МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)



Научный совет по аналитическим методам

Химические методы

Инструкции № 188-Х, 189-Х

ФТОР

Москва
1981

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по ана аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможныхискажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Химические методы
Инструкции № 188-Х, 189-Х

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1981

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ[x]

Сущность метода

Особенностью методики ионометрического определения фтора, разработанной Г.И.Бебешко и В.А.Хализовой[1], является предварительное осаждение алюминия, тория, бериллия и других мешающих определению фтора элементов.

Элементы, связанные с фтором в комплексные соединения, соосаждают с малорастворимыми соединениями двухвалентного железа при pH=8,5-9,5[8,9]

Для того, чтобы перевести фтор в раствор, пробы сплавляют с карбонатом калия-натрия и выщелачивают сплав водой.

В инструкции дан также упрощенный вариант (без отделения мешающих элементов) для определения фтора в флюоритовых рудах, содержащих более 20% фтора. По этому варианту пробы сплавляют с гидроксидом калия и выщелачивают сплав водой. Перешедшие в раствор мешающие элементы связывают в комплексные соединения трилоном Б.

Реактивы и материалы

1. Кислота соляная d I,I9[xx], разбавленная I:I.
2. Гидроксид калия х.ч.
3. Карбонат калия-натрия х.ч.
4. Хлорид железа II, растьор, содержащий 25 мг железа в I мл. Навеску порошка железа 2,5 г помещают в мерную колбу на I00 мл и приливают 40 мл HCl d I,I7-I,I9. По окончании бурной реакции колбу нагревают на водяной бане до полного растворения железа. Остывший раствор доливают до метки водой и перемешивают. Хранят в темной склянке. Перед применением раствор разбавляют соляной кислотой d I,I7-I,I9 в отношении 2:I.
5. Трилон Б, 0,3 М раствор. Навеску трилона Б II9 г растворяют в I л воды.
6. Ацетатный буферный раствор (pH=5,5). Навеску 250 г ацетата натрия ($CH_3COONa \cdot H_2O$) помещают в мерную колбу на

---

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа.
xx/ d - относительная плотность.

I л, растворяют в воде, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и доливают водой до метки.

7. Стандартные растворы.

Раствор А. Навеску 0,5526 г фторида натрия ос.ч., высушенного в течение двух часов при 105–110°С, помещают в мерную колбу на 500 мл, растворяют в воде и доливают водой до метки. В I мл полученного раствора содержится 500 мкг фтора.

Раствор Б. В мерную колбу на 200 мл помещают 20 мг раствора А и доливают водой до метки. В I мл раствора Б содержится 50 мкг фтора.

Раствор В. В мерную колбу на 200 мл помещают 20 мл раствора Б и доливают водой до метки. В I мл раствора В содержится 5,0 мкг фтора. Растворы хранят в плотно закрытых полиэтиленовых сосудах.

8. Индикатор метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

Аппаратура

Потенциометрическую установку собирают из следующих серийно выпускаемых приборов и устройств:

I. Измерительный электрод – фторидный селективный электрод ЭФ-УI, изготовляемый в соответствии с ТУ-48-1301-61-75. Электрод подготавливают к измерениям как указано в паспорте. Новый или неиспользовавшийся в течение длительного времени (несколько месяцев) электрод помещают на сутки в 10^{-3}М раствор фторида натрия и ополаскивают водой. Крутизну характеристической кривой фторидселективного электрода периодически проверяют: измеряют ЭДС двух растворов фторида натрия, концентрация которых различается в 10 раз (например, 50 и 500 мкг F в I мл). Крутизна кривой равна разности между ЭДС для таких растворов. Если разность составляет меньше 50 мВ (при 20°С), электрод не пригоден.

2. Магнитная мешалка. Измерительный электрод, электрод сравнения и термометр укрепляют на штативе мешалки таким образом, чтобы их легко было погружать в анализируемый раствор в стеклянном стакане. Число стержней для перемешивания должно соответствовать числу измеряемых растворов.

3. Прибор для измерения ЭДС. Прибор должен иметь большое входное сопротивление (не менее 100 кОм). Точность измерения должна быть не хуже 0,1-1,0 мВ. Рекомендуется использовать цифровой милливольтметр, например, Ц-1413 (завода "Вибратор"). Можно также измерять ЭДС с помощью pH-метров pH-340 и pH-121. Рекомендации по их эксплуатации даны в приложении.

Потенциометрическая установка должна находиться вдали от обогревательных устройств, на нее не должны падать прямые солнечные лучи; pH-метр и мешалку следует заземлить.

Ход анализа

Определение фтора в горных породах, рудах и минералах

1. Разложение пробы и подготовка раствора[x/]

Навеску анализируемого материала от 0,05 до 0,25 г[xx/] (в зависимости от предполагаемого содержания фтора, см. табл. 2) помещают в платиновый тигель, в котором находится 3 г $KNaCO_3$), перемешивают вращением тигля и сплавляют в муфельной печи при 850-900°С в течение 20-25 мин. Сплав выщелачивают горячей водой (100 мл) до полного его распадения, раздавливая комочки стеклянной палочкой, и нагревают раствор до кипения. К горячему раствору приливают при перемешивании 4 мл раствора хлорида железа II. Выпадает большой осадок темно-зеленого цвета, для коагуляции которого раствор выдерживают в течение 30 мин на теплой плитке. Остывший раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу на 100 или 250 мл (см. табл. 2), доливают водой до метки, перемешивают и оставляют до следующего дня. Параллельно ведут один или два контрольных опыта на реактивах.

Из верхней части анализируемого раствора в мерной колбе берут пипеткой аликвотную часть 20 мл[xxx/] и помещают ее в мер-

x/ См. примечания (xx/ и xxx/) на стр. 8.

xx/ При анализе фосфатного сырья навеску 0,05 г берут по разности. Не следует пользоваться кисточкой, чтобы перенести навеску с часового стекла в тигель.

xxx/ Если содержание фтора оказалось больше предполагавшегося при выборе навески и разведения, берут аликвотную часть меньше 20 мл и доливают до 20 мл раствором контрольного опыта.

Таблица 2

Величина навески и объем раствора в зависимости от предполагаемого содержания фтора

Предполагаемое содержание фтора в пробе, %	Навеска, г	Объем раствора с осадком, мл	Концентрация фтора в измеряемом растворе (50 мл) мкг/мл
0,01 - 0,1	0,25	100	0,1- 1,0
0,1 - 1,0	0,25 или 0,1	250	1,0-10 или 0,4-4,0
1,0 - 50	0,05	250	0,8 - 40

ную колбу на 50 мл. Осадок при этом не должен попасть в колбу вместе с раствором. Если отобрать аликвотную часть без осадка не удается, фильтруют часть раствора через двойной фильтр с белой лентой (первые порции фильтрата отбрасывают.[х/]

В колбу, содержащую аликвотную часть анализируемого раствора, добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора[хх/], энергично встряхивают несколько раз для удаления углекислого газа, доливают водой до метки и осторожно перемешивают, периодически открывая колбу.

2. Приготовление шкалы стандартных растворов

Растворы, полученные при различном разведении, существенно различны по ионной силе. Поэтому для каждого разведения приготовляют свою шкалу.

Объем анализируемого раствора 250 мл. В мерные колбы на 50 мл помещают по 20 мл раствора контрольного опыта, находящегося в колбе на 250 мл, и по 10 мл ацетатного буферного раствора. Из бюретки в первые четыре колбы приливают 1,0; 2,0; 5,0; 10 мл стандартного раствора В, содержащего 5 мкг фтора в 1 мл. В следующие три колбы приливают 2,0; 5,0; 10 мл стандартного раствора Б, содержащего 50 мкг фтора в 1 мл. В пос-

х/ Чаще приходится фильтровать раствор при разведении до 100 мл.

хх/ Если аликвотная часть раствора взята из колбы на 100 мл, раствор предварительно нейтрализуют HCl 1:1 по метиловому оранжевому до желто-розовой окраски (10-15 капель кислоты).

ледние три колбы приливают 2,0; 5,0; 10 мл стандартного раствора А, содержащего 500 мкг фтора в 1 мл. Колбы встряхивают, доливают до метки водой и осторожно перемешивают. Приготовленные растворы содержат 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10; 20; 50; 100 мкг фтора в 1 мл. Растворы шкалы готовят в тот же день, что и измеряемые растворы.

Объем анализируемого раствора 100 мл. В мерные колбы на 50 мл помещают по 20 мл раствора контрольного опыта, находящегося в колбе на 100 мл, добавляют 1-2 капли раствора метилового оранжевого, нейтрализуют соляной кислотой 1:1 (желто-розовая окраска), добавляют по 10 мл ацетатного буферного раствора и приливают из бюретки такие же количества стандартных растворов В и Б, как и при объеме анализируемого раствора 250 мл. Колбы встряхивают, доливают до метки водой и осторожно перемешивают. Приготовленные растворы содержат 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 мкг фтора в 1 мл[х]. Растворы шкалы готовят в тот же день, что и измеряемые растворы.

3. Измерение ЭДС

В стакан на 50 мл помещают приблизительно 30 мл подготовленного к измерению раствора (в колбе на 50 мл), ставят стакан на магнитную мешалку, включают ее и погружают в раствор электроды[хх], присоединенные к измерительному прибору. После установления равновесного потенциала (через 0,5-5,0 мин.) снимают показания прибора. Если растворы содержат 0,1-1,0 мкг фтора в 1 мл, можно снимать показания прибора, если они не изменяются в течение двух минут.

Таким же образом измеряют ЭДС для растворов шкалы. После измерения электроды обмывают водой из промывалки и обсушивают фильтровальной бумагой. Если величина ЭДС для после-

---

х/ Растворы, содержащие в 1 мл 2 мкг и более фтора, готовят только в том случае, если в пробах оказалось больше фтора, чем предполагалось.

хх/ При погружении электродов в раствор на мембране может оказаться пузырек воздуха. Для удаления его электрод вынимают и снова погружают в раствор.

дующего раствора больше, чем для предыдущего на 50-60 мВ[х/] электроды обмывают водой особенно тщательно и выдерживают 30 минут в растворе контрольного опыта.

4. Определение содержания фтора

Сначала определяют содержание фтора ориентировочно, измеряя ЭДС для растворов шкалы, а затем для анализируемых растворов. Сравнивая полученные значения, судят о содержании фтора.

Для точного определения содержания фтора[хх/] все измеряемые растворы группируют в партии, содержания фтора в которых различаются не более, чем в I0 раз. Например, если в растворах содержится фтор в количествах, соответствующих всему интервалу определяемых содержаний, группируют три партии: 0,I-I,0; I,0-I0 и I0 - I00 мкг фтора в I мл. В каждой партии располагают растворы в порядке возрастания содержания фтора[ххх/]. В таком же порядке размещают среди них растворы шкалы. Измеряют ЭДС для всех растворов (при этом не требуется каждый раз обмывать электроды водой - достаточно обсушить их фильтровальной бумагой).

По значениям ЭДС для растворов шкалы на полулогарифмической бумаге строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс (логарифмическая шкала) концентрацию фтора в мкг/мл, по оси ординат (линейная шкала) - величину ЭДС (Е,мВ). По этому графику находят содержание фтора в измеряемых растворах.

На рис. I предоставлены три градуировочных графика, построенных на масштабно-координатной бумаге ПЛН.

х/ Величина потенциала обратно пропорциональна логарифму концентрации, то-есть, она увеличивается с уменьшением концентрации фтора. При уменьшении концентрации в I0 раз потенциал увеличивается на 54-59 мВ.

хх/ Для приблизительного и для точного определения фтора желательно пользоваться разными электродами.

ххх/ Способ измерения в порядке возрастания концентраций предложен в ЦЛ ПГО "Севзапгеология" (см. инструкцию № I88-Х).

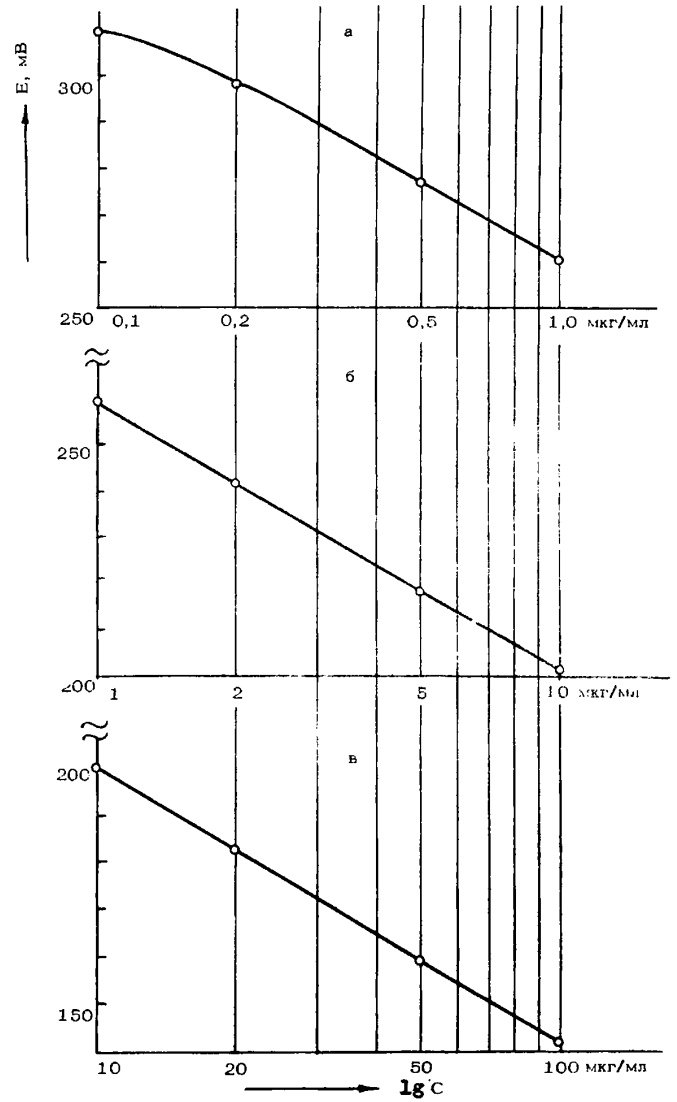

Рис. I. Градуировочные графики для определения содержания фтора в растворе. а – 0,I–I,0 мкг F в I мл; б – I,0–I0 мкг F в I мл; в – I0–I00 мкг F в

5. Вычисление результатов анализа

Содержание фтора в анализируемой пробе (C_X) рассчитывают по формуле:

$$C_X = \frac{C \cdot 50 \cdot V \cdot 100}{H \cdot 1000 \cdot V_1} \%,$$

где C – концентрация фтора в измеряемом растворе (50 мл), найденная по графику, мкг/мл;

V – объем анализируемого раствора (I00 или 250), мл;

V_1 – объем аликвотной части анализируемого раствора, мл;

H – навеска пробы, мг.

Определение фтора во флюоритовых рудах, содержащих более 20% фтора

I. Разложение пробы и подготовка раствора

В никелевый тигель помещают 3 г гидроксида калия и нагревают на газовой горелке до расплавления и обезвоживания. Навеску пробы 0,05 г, взятую по разности с точностью ±0,000I г, помещают в тигель и сплавляют в муфельной печи при 500°С в течение I5 мин. Сплав выщелачивают горячей водой (80 мл), переносят в полиэтиленовый стакан, добавляют I0 мл трилона Б, нагревают в течение I5 мин на водяной бане и нейтрализуют раствор соляной кислотой I:I(5 мл). Остывший раствор переносят в мерную колбу на 200 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Для длительного хранения раствор переливают в плотно закрывающийся полиэтиленовый сосуд. Параллельно ведут контрольный опыт на реактивах. Аликвотную часть анализируемого раствора 5,0 мл помещают в мерную колбу на 50 мл, добавляют I0 мл ацетатного буферного раствора, доливают водой до метки и перемешивают.

2. Приготовление шкалы стандартных растворов

В мерные колбы на 50 мл помещают по 5 мл раствора контрольного опыта, по I0 мл ацетатного буферного раствора и 5,0; I0;,I5; 20; 25 мл стандартного раствора Б, содержащего 50 мкг фтора в I мл, доливают до метки водой и перемешивают.

Растворы содержат 5,0; I0; I5; 20; 25 мкг фтора в I мл. Растворы готовят в тот же день, что и измеряемые растворы.

3. Измерение ЭДС

Измеряют ЭДС как описано выше. Сначала измеряют ЭДС для растворов шкалы, располагая их в порядке увеличения содержания фтора, затем в таком же порядке для измеряемых растворов. Чтобы повысить воспроизводимость определений, для всех растворов таким же образом измеряют ЭДС еще два раза и находят среднее арифметическое из трех значений.

Градуировочный график строят как описано выше. Можно также построить график на обычной миллиметровой бумаге. В этом случае график имеет вид кривой. Результаты анализа вычисляют так же, как при определении фтора в горных породах, рудах и минералах (см.выше).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Измерение на приборах pH-340 и pH-I2I

Измерительный и вспомогательный электроды включают согласно маркировке на задней панели pH-метров. Показания ЭДС снимают с верхней шкалы приборов.

При измерении на приборе pH-340 переключатели на передней панели устанавливают на следующие положения: "Род работы" – "+мВ" ; "Размах" – "300 мВ"; "Пределы измерений" – "I-2" (соответствует интервалу от -I00 до +200 мВ) или "2-5" (соответствует интервалу 200-500 мВ).

При измерении на приборе pH-I2I на передней панели нужно включить следующие кнопки: "$\frac{\text{изм.I}}{\text{изм.2}}$"; "+мВ"; "-I-4". Последняя кнопка соответствует интервалу от -I00 до 400 мВ.

Литература

I. Бебешко Г.И., Розе В.П., Хализова В.А. Прямое потенциометрическое определение фтора с фторселективным электродом в минеральном сырье различного состава. ЖАХ, I979, 34, №3, 507-5I0.

2. Гордиевский А.В., Зейналова Е.А. Методы анализа природных и сточных вод. М., "Наука", I977.

3. Дарст Р. Ионоселективные электроды. М. "Мир", 1972.

4. Долежал, Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. М., 1968, 130.

5. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, М., ВИМС, 1975.

6. Никольский Б.Н., Матерова Е.И., Грекович А.Я. ЖАХ XXX, 1975, 2223.

7. "Ускоренные химические методы определения породообразующих элементов". Инструкция НСАМ № 138-Х. М., ВИМС, 1976.

8. "Фотометрический метод определения фтора в горных породах, минералах и растворах по реакции образования ализарин-комплексоната фторида церия". Инструкция НСАМ № 139-Х, М., ВИМС, 1976.

9. Хализова В.А., Полупанова Л.И., Бебешко Г.И., Алексеева А.Я. Авторское свидетельство № 569915 "Способ фотометрического определения фтора в минеральном сырье". "Открытия, изобретения, промышленные образцы и товарные знаки", 1977, № 31.

10. Frant M.S., Ross J.W. Science, 1966, 154, 1553.

11. Raby B.A., Sanderland W.E. Anal.Chem. 39, 1304 (1967).

12. Singer L., Armstrong W.D. Anal.Chem. 40, 613 (1968).

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х, № 53-Х	№ 103-Х
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-ЯФ	№ 116-ЯФ
№ 13-Х	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-ЯФ	№ 158-ЯФ
№ 69-Х	№ 163-Х
№ 78-Х	№ 174-Х
№ 102-С	№ 177-С

"УТВЕРЖДАЮ"
Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии
25 декабря 1974 г. Н.П.ЛАВЕРОВ

ВНЕСЕНО
Научным советом по аналитическим методам
I.XII.1974 г.

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля[1] (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,50%	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IУ	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
У	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
УII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-I0 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
УIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

Количественный анализ

x) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВИМС, I975г.

gost.e-ecolog.ru