следующих значениях λ	
	в исходном растворе	в окрашенном растворе			$\lambda = 650-680$ нм	$\lambda = 810-820$ нм
Fe	3 или 2	2 или 3**	15	60	+ 0,2 – 0,3	+ 0,5 – 0,6
Cu	2	1	5	20	+ 0,8	+ 0,8
Ni	2	2	5	20	+ 0,8	+ 0,1
Cr	6 или 3	3	5***	20	+ 0,8	+ 0,1

Примечание:

1. Во всех случаях величина погрешности пропорциональна концентрации окрашенного иона.

2. Восстановленное аскорбиновой кислотой железо через некоторое время частично окисляется; при низких содержаниях фосфора раствор приобретает желтую или желто-зеленую окраску.

3. В пересчете на оксид хрома III.

Гетерокомплексы, подобные фосфоромолибденовому, образуют кремний, мышьяк V и германий [1, 6]. Аскорбиновая кислота при введении ее в раствор одновременно с молибдат-ионами блокирует

образование гетерокомплексов кремния и германия. При раздельном добавлении реагентов в последовательности молибдат – аскорбиновая кислота образуются интенсивно окрашенные кремнемолибденовая синь и германиевомолибденовая синь.

Присутствие в 50 см³ раствора 25 мг кремнекислоты (100% в пробе) и 0,1 мг германия (0,4% в пробе) не влияет на результаты определения фосфора (влияние больших концентраций германия не проверялось). Присутствие 6 мкг мышьяка V (0,025% в пробе) вызывает появление такой же окраски, как 1 мкг фосфора (0,004% в пробе). Среднее содержание мышьяка в литосфере (~0,00017%) более чем в 500 раз ниже содержания фосфора. В отдельных видах пород это соотношение составляет от 700 до 120. Поэтому при анализе большей части природных материалов (силикатные горные породы, глины, карбонаты, бокситы, титаномагнетиты, марганцевые руды, хромиты, железные руды) мешающим влиянием мышьяка можно пренебречь [5]. Исключение составляют сульфидные руды, некоторые окисленные руды цветных металлов и в редких случаях железные руды. При анализе этих материалов (железных руд в том случае, когда отсутствуют данные о соотношении в них фосфора и мышьяка) восстанавливают мышьяк V до мышьяка III кипячением солянокислых растворов (6 М), в которые добавляют гидразин и бромистый калий [6]. Мышьяк III не мешает определению фосфора.

Отмеченные в литературе изменения свойств (в том числе молярного коэффициента светопоглощения) фосфоромолибденового комплекса, вызываемые внедрением в его состав третьего компонента (например, ванадия V [1, 3]) в рекомендуемых настоящей инструкцией условиях незначимы. Таким образом, цветная реакция практически избирательна по отношению ко всем сопутствующим компонентам за исключением мышьяка V, который при необходимости предварительно восстанавливают. При анализе проб с большим содержанием компонентов, склонных к гидролизу в кислых растворах (цирконий, ниобий и др.), а также хромитов уменьшают эффективную навеску до 5 мг; при анализе сульфидных руд – до 10 мг.

Подготовка пробы к определению фосфора заключается в разложении ее (при анализе проб с повышенным содержанием мышьяка в подготовке к определению включают его восстановление) и нормировании кислотности раствора. В зависимости от состава анализируемого материала пробу разлагают одним из следующих способов: сплавляют с едким натром, со смесью соды и буры или применяют кислотное разложение. Кроме того, в инструкции дано определение легкорастворимого фосфора (раздел V). Если материал пробы содержит значительные количества органических веществ

(например, почвы, туфы, «агроруды» и др.), навеску обжигают в муфеле в течение 30-40 мин при 450-500°C, но не выше во избежание потери фосфора.

Методика рекомендуется для определения массовой доли фосфора в материалах разнообразного состава при его содержании от 0,004 до 20 % (0,005 – 40 % оксида фосфора).

С каждой партией проб выполняют не менее двух контрольных опытов. В партию включают 2-3 навески близких по составу стандартных образцов.

2. ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика количественного химического анализа обеспечивает с вероятностью $P = 0,95$ получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 2.

Указанные в таблице 2 погрешности соответствуют требованиям к точности, принятым в МПР России [7].

Таблица 2

Диапазон измерений, значения характеристики погрешности измерений при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой доли фосфора, %		Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), $\pm \Delta$, массовая доля, %		
P ₂ O ₅	P	силикатные горные породы	железные руды	фосфориты, апатитовая руда
30 – 39,99	12,91 – 17,20	–	–	0,02 С
20 – 29,99	8,61 – 12,90	–	–	0,03 С
10 – 19,99	4,31 – 8,60	–	–	0,05 С
5 – 9,99	2,21 – 4,30	–	–	0,06 С
2 – 4,99	0,87 – 2,20	0,06 С	–	–
1 – 1,99	0,44 – 0,86	0,08 С	0,04 С	–
0,5 – 0,99	0,23 – 0,43	0,12 С	0,06 С	–
0,2 – 0,499	0,087 – 0,22	0,16 С	0,10 С	–
0,1 – 0,199	0,044 – 0,086	0,18 С	0,15 С	–
0,05 – 0,099	0,023 – 0,043	0,24 С	0,20 С	–
0,02 – 0,049	0,087 – 0,022	0,31 С	0,26 С	–
0,01 – 0,019	0,0044 – 0,0086	0,41 С	0,40 С	–
0,005 – 0,0099	0,0023 – 0,0043	0,47 С	0,45 С	–

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений.

- Весы аналитические лабораторные, 2 кл. точности, ГОСТ 24104.
- Весы технические лабораторные, 4 кл. точности, ГОСТ 24104.
- Спектрофотометр или фотоколориметр любой марки, предназначенный для измерений в области 650-850 нм.
- Колбы мерные 1-50 (250, 1000)-2, ГОСТ 1770.
- Пипетки мерные 5-2-1 (2), ГОСТ 20292.
- Пипетки мерные 6-2-5 (10), ГОСТ 20292.
- Пипетки мерные 2-2-5 (10, 15, 20, 25), ГОСТ 20292.
- Цилиндры мерные 1-5 (25, 50, 100, 250, 500, 1000), ГОСТ 1770.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.

- Печь муфельная СНОЛ 1,6-2,5 I/П ИЗ с температурой нагрева не ниже 1 000°C, или аналогичная.
- Сушильный шкаф любой марки.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14419.
- Водяная баня, ТУ 46-22-602 или аналогичная.
- Песчаная баня.
- Эксикатор, ГОСТ 25336.
- Тигли платиновые 100-7, ГОСТ 6563.
- Тигли никелевые.
- Ступка фарфоровая, ГОСТ 9147 или агатовая.
- Капельница, ГОСТ 25336.
- Стаканы В-1-150 (250, 300), ТХС, ГОСТ 25336.
- Стеклянные банки с притертой крышкой.
- Стаканы полистиленовые, емкостью 250 см³.
- Полистиленовые банки с крышкой.
- Воронки В 36-80 ХС, ГОСТ 25336.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 3.1, 3.2.

3.3. Стандартные образцы состава

- Стандартные образцы состава (ГСО) или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием фосфора от 0,004 до 20 %, установленным с погрешностью аттестации, незначимой по сравнению с погрешностью методики (таблица 2). ГСО и АС должны быть близкими по составу и содержанию фосфора к анализируемым пробам.

3.4. Реактивы и материалы

- Азотная кислота, хч, ГОСТ 4461.
- Соляная кислота, осч или хч, ГОСТ 3118.
- Серная кислота, чда, ГОСТ 4204.
- Фтористоводородная кислота, 40 %-ная, осч или хч, ГОСТ 10484.
- Аскорбиновая кислота, ГОСТ 5817.
- Аммоний молибденовокислый, ГОСТ 3765.
- Калия гидроксид, осч, ОСТ 6-01-301.
- Калий бромистый, хч или чда, ГОСТ 4160.
- Калий фосфорнокислый однозамещенный, $\text{KН}_2\text{PО}_4$, хч или чда, ГОСТ 4198.
- Натрий тетраборнокислый (бура), хч или чда, ГОСТ 4199.
- Натрия гидроксид, хч или чда, ГОСТ 4328.
- Натрий углекислый безводный, хч или чда, сухой, тонкоисстертый, ГОСТ 83.
- Гидразин солянокислый, хч или чда, ГОСТ 22159.
- Водорода пероксид, чда, ГОСТ 10929.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6907.
- Фильтры обеззоленные «белая лента» диаметром 9 см, ТУ 6-09-1678.
- Фильтровальная бумага.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже чда.

4. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях в соответствии с ГОСТ 15150.

- Температура окружающего воздуха (20 ± 5)°С.
- Относительная влажность (80 ± 5)%.
- Атмосферное давление (84 - 106) кПа.
- Частота переменного тока (50 ± 1)Гц.
- Напряжение в сети (220 ± 10) В.

5. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб горных пород, руд осуществляют по действующим у заказчика нормативным документам.

Отбор проб отходов минерального происхождения производят в соответствии с ПНДФ 12.4.2.1-99 [12].

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа,
- место, время отбора,
- номер пробы,
- должность, фамилия отбирающего пробы сотрудника, дата.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85 [10].

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

6.1. Подготовка приборов к работе

Аналитические и технические лабораторные весы должны быть поверены.

Подготовку фотометрических приборов (спектрофотометра и фотоколориметра) к работе и оптимизацию измерений производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации приборов. Приборы должны быть поверены.

6.2. Приготовление вспомогательных растворов и реактивов.

6.2.1. Соляная кислота с молярной концентрацией 6 моль/дм³. 500 см³ соляной кислоты переносят с мерную колбу на 1 дм³, прибавляют дистиллированную воду до метки, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.2. Соляная кислота с молярной концентрацией 3 моль/дм³. 250 см³ соляной кислоты переносят с мерную колбу на 1 дм³, прибавляют дистиллированную воду до метки, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.3. Соляная кислота с молярной концентрацией 0,6 моль/дм³. 50 см³ соляной кислоты переносят с мерную колбу на 1 дм³, прибавляют дистиллированную воду до метки, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.4. Соляная кислота с молярной концентрацией 0,5 моль/дм³. 42 см³ соляной кислоты переносят с мерную колбу на 1 дм³, прибавляют дистиллированную воду до метки, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.5. Аскорбиновая кислота, 5 %-ный свежеприготовленный раствор. 5 г аскорбиновой кислоты растворяют в 95 см³ дистиллированной воды.

6.2.6. Аммоний молибденовокислый, 1,2 %-ный раствор. 12 г соли растворяют в 400-500 дм³ кипящей дистиллированной воды. Остывший раствор фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу на 1 дм³, доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают. Для

длительного хранения раствора желательно пользоваться полиэтиленовой посудой. Раствор должен быть прозрачным.

6.2.7. Натрия гидроксид с молярной концентрацией 5 моль/дм³. 200 г гидроксида натрия растворяют в 500-600 см³ дистиллированной воды, охлаждают и переносят в мерную колбу на 1 дм³ (если нужно – фильтруют). Раствор в колбе доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают. Хранят в полиэтиленовой посуде с крышкой. Срок хранения не ограничен. Раствор должен быть прозрачным.

6.2.8. Бура (обезвоженная). 8-10 г буры помещают в фарфоровой чашке в муфельную печь. В течение двух часов поднимают температуру в муфеле до 300-400°С и выдерживают при этой температуре в течение четырех часов. Охлаждают и хранят в склянке с притертой пробкой. Срок хранения не ограничен. Следят, чтобы бура не обводнилась.

6.2.9. Смесь для сплавления соды и буры. Две весовых части безводной соды и одну весовую часть обезвоженной буры тщательно стирают в яшмовой или фарфоровой ступке. Полученную смесь тщательно перемешивают в стеклянной банке с притертой крышкой до однородного состояния. Срок хранения не ограничен.

6.2.10. Фильтробумажная масса. Фильтровальную бумагу или фильтры «белая лента» помещают в стеклянную колбу, заливают дистиллированной водой и тщательно взбивают, до получения почти однородной массы. Срок хранения не ограничен.

6.2.11. Перекристаллизация однозамещенного фосфорнокислого калия. Навеску соли 80-90 г растворяют в кипящей дистиллированной воде (~ 100 см³). После полного растворения соли раствор охлаждают в кристаллизаторе со льдом. Выпавший осадок отфильтровывают через складчатый фильтр из фильтровальной бумаги. Осадок с фильтра переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при температуре 105-110°С. Хранят в эксикаторе над серной кислотой.

6.2.12. Смешанные реагенты. Готовят непосредственно перед применением (после подготовки всех анализируемых растворов) в количестве, достаточном для анализа всей партии проб. Исходные реактивы смешивают в указанной для каждого реагента последовательности, перемешивая раствор после прибавления каждого реагента.

Реагент I: 220 см³ воды, 180 см³ 6 М раствора HCl, 200 см³ 5% -ного раствора аскорбиновой кислоты и 400 см³ 1,2%-ного раствора молибденовокислого аммония. Общий объем 1 дм³ (для анализа 40 проб).

Реагент II 570 см³ воды, 180 см³ 6 М раствора HCl, 150 см³ 5% -ного раствора аскорбиновой кислоты и 300 см³ 1,2%-ного раствора молибденовокислого аммония. Общий объем 1,2 дм³ (для анализа 30 проб).

Реагент III: 1040 см³ воды, 260 см³ 6 М раствора HCl, 200 см³ 5% -ного раствора аскорбиновой кислоты и 400 см³ 1,2%-ного раствора молибденовокислого аммония. Общий объем 1,9 дм³ (для анализа 20 проб).

Количествоготавливаемых реагентов можно увеличить или уменьшить, сохраняя соотношение объемов всех реактивов.

6.3. Приготовление градуировочных растворов фосфора.

6.3.1. Приготовление раствора А. Навеску 1,0935 г однозамещенного фосфорнокислого калия (KН₂РO₄), предварительно перекристаллизованного и выдержанного в течение суток в эксикаторе над серной кислотой, растворяют в дистиллированной воде, переносят раствор в мерную колбу на 250 см³, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. В 1 см³ раствора А содержится 1000 мкг (1 мг) фосфора.

6.3.2. Приготовление раствора Б. В мерную колбу на 250 см³ помещают 5 см³ раствора А и доливают до метки 0,5 М соляной кислотой. В 1 см³ раствора Б содержится 20 мкг фосфора.

6.3.3. Приготовление раствора В. В мерную колбу на 250 см³ помещают 25 см³ раствора Б и доливают до метки 0,5 М соляной кислотой. В 1 см³ раствора В содержится 2 мкг фосфора.

7. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. Определение фосфора (0,004-6,0 %) в силикатных горных породах, бокситах, глинах, марганцевых рудах, железных рудах, окисленных рудах цветных металлов.

В указанных объектах соотношение содержаний мышьяка и фосфора должно быть не более 1:3 (при содержании фосфора до 0,05 %) или не более 1:10 (при содержании фосфора 0,05-1 %). Эти пределы установлены на том основании, что при соотношении 1:3 относительная погрешность определения фосфора, обусловленная присутствием мышьяка V, составит +5%, при соотношении 1:10 – +1,5%. Эти величины малозначимы по сравнению со случайными погрешностями, допускаемыми при определении указанных содержаний фосфора (смотри таблицу 1).

7.1.1. Разложение пробы

Для разложения пробы можно пользоваться двумя способами:

7.1.1.1. Навеску истертой до 200 меш пробы 0,2500 г прокалывают (при больших содержаниях органических веществ) и сплавляют в муфеле в никелевом тигле с 4±0,5 г едкого натра (взвешивают на технических весах) в течение 10-15 мин при 650-700°С. Остывший сплав выщелачивают горячей водой (~ 110 см³): в стакан на 250-300 см³,

добавляют (мерным цилиндром на 50 см³) 38±1 см³ 6 М соляной кислоты. Из этого объема 17 см³ расходуется на нейтрализацию плавня, 21 см³ дает избыточную кислотность (0,5 М) после разбавления до 250 см³. Нагревают на водяной бане до просветления раствора (если при анализе марганцевых руд выпадает осадок диоксида марганца, добавляют 1-2 капли пергидроля). Раствор фильтруют через неплотный фильтр с фильтробумажной массой в мерную колбу на 250 см³. Фильтр промывают два-три раза горячей дистиллированной водой. Оставший раствор доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

7.1.1.2. Навеску истертой до 200 меш пробы 0,2500 г прокаливают (при больших содержаниях органических веществ), помещают в платиновый тигель, добавляют 3±0,3 г смеси соды и буры (взвешивают на технических весах) и сплавляют в муфеле при 900°C до получения жидкого расплава. Сплав выщелачивают кипящей водой в стакан на 250-300 см³, добавляет (мерным цилиндром на 50 см³) 27±1 см³ 6 М соляной кислоты и нагревают на водяной бане до просветления раствора. Оставший раствор переносят в мерную колбу на 250 см³, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

7.1.2. Измерение оптической плотности и построение градуировочного графика

Аликвотную часть раствора, полученного при разложении пробы одним из двух описанных способов, 25, 10 или 5 см³ (в зависимости от предполагаемого содержания фосфора) помещают в мерную колбу на 50 см³ (эффективная навеска соответственно 25, 10 или 5 мг). Если взята аликвотная часть меньше 25 см³, доливают до этого объема 0,5 М соляной кислотой. Доливают до метки смешанным реагентом I, перемешивают и оставляют до следующего дня.

Измерять оптическую плотность подготовленного раствора можно двумя способами. Первый способ применяют для определения фосфора в основной массе геологических проб при его содержании от 0,02 до 6 %; второй способ применяют для надежного определения низких (0,004-0,02 %) содержаний фосфора, а также при малых эффективных навесках.

При сплавлении проб в никелевых тиглях (первый способ разложения) некоторое количество никеля переходит в раствор (1-3 мг в фотометрируемом растворе). Вызываемые этим помехи при измерении оптической плотности вторым способом значительно меньше, чем при измерении первым способом: в первом способе составляющая оптической плотности контрольных растворов, обусловленная окраской никеля, эквивалентна в среднем 0,3 мкг фосфора, а в способе вторым – менее 0,05 мкг. Это различие особенно существенно, если заражение измеряемых растворов фосфором, содержащимся в реактивах, невелико.

Применение второго способа целесообразно, если средняя «чистая» оптическая плотности контрольных растворов, найденная по разности результатов измерений контрольного раствора и дистиллированной воды при толщине слоя 5 см, не превышает 0,04, а разность результатов измерений двух контрольных растворов – 0,010-0,015. В этом случае определяемый минимум можно принять равным 0,5 мкг (при толщине слоя 10 см – 0,25 мкг).

В первом способе светопоглощение растворов измеряют в области 650-680 нм, во втором – в области 810-820 нм.

В обоих способах используют графики, построенные в координатах: содержание фосфора в 50 см³ раствора, мкг – оптическая плотность.

Первый способ.

Измерение оптической плотности.

Для измерения оптической плотности используют спектрофотометр или фотоколориметр любой марки; светофильтры с максимумом пропускания в области 650-680 нм (на спектрофотометре 665 нм); кюветы длиной 5 см, 2 см, 0,5 см. Все измерения при постоянной толщине слоя выполняют в одной кювете по отношению к воздуху. Сначала измеряют поглощение кюветы, наполненной водой (для контроля степени загрязнения реактивов фосфором), затем контрольные растворы, далее анализируемые растворы. При содержании фосфора в фотометрируемом растворе до 30 мкг оптическую плотность измеряют при толщине слоя 5 см, от 25 до 75 мкг – 2 см, от 50 до 150 мкг – 1 см, от 120 до 300 мкг – 0,5 см.

Построение градуировочного графика.

В мерные колбы на 50 см³ помещают I; 2; 5; 10; 15; 20; 25 см³ стандартного раствора В (2 мкг фосфора в 1 мл) и I; 2; 3; 4; 5; 7; 9; 11; 13; 15 см³ раствора Б (20 мкг в 1 см³). Одновременно готовят два нулевых (не содержащих фосфора) раствора. Во все колбы добавляют 0,5 М раствор соляной кислоты до объема 25 см³, доливают до метки смешанным реагентом I, перемешивают и оставляют до следующего дня. Приготовленные растворы содержат 0; 2; 4; 10; 20; 30; 40; 50 и 20; 40; 60; 80; 100; 140; 180; 220; 260; 300 мкг фосфора. Измеряют оптическую плотность растворов так же, как анализируемых растворов, и строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание фосфора в растворах шкалы, по оси ординат – величину оптической плотности этих растворов за вычетом оптической плотности нулевого раствора.

Второй способ.

Измерение оптической плотности.

Оптическую плотность измеряют так же, как в первом способе, но в области 810-820 нм при толщине слоя 5 см (при измерении на фотоколориметре растворы, содержащие до 6 мкг фосфора, измеряют при

толщине слоя 10 см). При равных содержаниях фосфора и при одинаковой толщине слоя величины оптической плотности при измерении по второму способу получаются в 2,5 раза больше, чем при измерении по первому способу. Применение кювет длиной 10 см (фотоколориметр) увеличивает это различие еще в два раза (при содержании фосфора 1 мкг в 50 см³ оптическая плотность составляет 0,15). Однако оно далеко не всегда понижает реально определяемый минимум элемента, так как пропорционально возрастают помехи, обусловленные извлечением фосфора из реактивов.

Построение градуировочного графика.

В мерные колбы на 50 см³ помещают 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4; 5 см³ стандартного раствора В (2 мкг фосфора в 1 см³), добавляют 0,5 М раствор соляной кислоты до объема 25 см³, доливают до метки смешанным реагентом I, перемешивают и оставляют до следующего дня. Приготовленные растворы содержат 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10 мкг фосфора. Измеряют оптическую плотность растворов и строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание фосфора в растворах шкалы, по оси ординат – величину оптической плотности этих растворов за вычетом оптической плотности нулевого раствора.

7.1.3. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются градуировочные растворы (не менее трех растворов, отвечающих по концентрации фосфора приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого раствора градуировки следующего условия:

$$|C - C_0| \leq 0,33 \Delta,$$

где:

- C – результат контрольного измерения массовой концентрации фосфора в растворе для градуировки;
- C₀ – аттестованное значение массовой концентрации фосфора в растворе для градуировки;
- Δ – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации фосфора в растворе для градуировки (C₀). Значения Δ приведены в табл. 2.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное его измерение с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика не стабильна, выясняют причины ее нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новую шкалу градуировочных серий.

7.1.4. Вычисление результатов анализа

По результатам измерения абсорбции растворов (за вычетом оптической плотности раствора «контрольного» опыта при той же толщине слоя), используя градуировочный график, находят содержание фосфора в измеряемом растворе (50 см³).

Содержание фосфора в пробе (C, %) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{m \cdot 100}{H_{эф} \cdot 1000} \%,$$

где:

- H_{эф} – эффективная навеска (указана для каждого способа анализа), мг;
- m – содержание фосфора в измеряемом растворе (в аликвотной части анализируемого раствора), найденное по графику, мкг.

7.2. Определение фосфора в хромитах; в рудах с повышенным содержанием титана (> 20-25 %), циркония, ниобия и тантала (> 0,5-1 %), а также в ходе анализа [11] (0,02-6 % фосфора).

7.2.1. Разложение пробы

Навеску 0,1000 г истертой до 200 меш пробы прокалывают (при больших содержаниях органических веществ) и сплавляют в муфеле в платиновом тигле с 3±0,3 г смеси соды и буры (взвешивают на технических весах) и 5-10 мг азотнокислого калия при 900°C до получения жидкого сплава. Остывший сплав выщелачивают водой в стеклянном или, если в этом же растворе определяют кремнекислоту, полиэтиленовом стакане. В полученный раствор добавляют при энергичном перемешивании 100 см³ 3 М раствора соляной кислоты (мерным цилиндром на 100 см³) и перемешивают до полного растворения

осадка. Раствор переносят в мерную колбу на 500 см³, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Примечание:

Если фосфор определяют в ходе общего анализа, то, во избежание полимеризации кремнекислоты, соляную кислоту добавляют не более чем в два раствора одновременно.

7.2.2. Измерение оптической плотности и построение градуировочного графика.

Аликвотную часть полученного при разложении пробы раствора 5 см³ помещают в мерную колбу на 50 см³ (эффективная навеска 5 мг) и далее подготавливают раствор, измеряют оптическую плотность, строят градуировочный график и рассчитывают результат анализа так же, как в первом способе раздела 7.1.

Стабильность градуировочной характеристики проверяют по п. 7.1.3.

7.3. Определение фосфора в фосфоритах, апатитовой руде, концентратах сырья, содержащего фосфор (4,5 – 40 % P₂O₅).

7.3.1. Разложение пробы

Навеску пробы 0,1000 г сплавляют со смесью соды и буры, выщелачивают, добавляют соляную кислоту как в разделе 7.2. и переносят раствор в мерную колбу на 500 см³.

7.3.2. Измерение оптической плотности и построение градуировочного графика.

Аликвотную часть раствора 5 см³ (эффективная навеска 1,0 мг) помещают в мерную колбу на 100 см³, доливают до метки смешанным реагентом III, перемешивают и оставляют до следующего дня. При определении больших содержаний фосфора применяют мерные колбы со штампами ГОСТ или ОТК или колбы с погрешностью калибровки не более +0,2 см³.

При определении больших содержаний фосфора применение постоянных градуировочных графиков не гарантирует получения требуемой точности результатов, так как погрешности, вносимые неконтролируемыми изменениями в состоянии фотоколориметра, соизмеримы с предельно допустимыми [7] случайными погрешностями результатов анализа. Поэтому одновременно с анализом партии проб готовят растворы для построения градуировочного графика. В мерные колбы на 500 см³ помещают 0; 0,0192 г; 0,0384 г; 0,0576 г и 0,0767 г однозамещенного фосфорнокислого калия. Навеску берут в сухой взвешенный тигель, всыпают через воронку в мерную колбу и тщательно обмывают тигель и воронку водой. Далее добавляют 3±0,1 г смеси натрия

углекислого и натрия борнокислого, 100 см³ 3 М раствора соляной кислоты и доливают до метки дистиллированной водой. При этом используют те же реактивы, что при анализе проб; пользуются той же пипеткой, которой берут аликвотные части анализируемых растворов.

В мерные колбы на 100 см³ помещают аликвотные части полученных растворов 5 см³ и доливают до метки смешанным реагентом III. Концентрация фосфора в этих растворах рассчитана таким образом, чтобы она соответствовала 0; 20; 30; 40 % P₂O₅ в анализируемых пробах.

Оптическую плотность измеряют в области 650-680 нм при толщине слоя 2 см (при содержании в пробах до 30 % P₂O₅) или 1 см (при содержании до 40 % P₂O₅) по отношению к воздуху. При измерении анализируемых растворов и растворов шкалы используют одну и ту же кювету. Сначала измеряют растворы шкалы, затем анализируемые растворы и снова растворы шкалы. Каждое измерение повторяют два-три раза. По усредненным результатам измерения растворов шкалы строят график, откладывая по оси абсцисс содержание P₂O₅ в них (от 10 до 40 %), по оси ординат – величину оптической плотности. Масштаб графика: 1 см – 11 % (массовая доля) P₂O₅; 1 см – A=0,02 или 0,05. Стабильность градуировочной характеристики проверяют по п. 7.1.3.

7.3.3. Вычисление результатов анализа

По результатам измерения оптической плотности находят по графику содержание P₂O₅ в измеряемом растворе (50 или 100 см³). Вычитать величину оптической плотности раствора «контрольного» опыта и нулевого раствора шкалы не нужно, так как при соблюдении изложенных выше условий они должны быть одинаковыми.

Содержание P₂O₅ в пробе (C,%) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{m \cdot 100}{H_{эф} \cdot 1000} \%$$

где:

$H_{эф}$ – эффективная навеска, мг;

m – содержание P₂O₅ в измеряемом растворе (в аликвотной части анализируемого раствора), найденное по графику, мкг.

7.4. Определение фосфора в сульфидных и окисленных рудах цветных металлов (0,01 – 3,0 %), железных рудах (0,004 – 1,2 %) с повышенным содержанием мышьяка (содержание мышьяка соизмеримо с содержанием фосфора или превышает его).

7.4.1. Разложение пробы.

Для разложения пробы можно пользоваться двумя способами:

1. Навеску пробы 0,2500 г разлагают первым способом раздела 7 (сплавлением с едким натром). Сплав выщелачивают в тигле и переносят в стакан на 150 см³ горячей водой (общий объем осадка и воды должен быть не более 50 см³ – метка на стенке стакана). Добавляют 58±2 см³ соляной кислоты мензуркой, 1 г сухого солянокислого гидразина и 0,5 г бромистого калия. Из используемого объема соляной кислоты 8 см³ компенсируют расход кислоты на нейтрализацию едкого натра. Полученная в растворе концентрация кислоты 6 М сохраняется при последующем упаривании раствора. Раствор упаривают на плитке при слабом кипении до объема 21-22 см³ (метка на стенке стакана); если раствор упарится до меньшего объема, доливают до метки 6 М раствором соляной кислоты.

При анализе железных руд лучше упарить раствор до 15-20 см³, перелить в мерный цилиндр на 25 см³, добавить 6 М раствор соляной кислоты до 22±1 см³, перенести обратно в стакан, разбавить водой и т.д.

Далее приливают 60-80 см³ воды, нагревают на водяной бане до просветления раствора и далее продолжают как в первом способе разложения в разделе 7.

2. Навеску пробы 0,2500 г помещают в стеклянный стакан на 150 см³ или в чашку из стеклоглелера. Добавляют 20 см³ азотной кислоты, а при анализе высококремнистых руд приливают 4-6 капель (при разложении в стакане) или 2-3 см³ (при разложении в чашке из стеклоглелера) фтористоводородной кислоты и медленно упаривают на слабо нагретой песчаной бане до 4-6 см³. Переносят на водяную баню, добавляют 5 см³ соляной кислоты и упаривают досуха. Добавление 5 см³ соляной кислоты и упаривание повторяют еще два раза.

Примечание:

Опыт показывает, что при одновременном упаривании досуха растворов нескольких десятков проб на песчаной бане возможно перегревание сухих остатков, при котором образуются труднорастворимые соединения фосфора, вследствие чего результаты определения занижаются.

В стакан приливают около 80 см³ 6 М раствора соляной кислоты. Если сухой остаток находится в чашке из стеклоглелера, его переносят в стакан на 150 см³ 6 М раствором соляной кислоты (80 см³).

Добавляют 1 г сухого солянокислого гидразина, 0,5 г бромистого калия и далее как в первом способе разложения.

7.4.2. Измерение оптической плотности и построение градуировочного графика.

При анализе железных руд с повышенным содержанием мышьяка аликвотную часть анализируемого раствора 25, 10 или 5 см³ помещают в мерную колбу на 50 см³ (эффективная навеска 25, 10 или 5 мг). Если взята аликвотная часть меньше 25 см³, доливают до этого объема 0,5 М раствором соляной кислоты. Доливают до метки смешанным реагентом I, перемешивают и оставляют до следующего дня. Измеряют оптическую плотность и строят градуировочный график как в разделе 7.

При анализе сульфидных и окисленных руд цветных металлов с повышенным содержанием мышьяка аликвотную часть анализируемого раствора 10 см³ помещают в мерную колбу на 50 см³ (эффективная навеска 10 мг), доливают до метки смешанным реагентом II, перемешивают и оставляют до следующего дня. Измеряют оптическую плотность и строят градуировочный график как в первом способе раздела 7.

7.5. Определение фосфора в карбонатах и «агрорудах» (определяется только фосфор, растворимый в 0,6 М растворе HCl).

Навеску пробы 0,5000 г помещают в стакан на 300 см³, приливают 100±2 см³ 0,6 М раствора соляной кислоты и кипятят на плитке в течение 20±2 мин под часовым стеклом. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 250 см³, обмывая стакан дистиллированной водой. Приливают 11±1 см³ 6 М раствора соляной кислоты, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Если необходимо, часть раствора фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан. Аликвотную часть раствора 25 см³ помещают в мерную колбу на 50 см³ (эффективная навеска 50 мг), доливают до метки смешанным реагентом I и продолжают анализ по первому или второму способу раздела 7.

7.6. Определение фосфора в карбонатах по ускоренной методике (методика применяют, если ппп составляет не менее 40 %).

Навеску пробы 0,5000 г сплавляют на электроплитке в никелевом тигле с 5±0,2 г едкого кали (взвешивают на технических весах) до получения прозрачного сплава. Остывший сплав выщелачивают в тигле горячей водой, переносят раствор с осадком через воронку в мерную колбу на 250 см³, в которую предварительно наливают 36±1 см³ (мерным цилиндром на 50 см³) 6 М раствора соляной кислоты, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Аликвотную часть полученного раствора 20 см³ помещают в мерную колбу на 50 см³ (эффективная навеска 40 мг), доливают до метки

смешанным реагентом I и продолжают анализ по первому или второму способу раздела 7.

8. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения заносят в протокол КХА в виде:

$$C \text{ и } \Delta, P = 0,95,$$

где:

C - результат анализа, выраженный массовой долей фосфора, %;

Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой доли фосфора при $P = 0,95$.

Значения Δ приведены в таблице 2. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же порядка, что и значение характеристики погрешности.

9. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ КХА

9.1. Алгоритм проведения оперативного контроля внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности и повторяемости.

Оперативный контроль внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности проводят с использованием рабочих проб путем сопоставления расхождений D_k между двумя результатами анализа (первичного - C_p и повторного - C_k), полученными в разных условиях (время, исполнитель и т.д.) с нормативом (пределом) оперативного контроля D .

Внутрилабораторную прецизионность контрольных измерений признают удовлетворительной, если:

$$D_k = |C_p - C_k| \leq D.$$

и неудовлетворительной, если $D_k > D$.

Значения D приведены в таблице 3. Выбор значения D проводят по значению:

$$\bar{C} = \frac{C_p + C_k}{2}$$

Таблица 3

Значения нормативов (пределов) оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности и повторяемости при доверительной вероятности $P=0,90$

Диапазон измерений массовой доли фосфора, %		Значения нормативов контроля (для двух измерений, $n=2$), массовая доля, %					
P_2O_5	P	Внутрилабораторной прецизионности, D			Повторяемости, d		
		силикатные горные породы	железные руды	фосфориты, апатитовая руда	силикатные горные породы	железные руды	фосфориты, апатитовая руда
30 - 39,99	12,91 - 17,20	-	-	0,024 C	-	-	0,012 C
20 - 29,99	8,61 - 12,90	-	-	0,036 C	-	-	0,018 C
10 - 19,99	4,31 - 8,60	-	-	0,060 C	-	-	0,030 C
5 - 9,99	2,21 - 4,30	-	-	0,071 C	-	-	0,035 C
2 - 4,99	0,87 - 2,20	0,078 C	-	-	0,039 C	-	-
1 - 1,99	0,44 - 0,86	0,095 C	0,047 C	-	0,047 C	0,024 C	-
0,5 - 0,99	0,23 - 0,43	0,14 C	0,071 C	-	0,07 C	0,036 C	-
0,2 - 0,499	0,087 - 0,22	0,19 C	0,12 C	-	0,095 C	0,06 C	-
0,1 - 0,199	0,044 - 0,086	0,21 C	0,18 C	-	0,11 C	0,09 C	-
0,05 - 0,099	0,023 - 0,043	0,29 C	0,24 C	-	0,14 C	0,12 C	-
0,02 - 0,049	0,087 - 0,022	0,37 C	0,31 C	-	0,18 C	0,15 C	-
0,01 - 0,019	0,0044 - 0,0086	0,49 C	0,48 C	-	0,24 C	0,24 C	-
0,005 - 0,0099	0,0023 - 0,0043	0,56 C	0,53 C	-	0,28 C	0,27 C	-

При необходимости исполнитель анализа выполняет контроль повторяемости (сходимости) результатов. Норматив контроля (Н.К.) для двух результатов измерений составляет $\sim 0,5 \cdot D$ и приведен в таблице 3.

Значение стандартного отклонения повторяемости ($\tilde{\sigma}_{\text{в}}$) может быть определено экспериментальным путем, в этом случае $d = 2,33 \cdot \tilde{\sigma}_{\text{в}}$, $P=0,90$.

9.2. Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности (точности) с использованием образцов для контроля.

Образцами для оперативного контроля точности являются стандартные образцы или аттестованные смеси, близкие по составу рабочим пробам.

Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля C и его аттестованным значением C_0 , с нормативом оперативного контроля точности K .

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если

$$K_k \leq K, \text{ где } K_k = |C - C_0|$$

и неудовлетворительной, если $K_k > K$.

Норматив контроля погрешности K вычисляют по формуле:

$$K = 0,84\Delta, \quad P = 0,90, \text{ где:}$$

Δ - значение характеристики погрешности измерений (без учета знака), соответствующее содержанию компонента в образце для контроля. Значение Δ приведены в таблице 2

10. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

При определении фосфора необходимо строго придерживаться методики анализа (правильный выбор массы навески, емкости мерных колб и объема аликвотных частей раствора; учитывать влияние мешающих примесей, условия приготовления составного реагента, способ окрашивания и т.д.). При анализе каждой партии проб необходимо

контролировать стабильность работы аппаратуры, периодически измеряя оптическую плотность нулевых и «контрольных» растворов, а также растворов, используемых для построения градуировочного графика.

Для оперативного контроля правильности результатов анализа с каждой партией проб следует анализировать стандартные образцы состава или аттестованные смеси. Состав ГСО (АС) должен соответствовать составу анализируемого материала.

При превышении норматива оперативного контроля D и/или K , эксперимент повторяют. В случае повторного превышения указанных нормативов выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

На основе результатов оперативного контроля измерений единичных проб можно сделать заключение о наличии ($D_k > D$, $K_k > K$) или отсутствии ($D_k < D$, $K_k < K$) грубого нарушения хода анализа.

11. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

11.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

11.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

11.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

11.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

11.5. Корпуса блоков приборов должны быть заземлены.

11.6. При пользовании кислотами, приготовлении градуировочных растворов, растворов реактивов следует руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитических лабораториях [13].

11.7. Измерительные пипетки должны быть снабжены закрепленными на них резиновыми грушами.

11.8. Закрытые помещения при использовании в них приборов должны быть оснащены вентиляцией.

При необходимости исполнитель анализа выполняет контроль повторяемости (сходимости) результатов. Норматив контроля (Н.К.) для двух результатов измерений составляет $\sim 0,5 \cdot D$ и приведен в таблице 3.

Значение стандартного отклонения повторяемости ($\tilde{\sigma}_{\text{в}}$) может быть определено экспериментальным путем, в этом случае $d = 2,33 \cdot \tilde{\sigma}_{\text{в}}$, $P=0,90$.

9.2. Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности (точности) с использованием образцов для контроля.

Образцами для оперативного контроля точности являются стандартные образцы или аттестованные смеси, близкие по составу рабочим пробам.

Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_K , равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля C и его аттестованным значением C_0 , с нормативом оперативного контроля точности K .

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если

$$K_K \leq K, \text{ где } K_K = |C - C_0|$$

и неудовлетворительной, если $K_K > K$.

Норматив контроля погрешности K вычисляют по формуле:
 $K = 0,84\Delta$, $P = 0,90$, где:

Δ - значение характеристики погрешности измерений (без учета знака), соответствующее содержанию компонента в образце для контроля. Значение Δ приведены в таблице 2

10. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

При определении фосфора необходимо строго придерживаться методики анализа (правильный выбор массы навески, емкости мерных колб и объема аликвотных частей раствора; учитывать влияние мешающих примесей, условия приготовления составного реагента, способ окрашивания и т.д.). При анализе каждой партии проб необходимо

контролировать стабильность работы аппаратуры, периодически измеряя оптическую плотность нулевых и «контрольных» растворов, а также растворов, используемых для построения градуировочного графика.

Для оперативного контроля правильности результатов анализа с каждой партией проб следует анализировать стандартные образцы состава или аттестованные смеси. Состав ГСО (АС) должен соответствовать составу анализируемого материала.

При превышении норматива оперативного контроля D и/или K , эксперимент повторяют. В случае повторного превышения указанных нормативов выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

На основе результатов оперативного контроля измерений единичных проб можно сделать заключение о наличии ($D_K > D$, $K_K > K$) или отсутствии ($D_K < D$, $K_K < K$) грубого нарушения хода анализа.

11. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

11.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

11.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

11.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

11.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

11.5. Корпуса блоков приборов должны быть заземлены.

11.6. При пользовании кислотами, приготовлении градуировочных растворов, растворов реактивов следует руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитических лабораториях [13].

11.7. Измерительные пипетки должны быть снабжены закрепленными на них резиновыми грушами.

11.8. Закрытые помещения при использовании в них приборов должны быть оснащены вентиляцией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия фосфора. М., "Наука", 1974.
2. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М., "Химия", 1974, с.88-92.
3. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М., "Химия", 1968, с.258-266.
4. Блюм И.А., Овчинникова Л.М., Степина Н.И. Повышение воспроизводимости и сокращение трудоемкости массового фотометрического анализа. Зав.лаб. 45, с. 788-794, 1979.
5. Джеффери П. Химические методы анализа горных пород М., «Мир», 1973, с. 341-350.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М., «Мир», 1971, с. 426-429.
7. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. «Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов». М. 2004.
8. Никулина Г.Н. Обзор методов колориметрического определения фосфора по образованию молибденовой сини. М., «Наука», 1965, с.6-7.
9. Окнина В.А. Методы химического анализа фосфатных руд. М., Госхимиздат, 1961, с.32.
10. ОСТ 41-08-249-85. Управление качеством аналитических работ. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР. М., ВИМС, 1985.
11. Ускоренные химические методы определения породообразующих элементов. Инструкция НСАМ 138-Х. М., ВИМС, 1976.
12. ПНДФ 12.4.2.1-99. Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения.
13. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., изд. ВИЭМС, 1976.

ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. Н.М. ФЕДОРОВСКОГО (ФГУП ВИМС)
Аккредитованная метрологическая служба, аттестат рег. № 01.00115-01

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 197

об аттестации методики количественного химического анализа № 197-Х

Методика количественного химического анализа: Определение фосфора в горных породах и рудах фотометрическим методом в виде восстановленного фосфоро-молибденового комплекса.

разработана ПГО «Уралгеология»

дополнена и актуализирована ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского (ФГУП «ВИМС»).

аттестована в соответствии с ГОСТ 8.563-96, с изменениями № 1 и № 2 и ОСТ 41-08-205-04.

Аттестация осуществлена: по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики количественного химического анализа.

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Диапазон измерений, значения показателя точности (погрешности) методики при доверительной вероятности $P=0,95$.

Диапазон измерений массовой доли оксида фосфора (V), %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность измерений), Δ, массовая доля, %		
	силикатные горные породы	железные руды	фосфориты, апатитовая руда
30 – 39,99	–	–	0,02 С
20 – 29,99	–	–	0,03 С
10 – 19,99	–	–	0,05 С
5 – 9,99	–	–	0,06 С
2 – 4,99	0,06 С	–	–
1 – 1,99	0,08 С	0,04 С	–
0,5 – 0,99	0,12 С	0,06 С	–
0,2 – 0,499	0,16 С	0,10 С	–
0,1 – 0,199	0,18 С	0,15 С	–
0,05 – 0,099	0,24 С	0,20 С	–
0,02 – 0,049	0,31 С	0,26 С	–
0,01 – 0,019	0,41 С	0,40 С	–
0,005 – 0,0099	0,47 С	0,45 С	–

2. Значения нормативов (пределов) контроля погрешности результатов измерений.

2.1. Диапазон измерений, значения нормативов (пределов) контроля внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости.

Диапазон измерений массовой доли оксида фосфора (V), %	Значения нормативов (пределов) (для двух результатов измерений n=2), массовая доля, %					
	внутрилабораторного контроля, P=0,90			внешнего контроля, P=0,95		
	силикатные горные породы	железные руды	фосфориты, апатитовая руда	силикатные горные породы	железные руды	фосфориты, апатитовая руда
30 – 39,99	–	–	0,024 C	–	–	0,028 C
20 – 29,99	–	–	0,036 C	–	–	0,042 C
10 – 19,99	–	–	0,06 C	–	–	0,07 C
5 – 9,99	–	–	0,07 C	–	–	0,08 C
2 – 4,99	0,07 C	–	–	0,08 C	–	–
1 – 1,99	0,10 C	0,05 C	–	0,11 C	0,06 C	–
0,5 – 0,99	0,14 C	0,07 C	–	0,17 C	0,09 C	–
0,2 – 0,499	0,19 C	0,12 C	–	0,23 C	0,14 C	–
0,1 – 0,199	0,21 C	0,18 C	–	0,25 C	0,21 C	–
0,05 – 0,099	0,29 C	0,24 C	–	0,34 C	0,28 C	–
0,02 – 0,049	0,37 C	0,31 C	–	0,44 C	0,37 C	–
0,01 – 0,019	0,49 C	0,48 C	–	0,58 C	0,56 C	–
0,005 – 0,0099	0,56 C	0,53 C	–	0,66 C	0,63 C	–

2.2. Диапазон измерений значения нормативов оперативного контроля погрешности (точности) при проведении контроля с использованием образцов для контроля.

Диапазон измерений массовой доли оксида фосфора (V), %	Норматив внутрилабораторного контроля погрешности, K, массовая доля, % (P=0,90)			Норматив внешнего контроля погрешности, K, массовая доля, % (P=0,95)		
	силикатные горные породы	железные руды	фосфориты, апатитовая руда	силикатные горные породы	железные руды	Фосфориты, апатитовая руда
30 – 39,99	–	–	0,017 C	–	–	0,02 C
20 – 29,99	–	–	0,025 C	–	–	0,03 C
10 – 19,99	–	–	0,04 C	–	–	0,05 C
5 – 9,99	–	–	0,05 C	–	–	0,06 C
2 – 4,99	0,05 C	–	–	0,06 C	–	–
1 – 1,99	0,07 C	0,03 C	–	0,08 C	0,04 C	–
0,5 – 0,99	0,10 C	0,05 C	–	0,12 C	0,06 C	–
0,2 – 0,499	0,14 C	0,09 C	–	0,16 C	0,10 C	–
0,1 – 0,199	0,15 C	0,13 C	–	0,18 C	0,15 C	–
0,05 – 0,099	0,20 C	0,17 C	–	0,24 C	0,20 C	–
0,02 – 0,049	0,26 C	0,22 C	–	0,31 C	0,26 C	–
0,01 – 0,019	0,35 C	0,34 C	–	0,41 C	0,40 C	–
0,005 – 0,0099	0,40 C	0,38 C	–	0,47 C	0,45 C	–

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль правильности результатов анализа;

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения анализа приведен в документе на методику анализа.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04. Контроль стабильности и правильности результатов анализа выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 (раздел 7), ОСТ 41-08-265-04.

Дата выдачи свидетельства: « 13 » апреля 2006 г.

Срок действия до: « 13 » апреля 2011 г.

УТВЕРЖДЕНО
Заместитель Генерального
директора ФГУП «ВИМС»

Рогожин А.А.