Департамент образования Вологодской области

БОУ СПО ВО «Череповецкий химико-технологический колледж»

****

*Учебно-методическое пособие*

**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

МДК 03.01 «Технология производства неорганических веществ»

*для студентов по специальности*

*18.02.03 - «Химическая технология неорганических веществ»*

ЧЕРЕПОВЕЦ

2015

Учебно-методическое пособие к выполнению лабораторных работ по теме «Технология производства фосфорной кислоты» профессионального модуля ПМ.03 «Ведение технологических процессов производства неорганических веществ», для студентов БОУ СПО ВО «ЧХТК» специальности 18.02.03 *«*Химическая технология неорганических веществ».

Составитель:

Гаганова Наталья Николаевна – преподаватель БОУ СПО ВО «ЧХТК»

Рецензент:

Аксенчик Константин Васильевич – И.О. заведующего кафедрой «Химических технологий» ГОУ ВПО ЧГУ

|  |  |
| --- | --- |
| Рассмотрено и рекомендовано к использованию на заседании  ЦМК по ППССЗ  Протокол № \_\_  от «\_\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 20\_\_\_ г.  Председатель ЦМК по ППССЗ\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_/Н.Г.Кузнецова/ |  |

СОДЕРЖАНИЕ

[АННОТАЦИЯ 4](#_Toc412494858)

[1 ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА 5](#_Toc412494859)

[2 ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ 7](#_Toc412494860)

[3 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ 14](#_Toc412494861)

[4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ЭФК ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ 15](#_Toc412494862)

[4.1 Сущность метода 15](#_Toc412494863)

[4.2 Аппаратура и посуда 15](#_Toc412494864)

[4.3 Реактивы и растворы 16](#_Toc412494865)

[4.4 Проведение анализа 16](#_Toc412494866)

[4.5 Обработка результатов 18](#_Toc412494867)

[5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ 20](#_Toc412494868)

[5.1 Сущность метода 20](#_Toc412494869)

[5.2 Аппаратура и посуда 20](#_Toc412494870)

[5.3 Реактивы и растворы 21](#_Toc412494871)

[5.4 Проведение анализа 21](#_Toc412494872)

[5.5 Обработка результатов 21](#_Toc412494873)

[6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ НИТРАТОВ 23](#_Toc412494874)

[6.1 Сущность метода 23](#_Toc412494875)

[6.2 Аппаратура и посуда 23](#_Toc412494876)

[6.3 Реактивы и растворы 23](#_Toc412494877)

[6.4 Проведение анализа 23](#_Toc412494878)

[7 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖЕЛЕЗА СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВЫМ МЕТОДОМ 25](#_Toc412494879)

[7.1 Сущность метода 25](#_Toc412494880)

[7.2 Аппаратура и посуда 25](#_Toc412494881)

[7.3 Реактивы и растворы 25](#_Toc412494882)

[7.4 Проведение анализа 25](#_Toc412494883)

[7.5 Обработка результатов 26](#_Toc412494884)

[ЛИТЕРАТУРА 27](#_Toc412494885)

[ПРИЛОЖЕНИЯ 28](#_Toc412494886)

# АННОТАЦИЯ

Методические указания предназначены для студентов 3-го курса очной формы обучения специальности 18.02.03 «Химическая технология неорганических веществ».

Учебно-методическое пособие содержит описание четырех лабораторных работ по теме «Технология производства фосфорной кислоты». В работе сформулирована цель; приведены основные теоретические положения по технологии и свойствам изучаемого продукта, методики анализа основного вещества, важнейших примесей.

При составлении лабораторных работ за основу взяты методы контроля качества продукции, согласно ГОСТ. В качестве методов анализа в работе используются химические методы и физико-химический метод. Предусматривается статистическая обработка результатов.

В результате выполнения лабораторных работ студенты закрепляют теоретические знания лекционного курса, экспериментально осваивают аналитический контроль.

# 1 ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

Цель выполнения лабораторных работ: ознакомление с основами технологии, исследование показателей качества фосфорной кислоты и их экспериментальное определение.

Экспериментальной работе в лаборатории обязательно предшествует домашняя подготовка по методическим указаниям с использованием конспекта лекций и рекомендуемой литературы.

Студент должен:

- при себе иметь халат и сменную обувь;

- приступая к выполнению лабораторной работы, в рабочей тетради кратко записать ход анализа.

Степень готовности студента к экспериментальной работе устанавливается индивидуально в ходе собеседования. Студент не допускается к практической работе в случае, если теоретически не подготовлен.

Работы проводятся побригадно. Бригада выполняет не менее двух параллельных определений в каждом анализе. Все записи по ходу анализа и расчеты делаются в рабочей тетради. В конце занятия студент предоставляет тетрадь на проверку и подпись преподавателю, приводит в порядок рабочее место.

По результатам работы студент оформляет индивидуальный отчет в соответствии с установленными требованиями и своевременно предоставляет его на проверку.

Отчет должен включать в себя следующее:

1. Цель работы.
2. Краткая теория.
3. Экспериментальная часть:

а) краткое описание хода работы;

б) обработка экспериментальных данных (расчеты результатов анализа, статистическая обработка данных, табличное представление результатов и др.).

4) Метрологическая карта (форма метрологической карты приведена в приложении).

5) Выводы.

6) Литература (включается только использованная при подготовке к работе литература).

Статистическая обработка результатов состоит в следующем:

- Расчет среднего арифметического по формуле:

где С1, С2 – массовая доля компонента вещества в первом и втором параллельном определении, %.

- Расчет дисперсии по формуле:

при n=2

- Расчет относительной погрешности определения по формуле, %:

где Стеор. – «теоретическая» массовая доля компонента в веществе, %.

По лабораторному практикуму студент сдает коллоквиум или зачет.

# 2 ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

При гидратации пентаоксида фосфора P2O5 образуются ортофосфорная кислота H3PO4 и конденсированные фосфорные кислоты. Фосфорной кислотой принято называть ортофосфорную кислоту.

Кислота фосфорная представляет собой бесцветную жидкость, не имеющую запаха (или прозрачные бесцветные кристаллы, расплывающиеся на воздухе). Химическая формула − Н3РО4, молекулярная масса 98 г/моль.

Согласно ГОСТ 6552-80 по физико-химическим показателям ортофосфорная кислота должна соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице.

Таблица 1 – Технические требования

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Наименование показателя | Норма | | |
| Химически чистый (х.ч.) ОКП 26 1213 0023 08 | Чистый для анализа (ч.д.а.) ОКП 26 1213 0022 09 | Чистый (ч.) ОКП 26 1213 0021 10 |
| 1.Внешний вид | Препарат считают соответствующим требованиям настоящего стандарта, если при сравнении с дистиллированной водой по оси пробирки он будет прозрачным, бесцветным и не будет содержать взвешенных частиц. | | |
| 2.Массовая доля ортофосфорной кислоты (H3PO4), %, не менее | 87 | 85 | 85 |
| 3.Плотность, г/см3, не менее | 1,71 | 1,69 | 1,69 |
| 4.Массовая доля остатка после прокаливания,%, не более | 0,05 | 0,1 | 0,2 |
| 5.Массовая доля летучих кислот (CH3COOH), %, не более | 0,0004 | 0,001 | 0,0015 |
| 6.Массовая доля нитратов (NO3-),%, не более | 0,0003 | 0,0005 | 0,0005 |
| 7.Массовая доля сульфатов (SO42-) ,%, не более | 0,0005 | 0,002 | 0,003 |
| 8.Массовая доля хлоридов (Cl-),%, не более | 0,0001 | 0,0002 | 0,0003 |
| 9.Массовая доля аммонийных солей (NH4-),%, не более | 0,0005 | 0,002 | 0,002 |
| 10.Массовая доля железа (Fe),%, не более | 0,0005 | 0,001 | 0,002 |
| 11.Массовая доля мышьяка (As),%, не более | 0,00005 | 0,0001 | 0,0002 |
| 12.Массовая доля тяжелых металлов (Pb),%, не более | 0,0005 | 0,0005 | 0,001 |
| 13.Массовая доля веществ, восстанавливающих KMnO4 (H3PO3),%, не более | 0,003 | 0,005 | 0,05 |

Конденсированные полимерные фосфорные кислоты представляют собой полианионные агрегаты. Эти кислоты подразделяются на полифосфорные с общей формулой Hn+2PnO3n+1, имеющие линейное строение, и на циклические метафосфорные с общей формулой (HPO3)n.

К полифосфорным кислотам относятся пирофосфорная (дифосфорная) H4P2O7, триполифосфорная H5P3O10, тетраполифосфорная H6P4O13 и другие, содержащие до 12 атомов фосфора в цепи. К метафосфорным кислотам относятся триметафосфорная H3P3O9, тетраметафосфорная H4P4O12 и др.

Полифосфорная кислота в технике известна и под другими названиями. Кислоту с концентрацией 72,4-76 % P2O5 называют суперфосфорной.

Область применения. Фосфорную кислоту, основное количество которой производят путем кислотной переработки природных фосфатов, расходуют на изготовление фосфорнокислых солей (или смесей солей), являющихся удобрениями – фосфатов кальция, аммония, калия, а также продуктов, потребляемых пищевой, керамической, стекольной, текстильной и другими отраслями промышленности. Фосфатные соли натрия – ди- и тринатрийфосфаты, мета- и полифосфаты – применяют для изготовления моющих средств, для умягчения воды, для борьбы с накипеобразованием, в пищевой промышленности. Фосфаты цинка, смесь фосфатов марганца и железа используют для защиты стальных изделий от коррозии (фосфатирование). Свыше 90 % добываемых фосфорных руд перерабатывают в минеральные удобрения. Основные однокомпонентные фосфорные удобрения – простой и двойной суперфосфаты; их главной составной частью является одноводный монокальцийфосфат.

Сырье. Исходным сырьем для производства соединений фосфора, в том числе фосфорной кислоты, являются природные фосфатные руды – апатиты (магматического происхождения) и фосфориты (осадочного происхождения).

Фосфорную кислоту получают из природных фосфатов двумя основными способами – экстракционным (ЭФК – экстракционная фосфорная кислота) и термическим (ТФК – термическая фосфорная кислота).

Первый способ основан на разложении фосфатов сильными электролитами (чаще всего используют серную кислоту). Полученная таким способом кислота называется экстракционной фосфорной кислотой.

Второй способ основан на высокотемпературном восстановлении фосфора из природных фосфатов с последующим его окислением до P2O5 и гидратацией до H3PO4. Полученная таким способом кислота называется термической фосфорной кислотой.

Химизм и теоретические основы процесса сернокислотного разложения природных фосфатов. Метод получения фосфорной кислоты, основанный на разложении природных фосфатов серной кислотой по реакции:

Ca5F(PO4)3+5H2SO4+nH2O→5CaSO4×nH2O+3H3PO4+HF

и последующим отделением жидкой фазы от сульфатного осадка, называют экстракционным или мокрым.

Одновременно происходит разложение и других минералов, входящих в состав природного фосфата. В результате этого в раствор помимо фосфора частично переходят содержащиеся в сырье железо, алюминий, калий, натрий, фтор и некоторое количество кремнезема (в виде кремнефтористоводородной кислоты). Кремнезем реагирует с HF, образуя SiF4:

SiO2+4HF=SiF4+2H2O

Часть SiF4 удаляется в газообразном виде, другая же превращается в кремнефтористоводородную кислоту:

SiF4+2HF=H2SiF6

Кальцит разлагается по реакции:

CaCO3+H2SO4=CaSO4+CO2+H2O

Отделенный от раствора осадок, содержащий сульфат кальция, кремнефториды и неразложившуюся часть минералов, называется фосфогипсом.

При смешении серной кислоты с апатитовым концентратом или фосфоритом образуется пульпа. В процессе экстракции необходимо получить подвижную суспензию сульфата кальция в фосфорнокислотном растворе, которую возможно перемешивать и транспортировать. Между тем при непосредственном смешении природного фосфата с концентрированной серной кислотой образуется густая суспензия, разделить которую практически невозможно. Для обеспечения ее подвижности массовое соотношение между жидкой и твердой фазами (Ж:Т) поддерживается в пределах от 2:1 до 3,5:1 благодаря рециркуляции так называемой «оборотной» кислоты – смеси части продукционной кислоты с растворами, образующимися при отмывки сульфатного осадка (фосфогипса).

В зависимости от температуры и концентрации фосфорной кислоты, находящейся в равновесии с ней в твердой фазе сульфат кальция существует в трех формах: ангидрида CaSO4, полугидрата CaSO4 × 0,5H2O и дигидрата или гипса CaSO4 × 2H2O.

Основой для выбора технологических параметров процесса разложения фосфатов серной кислотой являются свойства системы CaSO4–H3PO4–H2O, в которой CaSO4 может существовать в трех формах: безводной и двух кристаллогидратов (CaSO4, CaSO4 × 0,5H2O и CaSO4 × 2H2O). В соответствии с этим различают три режима экстракции фосфорной кислоты: ангидридный. полугидратный и дигидратный.

Описание технологического процесса и схемы.

Производство ЭФК-1 (Дигидратный режим). Технологическая схема производства экстракционной фосфорной кислоты предусматривает разложение (экстракцию) апатитового концентрата смесью серной и фосфорной кислот в экстракторе и кристаллизацию – дозревание кристаллов фосфогипса в дозревателе. Проведение дигидратного процесса обеспечивает выделение сульфата кальция в виде дигидрата гипса СаSО4 × 2Н2О и фосфорной кислоты с массовой долей не менее 26 % Р2О5, охлаждение пульпы (снятие тепла реакции) за счет испарения влаги из пульпы под вакуумом в вакуум-испарителе.

Для разделения жидкой и твердой фаз экстракционной пульпы предусмотрен способ вакуум-фильтрации с последующей двукратной промывкой фосфогипса от фосфорной кислоты на карусельном вакуум-фильтре.

Концентрирование фосфорной кислоты до массовой доли от 52,5 % до 54,0 % Р2О5 производится на вакуум-выпарных установках в две ступени. На первой ступени выпаривания, состоящей из двух идентичных линий, фосфорная кислота концентрируется до массовой доли не менее 45 % Р2О5, на второй, состоящей из одной линии – до массовой доли от 52,5 % до 54,0 % Р2О5.

В схеме производства экстракционной фосфорной кислоты предусмотрены следующие системы очистки фторсодержащих газов, выделяющихся в технологическом процессе:

- абсорбция фтора из газов после выпаривания фосфорной кислоты с получением кремнефтористоводородной кислоты H2SiF6 массовой долей от 18 % до 22 %, направляемой на переработку в производство фторида алюминия.

- санитарная очистка газов, состоящая из пяти систем: от экстрактора и дозревателя; от вакуум-испарителя экстракции; от вакуум-фильтров; от оборудования выпарного отделения.

Производство ЭФК-2,3 (Полугидратный режим). Технологическая схема производства экстракционной фосфорной кислоты в полугидратном режиме предусматривает:

1. Подачу сырья в экстрактор, разложение апатитового концентрата смесью серной и фосфорной кислот в экстракторах I-ой технологической системы и II-ой технологической системы с получением экстракционной пульпы – раствора фосфорной кислоты массовой долей не менее 36 %, сульфата кальция в полугидратной форме – CaSO4 × 0,5H2O, с выделением зоны дозревания кристаллов фосфополугидрата сульфата кальция и воздушным охлаждением пульпы.
2. Разделение жидкой и твердой фаз экстракционной пульпы на карусельных вакуум-фильтрах с двукратной промывкой противотоком фосфогипса от фосфорной кислоты и складирование фосфорной кислоты массовой долей не менее 36 %.
3. Концентрирование раствора фосфорной кислоты массовой долей не менее 36 % P2O5 до концентрации не менее 52-54 % P2O5 в вакуум-выпарных установках, складирование готовой продукции и передачу ее потребителям.
4. Очистку (абсорбцию) фторсодержащих газов: от экстракторов, карусельных вакуум-фильтров, вакуум-выпарных установок, баковой аппаратуры цеха с получением кремнефтористоводородной кислоты, передаваемой на станцию нейтрализации.
5. Гидроудаление фосфополугидрата (CaSO4 × 0,5Н2О) в шламонакопитель с предварительным смешением с пульпой гидроудаления фосфогипса дигидратного процесса и репульпацией (разбавлением) фосфополугидрата осветленной водой гидроудаления при соотношении жидкой и твердой фаз пульпы 3-5:1 нейтрализацией остаточной кислотности пульпы известковым молоком до pH=6,0-8,5.

# 3 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислите показатели, по которым контролируется ортофосфорная кислота по ГОСТ 6552-80?
2. Какие кислоты относятся к полифосфорным кислотам; к метафосфорным кислотам?
3. Приведите области применения фосфорной кислоты?
4. Что является сырьем для производства фосфорной кислоты?
5. Назовите два основных способа получения фосфорной кислоты из природных фосфатов?
6. Напишите реакцию разложения природных фосфатов серной кислотой?
7. Основные этапы производства ЭФК-1 в дигидратном режиме?
8. Основные этапы производства ЭФК-2,3 в полугидратном режиме?

# 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ЭФК ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

# 4.1 Сущность метода

Метод измерения – потенциометрический, основан на прямом измерении концентрации фторид-ионов с помощью фторселективного электрода в паре с хлорсеребряным электродом сравнения, после кислотного разложения навески анализируемой пробы при комнатной температуре.

Мешающее влияние:

- повышенная температура способствует улетучиванию SiF4, HF, поэтому разложение навески пробы только при комнатной температуре, нагревание недопустимо;

- при pH < 4, происходит неполная диссоциация молекул HF и неполный гидролиз SiF62- (занижение результатов анализа), а при pH > 9 ионы OH- , обладающие проводимостью аналогично F-, способствуют завышению результатов определения массовой доли фтора. Оптимальное значение pH 6-6,5 создают добавлением в раствор цитратно-буферного раствора (NaCl+уксусная кислота+лимонная кислота+NaOH);

- Ca2+, Mg2+, Fe3+, Al3+ и др., образующие с фтором трудно растворимые соединения. Эти катионы образуют комплексные соединения при взаимодействии с лимонной кислотой и таким образом устраняют их мешающее влияние.

Фтор может присутствовать в основном в виде соединений: HF, H2SiF6, Na2SiF6, CaF2.

# 4.2 Аппаратура и посуда

Весы лабораторные аналитические типа АВ-210(а)-4 или другие.

Лабораторный pH-метр-милливольтметр или иономер с абсолютной погрешностью измерения ЭДС в рабочей области (0-600) мВ не бол.±1 мВ (±0,05 ед.pH)

Электрод фторселективный, с диапазоном измерений pF от 1 до 6 с крутизной характеристики электродной системы при 25 °С (58±2) мВ.

Электрод вспомогательный хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ по ГОСТ 17792.

Электрод стеклянный типа ЭСЛ 63-07 по ТУ 25.02.2234.

Колба мерная, V=250см3 по ГОСТ 1770.

Колба мерная, V=50см3 по ГОСТ 1770.

Пипетка вместимостью 1 (2), 5 (10, 25) см3.

Цилиндр, V=100 см3 по ГОСТ 1770.

Стакан полиэтиленовый вместимостью 50 см3.

Бумажный фильтр обеззоленный «синяя лента» по ТУ 2642-001-43624157.

Мешалка магнитная или механическая.

# 4.3 Реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1 (по объему), раствор молярной концентрации с(HCl)=0,5 моль/дм3.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор молярной концентрации с(NaOH)=2 моль/дм3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор с массовой долей 10%.

Фенолфталеин по ТУ 6-09-5360-87, спиртовой раствор с массовой долей 1 %.

Цитратный буферный раствор с pH 6,0-6,5.

Кислота фосфорная (анализируемый раствор).

# 4.4 Проведение анализа

Градуировку иономера проводят по градуировочным растворам с молярной концентрацией с(NaF)=10-6-10-1 моль/дм3. Растворы готовят перед выполнением анализа путем разбавления растворов по схеме 10-1→10-2→10-3→10-4→10-5→10-6 моль/дм3. В полиэтиленовый стакан вместимостью 50 см3 наливают 30-40 см3 раствора фтористого натрия, погружая в него электроды хлорсеребряный и фторселективный, включают мешалку и через 1-3 мин замеряют ЭДС (мВ). Измерения начинают с раствора, имеющего наименьшую концентрацию фтора. После каждого измерения электроды ополаскивают водой и осушают фильтровальной бумагой.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс отрицательный логарифм концентрации ионов фтора, а на оси ординат – ЭДС раствора в милливольтах. (Графическое изображение зависит от типа фторселективного электрода).

Работая с фторселективным электродом, необходимо следить, чтобы при погружении электрода в раствор на его мембране не образовывались пузырьки воздуха.

Анализу подвергают не менее чем две навески, взятые из одного и того же образца фосфорной кислоты. Ход анализа описан для одной навески.

Навеску ЭФК (упаренная, неупаренная) массой 1,0000-2,0000г взвешивают (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака), помещают в мерную колбу вместимостью 250 см3, добавляют 30 см3 разбавленной соляной кислоты, перемешивают вращательными движениями 2-3 минуты, разбавляют до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и при необходимости фильтруют через фильтр «синяя лента», отбрасывая первую порцию фильтрата.

5 см3 аликвоты помещают в мерную колбу вместимостью 50 см3, прибавляют 10 см3 воды, вносят 2 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют раствором гидроокиси натрия (или раствором аммиака) до появления слабо розовой окраски. Приливают в колбу 25 см3 буферного раствора, доводят до метки водой и перемешивают. Раствор из колбы переливают в стакан и измеряют ЭДС как при градуировке иономера.

Одновременно измеряют ЭДС контрольной пробы, которую готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 50 см3 приливают 10 см3 дистиллированной воды, вносят 2 капли раствора фенолфталеина, добавляют по каплям раствор гидроокиси натрия (или раствор аммиака) до появления слабо розовой окраски, приливают 25 см3 буферного раствора, разбавляют до метки водой и перемешивают.

# 4.5 Обработка результатов

Массовую долю фтора (Х) в % вычисляют по формуле:

(1)

где С – концентрация фтора, найденная по градуировочному графику в анализируемой пробе, моль/дм3;

Cx – концентрация фтора в контрольной пробе, найденная по градуировочному графику, моль/дм3;

19 – атомная масса фтора, г;

m – масса навески анализируемой пробы, г;

V – объем аликвоты раствора анализируемой пробы, см3.

Содержание фтора: в неупаренной ЭФК – (0,9-2,3) %; в упаренной ЭФК – (0,2-0,6) %.

Если абсолютное расхождение между результатами параллельных определений не превышает значения предела повторяемости r (табл.2), то за результат измерения принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Если абсолютное расхождение превышает предел повторяемости r, необходимо получить еще два результата измерений.

Таблица 2 – К расчету погрешности определения

|  |  |
| --- | --- |
| Диапазон измерений массовой доли фтора, %: | Предел повторяемости r, % (P=0,95; n=2) |
| от 0,04 до 0,10 включ. | 0,02 |
| свыше 0,10 до 0,50 включ. | 0,04 |
| свыше 0,50 до 2,00 включ. | 0,10 |
| свыше 2,00 до 4,00 включ. | 0,20 |

# 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

# 5.1 Сущность метода

Титрование, при котором точка эквивалентности определяется по скачку потенциала электрода, погруженного в раствор, называют потенциометрическим титрованием.

Потенциометрическое титрование преследует чисто прикладную цель количественного определения данного вещества в растворе путем его титрования стандартным раствором соответствующего реагента.

Величина потенциала зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе. Электрод, по потенциалу которого судят о концентрации определяемых ионов в растворе, называют индикаторным электродом. Величину потенциала индикаторного электрода определяют, сравнивая ее с величиной потенциала другого электрода, который принято называть электродом сравнения. В качестве электрода сравнения может быть применен только такой электрод, величина потенциала которого остается неизменной при изменении концентрации определяемых ионов.

# 5.2 Аппаратура и посуда

Иономер универсальный ЭВ-74 или другой прибор с пределом допускаемой основной погрешности +/- 0,05 рН.

Бюретка 1 (3)-2-50-0,1 по ГОСТ 20292-74.

Колба мерная, V=250см3 по ГОСТ 1770-74.

Пипетка 2-2-25 по ГОСТ 20292-74.

Стакан Н-2-150 ТХС по ГОСТ 25336-82.

Стаканчик СН-34/12 по ГОСТ 25336-82.

Цилиндр 1 (3)-100 по ГОСТ 1770-74.

# 5.3 Реактивы и растворы

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, раствор концентрации c (NaOH) = 0,1 моль/дм3 (0,1 н.).

Кислота фосфорная (анализируемый раствор).

# 5.4 Проведение анализа

Анализу подвергают не менее чем две навески, взятые из одного и того же образца фосфорной кислоты. Ход анализа описан для одной навески.

Около 2,5000 г (1,5 см3) навески помещают в мерную колбу, растворяют в воде, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают.

25 см3 полученного раствора помещают пипеткой в стакан, прибавляют 75 см3 воды и титруют из бюретки при перемешивании раствора магнитной мешалкой раствором гидроокиси натрия до pH 4,6, используя в качестве измерительного электрода – стеклянный, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный или насыщенный каломельный.

# 5.5 Обработка результатов

Массовую долю ортофосфорной кислоты (X) в процентах вычисляют по формуле:

(2)

где V – объем раствора гидроокиси натрия концентрации точно 0,1 моль/дм3, израсходованный на титрование, см3;

m – масса навески препарата, г;

0,009799 – масса ортофосфорной кислоты, соответствующая 1 см3 раствора гидроокиси натрия концентрации точно 0,1 моль/дм3.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,3%.

Допускаемая абсолютная суммарная погрешность результата анализа +/- 0,5% при доверительной вероятности P = 0,95.

По результатам Х и рассчитывают дисперсию S2, а по величинам и Х(теор.) – относительную погрешность.

# 6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ НИТРАТОВ

# 6.1 Сущность метода

Метод основан на способности раствора индигокармина обесцвечиваться нитрат-ионами в сернокислой среде. Окраску анализируемого раствора сравнивают визуально с окраской раствора сравнения, содержащего определенную массу нитрат-ионов.

# 6.2 Аппаратура и посуда

Колба мерная, V=200 см3 по ГОСТ 1770.

Колбы конические, V=50, V=100 см3 по ГОСТ 25336.

Пипетки 4(5)-2-1(2), 6(7)-2-5(10) по ГОСТ 29227.

Цилиндр 1(3)-50, 1-1000 по ГОСТ 1770.

# 6.3 Реактивы и растворы

Кислота серная по ГОСТ 4204, концентрированная и раствор с массовой долей 16%; готовят по ГОСТ 4517.

Раствор индигокармина по ГОСТ 10671.2-74.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, раствор с массовой долей 5%.

Раствор, содержащий 1 мг/см3 NO3-; готовят по ГОСТ 4212.

Кислота фосфорная (анализируемый раствор).

# 6.4 Проведение анализа

100 г (около 58 см3) препарата помещают в мерную колбу 200 см3, растворяют в воде, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают – раствор 1.

Далее определение проводят методом с применением индигокармина.

Анализу подвергают не менее чем две навески, взятые из одного и того же образца фосфорной кислоты. Ход анализа описан для одной навески.

При этом 4 см3 раствора 1, (соответствуют 2 г препарата), помещают в коническую колбу вместимостью 50-100 см3 и растворяют в 10 см3 воды. К раствору прибавляют при перемешивании 1 см3 раствора хлористого натрия, 1 см3 раствора индигокармина и 12 см3 концентрированной серной кислоты.

Наблюдаемая через 5 мин окраска анализируемого раствора не должна быть слабее окраски раствора сравнения, приготовленного одновременно с анализируемым таким же образом и содержащего в таком же объеме: массу нитратов в миллиграммах:

для препарата химически чистый – 0,006 мг NO3-;

для препарата чистый для анализа – 0,010 мг NO3- ;

для препарата чистый – 0,010 мг NO3-,

1 см3 раствора хлористого натрия, 1 см3 раствора индигокармина и 12 см3 концентрированной серной кислоты.

# 7 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖЕЛЕЗА СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВЫМ МЕТОДОМ

# 7.1 Сущность метода

Метод основан на образовании сульфосалицилата железа, окрашенного в аммиачной среде в желтый цвет. Определению мешают ионы марганца. Щелочные и щелочноземельные металлы, кадмий, цинк и большинство анионов, включая фосфаты, определению не мешают.

# 7.2 Аппаратура и посуда

Колба мерная,V=50см3 2-50-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 4(5)-2-1(2), 6(7)-2-5(10) и 6(7)-2-25 по ГОСТ 29227.

Фотоколориметр любого типа. Кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

# 7.3 Реактивы и растворы

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч., раствор с массовой долей 25%; готовят по ГОСТ 4517.

Кислота сульфосалициловая 2-водная по ГОСТ 4478, раствор с массовой долей 10%.

Кислота фосфорная (анализируемый раствор).

# 7.4 Проведение анализа

Анализу подвергают не менее чем две навески, взятые из одного и того же образца фосфорной кислоты. Ход анализа описан для одной навески.

20 см3 анализируемого раствора помещают в мерную колбу, прибавляют 1 см3 раствора соляной кислоты, 2 см3 раствора 2-водной сульфосалициловой кислоты и перемешивают. Затем прибавляют 5 см3 раствора аммиака, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают.

Одновременно готовят контрольный раствор, не содержащий железа: в мерную колбу прибавляют 1 см3 раствора соляной кислоты, 2 см3 раствора 2-водной сульфосалициловой кислоты, перемешивают, прибавляют 5 см3 раствора аммиака, доводят объемы раствора водой до метки и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора по отношению к контрольному раствору при длине волны 400-440 нм. По полученному значению оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят массу железа в анализируемом растворе в миллиграммах.

# 7.5 Обработка результатов

При обработке результатов используют градуировочный график, построенный заранее лаборантом. Для построения графика готовят несколько растворов с разными массами Fe и измеряют их оптическую плотность. По полученным данным строят график, откладывая на оси абсцисс массы Fe (в миллиграммах), на оси ординат – соответствующие им оптические плотности. По полученным значениям оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят массу Fe в анализируемой пробе. Масса железа в навеске анализируемого реактива должна быть в пределах: от 0,005 до 0,5 мг для сульфосалицилового метода. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений .

Относительные допускаемые расхождения между результатами параллельных определений d и допускаемая относительная суммарная погрешность ∆ при доверительной вероятности P=0,95 приведены в табл. 3 .

Таблица 3 – К расчету погрешности определения

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Найденная масса железа, мг | ∆, % | d, % |
| От 0,005-0,01 | ±25 | 20 |
| 0,01-0,05 | ±10 | 15 |

По результатам m и рассчитывают дисперсию S2, а по величинам и – относительную погрешность γ.

# ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 6552-80. Кислота ортофосфорная. Технические условия (с Изменениями № 1,2)
2. Постоянный технологический регламент производства экстракционной фосфорной кислоты № 251-1.
3. Постоянный технологический регламент производства экстракционной фосфорной кислоты № 251-2-2005.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 4 − Метрологическая карта средств измерения

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование прибора или инструмента | Пределы измерения | Диапазон показаний | Длина шкалы | Цена деления | Чувствительность | Класс точности | Погрешность измерения |
|  |  |  |  |  |  |  |  |