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



Научный совет по аналитическим методам

Химические методы

Инструкция №139-Х

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, МИНЕРАЛАХ И РАСТВОРАХ ПО РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛИЗАРИНКОМПЛЕКСОНАТА ФТОРИДА ЦЕРИЯ

Москва
1976

gost.e-ecolog.ru

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 139-Х рассмотрена и рекомендована Науч. м советом по аналитическим методам к применению для особо точного анализа - I категория /I вариант метода/ и для анализа рядовых проб - Ш категория /П, Ш и IУ варианты метода/.

/Протокол № 26 от 18 ноября 1974 г./.

Председатель НСАМ Г.В.Остроумов

Председатель секции химических методов В.В.Горшков

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Авторы метода: В.А.Хализова, Л.И.Полупанова, Г.И.Бесешко, А.Я.Алексеева /ВИМС/, Е.М.Гельман /ЦЛ СЗГУ/.

Инструкция № 139-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным советом по аналитическим методам /протокол № 26 от 18 ноября 1974 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 августа 76г.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, МИНЕРАЛАХ И РАСТВОРАХ ПО РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛИЗАРИНКОМПЛЕКСОНАТА ФТОРИДА ЦЕРИЯ

В инструкции описаны четыре варианта фотометрического определения фтора, различающиеся способами перевведения фтора в раствор и отделения его от мешающих элементов. В зависимости от цели исследования и характера анализируемого объекта применяется тот или иной вариант метода.

I. Фотометрический метод определения фтора в минеральном сырье после отделения мешающих элементов основным карбонатом двухвалентного железа обладает повышенной точностью и рекомендуется для содержания фтора от 0,005 до 12%.

II. Метод определения больших содержаний фтора из микронавесок используется для определения фтора в различных минералах при содержании его от 5 до 50% из навесок 10 мг.

III. Метод определения фтора в солянокислом растворе рекомендуется для определения фтора в растворах, подготовленных для определения кремневой кислоты и других элементов, а также в технологических растворах при содержании фтора более 0,5%.

Перечисленные три варианта фотометрического определения фтора разработаны в химико-аналитической лаборатории ВИМСа В.А.Хализовой, Л.И.Полупановой, Г.И.Бебешко, А.Я.Алексеевой.

IУ. Фотометрический метод определения фтора после отделения его пирогидролизом применяется для определения фтора при содержании его от 0,01 до 10% и отличается экспрессностью.

Метод предложен сотрудниками Центральной лаборатории Северо-Западного геологического управления Е.М.Гельман и Б.Я. Шляфер.

I. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ ПОСЛЕ ОТДЕЛЕНИЯ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ОСНОВНЫМ КАРБОНАТОМ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Сущность метода

Фотометрический метод определения фтора основан на реакции образования тройного комплекса ализаринкомплексон-церий-фтор /АК-Се-F/ или ализаринкомплексон-лантан-фтор /АК-La-F/[II,I2]. Красная окраска ализаринкомплексоната церия /АК-Се/ и лантана /АК-La/ в присутствии фтора переходит в синюю. Максимальная оптическая плотность образующегося тройного комплексного соединения при измерении ее относительно ализаринкомплексоната церия наблюдается при $\lambda_{пр}$ = 620 нм. Реакция образования тройного комплекса протекает в водной и в водно-ацетоновой среде. Максимальная оптическая плотность развивается в растворе, содержащем 20% ацетона. Кажущиеся коэффициенты молярного погашения тройного комплекса приведены в табл. I.

Таблица I

Кажущиеся коэффициенты молярного погашения / α / тройного комплекса. Спектрофотометр СФ-I6, $\lambda_{пр}$=620 нм

Состав комплекса	Среда	α
АК-Се-F	Водная	7760
-"-	Водно-ацетоновая	I3000
АК-La-F	Водная	8000
-"-	Водно-ацетоновая	I4000

Оптическая плотность раствора АК-Се /La/- F зависит от pH среды [I0,II]. Максимальная окраска раствора АК-Се-F развивается при pH=4,4-4,6; раствора АК-La-F - при pH=5,0-5,2. Величину pH устанавливают с помощью ацетатного буферного раствора. Оптическая плотность зависит от концентрации ацетат-иона, поэтому количество буферного раствора должно быть одинаковым в стандартных и анализируемых растворах.

На реакцию образования тройного комплекса влияют многие элементы: железо II и III, кобальт, никель образуют окрашенные ализаринкомплексонаты и увеличивают оптическую плотность раствора; медь и цинк увеличивают оптическую плотность раствора, образуя соединения, подобные тройному комплексу. Ванадий и алюминий взаимодействуют с ализаринкомплексоном с образованием ализаринкомплексонатов и уменьшают оптическую плотность раствора. Вольфрам и молибден также уменьшают оптическую плотность раствора. Бериллий взаимодействует с фтором и резко уменьшает оптическую плотность раствора. На образование тройного комплекса не влияют бор, хлориды, мышьяк У, натрий, калий, кальций, марганец II, ниобий, тантал, уран, сульфаты /при содержании SO_4 до 10 мг в фотометрируемом растворе/[9,10].

Для отделения фтора от мешающих элементов /алюминия, железа, магния, бериллия и др./ применяется соосаждение этих элементов при pH=8,7-9,7 с основным карбонатом двухвалентного железа. Такой способ отделения позволяет определять фтор в минеральном сырье при содержании его от 0,005 до 12%.

Фотометрическое определение фтора при содержании его более 0,1% может быть выполнено по реакции образования АК-Ce-F в водной или в водно-ацетоновой среде /20% ацетона/. В водно-ацетоновой среде окраска комплекса развивается в четыре раза быстрее, чем в водной, и чувствительность определения значительно выше /см. табл. 1/. Малые количества фтора / $< 0,0$n%/ лучше определять по реакции образования АК-La-F в водно-ацетоновой среде. Минимальное количество фтора, определяемое по реакции образования АК-La-F в водно-ацетоновой среде, составляет 2 мкг в 50 мл раствора.

Метод рекомендуется для определения фтора в твердых породах и в растворах. Инструкция проверена на силикатных материалах различного состава, содержащих до 1% SnO_2, Be, TR, W, As, на фосфоритах, монацитах, углях и других материалах.

Метод не рекомендуется для анализа материалов с большим содержанием вольфрама, молибдена и ванадия /более 1% каждого элемента/.

Таблица 2

Допустимые расхождения[4]

Содержание фтора, %	Допустимые расхождения, отн.%
2,0 - 4,99	I8
I,0 - I,99	22
0,5 - 0,99	28
0,2 - 0,499	34
0,I - 0,I99	40
0,05- 0,099	49
0,02- 0,049	55
0,0I- 0,0I9	63
0,005-0,0099	70

Расхождения между основными и повторными определениями по опыту авторов инструкции даны в табл. 3.

Таблица 3

Расхождения между основными и повторными определениями по данным авторов

Содержание фтора, %	Среднеквадратичные расхождения ν отн.%	Запас точности $\frac{\Delta}{2\sqrt{2}\cdot\nu}$
2,0 - 4,99	I,4	4,2
I,0 - I,99	3,6	2,2
0,I - 0,I99	5,0	2,6
0,05 - 0,099	7,0	2;5
0,005 - 0,0099	II,0	2,I

Реактивы и материалы

I. Кислота соляная, разбавленная I:20.

2. Железо хлористое, раствор, 3,5 н. по соляной кислоте, содержащий 25 мг Fe в I мл. Навеску 2,5 г порошка железа, восстановленного водородом, помещают в мерную колбу на I00мл, добавляют I0-20 мл воды и 40 мл соляной кислоты $d^{x/}$ I,I9. После окончания бурной реакции колбу нагревают на водяной бане или на слабо нагретой плитке до конца реакции. Остывший раствор доливают водой до метки, перемешивают и хранят в темноте.

---

x/ d - относительная плотность.

3. Лантан азотнокислый, 0,001 М раствор. Навеску 0,433г $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л.

4. Калий-натрий углекислый, х.ч.

5. Церий азотнокислый, 0,001 М раствор. Навеску 0,434 г $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л.

6. Ализаринкомплексон, 0,001 М раствор. Навеску 0,385 г ализаринкомплексона растворяют в 150-200 мл дистиллированной воды в стакане при перемешивании магнитной мешалкой, периодически добавляя по каплям 0,1 н. раствор едкого натра до полного растворения ализаринкомплексона. Раствор переносят в мерную колбу на 1 л, добавляют до половины объема воду и осторожно нейтрализуют соляной кислотой, разбавленной 1:20, до перехода фиолетовой окраски в красно-бурую /pH = 5-6/. Затем доливают до метки водой и перемешивают раствор. Устойчивость раствора зависит от качества применяемого реактива. При длительном хранении ализаринкомплексон частично разлагается, и приготовленный из такого реактива раствор может быть слегка мутным: его необходимо профильтровать через складчатый фильтр.

7. Ацетон.

8. Буферный раствор ацетатный, pH=4,5. Навеску уксуснокислого натрия 100 г растворяют в воде, добавляют 50 мл ледяной уксусной кислоты и доливают водой до 1 л /раствор применяется при фотометрировании с ализаринкомплексонатом церия/.

9. Буферный раствор ацетатный, pH = 5,2. Навеску уксуснокислого натрия 100 г растворяют в воде, добавляют 11 мл ледяной уксусной кислоты и доливают водой до 1 л /раствор применяется при фотометрировании с ализаринкомплексонатом лантана/.

10. Смешанный водно-ацетоновый реагент. Смешивают 10 объемов ацетона, четыре объема раствора ализаринкомплексона, два объема буферного раствора и четыре объема раствора азотнокислого церия или азотнокислого лантана /необходимо строго соблюдать порядок добавления реактивов/. Реагент малоустойчив и готовится непосредственно перед употреблением.

11. Смешанный водный реагент. Смешивают четыре объема раствора ализаринкомплексона, два объема буферного раствора и четыре объема раствора азотнокислого церия или азотнокислого лантана.

12. Стандартный раствор фтора. Навеску 2,21 г фтористого натрия ос.ч., высушенного при 105°С в течение двух часов, растворяют в мерной колбе на 1 л в дистиллированной воде. Полученный раствор содержит 1 мг фтора в 1 мл. Последовательным разбавлением в 10 раз готовят растворы, содержащие 100 и 10 мкг фтора в 1 мл. Растворы хранят в полиэтиленовых сосудах с плотно закрывающимися крышками.

Ход анализа

Навеску анализируемого материала от 0,05 до 0,25 г /см. табл. 4/ помещают в платиновый тигель, добавляют 1 г $KNaCO_3$ и тщательно перемешивают, вращая тигель. Фосфатное минеральное сырье /фосфориты, апатиты и др./ разлагается при сплавлении с 1 г $KNaCO_3$ не полностью. Поэтому при анализе таких материалов навеску 0,05-0,1 г сплавляют с 3 г $KNaCO_3$ в таких же условиях. При малом содержании фтора / < 0,05%/ в силикатах навеску /> 0,1 г/ сплавляют также с 3 г $KNaCO_3$. Содержимое тигля сплавляют при 850-900°С в силитовой или муфельной печи в течение 20-30 минут [x]. Сплав выщелачивают горячей водой. Выщелачивание значительно ускоряется, если в тигель со сплавом налить до половины объема воды и поставить его на слабо нагретую /выключенную/ плитку. Тигель переносят в стакан емкостью 200 мл и растворяют сплав горячей дистиллированной водой / ~ 100 мл/. Кусочки сплава раздробляют стеклянной палочкой. Для полного растворения фторидов растворы нагревают почти до кипения. Стакан снимают с плитки и добавляют в него 2 мл раствора хлористого железа [xx], тщательно перемешивая раствор стеклянной палоч-

x/ Одновременно ставят глухой опыт: 1 г /или 3 г/ $KNaCO_3$ сплавляют в платиновом тигле в тех же условиях, что и анализируемый материал.

xx/ При анализе фосфоритов или силикатов, содержащих менее 0,05% фтора, для сплавления берут 3 г $KNaCO_3$; в этом случае для нейтрализации избытка соды и установления pH в интервале 6,7-6,7 добавляют 3 мл раствора хлористого железа, приготовленного из раствора, указанного в перечне реактивов, разбавлением последнего соляной кислотой с 1,19 /10мл раствора хлористого железа смешивают с 5 мл соляной кислоты/.

кой. При этом появляется объемистый осадок темно-зеленого цвета. Щелочные растворы не рекомендуется оставлять на ночь в стаканах во избежание загрязнения их за счет сорбции примесей из воздуха. Для лучшей коагуляции осадка стакан ставят на 20-30 мин. на теплую /выключенную/ плитку. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 100-500 мл /см. табл.4/, доливают до метки водой, перемешивают и оставляют на ночь.

Для фотометрирования отфильтровывают часть раствора через фильтр с синей лентой или через двойной фильтр с белой лентой в сухую коническую колбу на 100 мл. Первую порцию фильтрата отбрасывают. Фильтровать надо очень тщательно, так как малейшее попадание осадка в фильтрат резко завышает результаты определения.

Таблица 4

Величина навески и объем раствора для различных содержаний фтора

Предполагаемое содержание фтора,%	Навеска пробы, г	Объем раствора с осадком, мл	Объем аликвотной части раствора, мл
0,005 - 0,02	0,25	100	10
0,02 - 0,1	0,1	100	10
0,1 - 0,5	0,1	100	5
0,5 - 1,0	0,1	200	5
1,0 - 3,0	0,05	250	5
3,0 - 7,0	0,05	250	2
7,0 -12,0	0,05	500	2

Фотометрическое определение фтора в растворе может быть выполнено по реакции образования АК-Ce-F или АК-La-F в водной или в водно-ацетоновой среде. В водной среде окраска развивается в течение двух часов; в среде, содержащей 20% ацетона - в течение 30 минут. В том и в другом случае окраска устойчива в течение суток. Средние содержания фтора /> 0,1%/ определяют по реакции образования АК-Ce-F в водной или в водно-ацетоновой среде, малые количества /0,01%/ - по реакции образования АК-La-F в водно-ацетоновой среде. При подготовке раствора к фотометрированию необходимо соблю-

дать определенный порядок добавления реактивов: анализируемый раствор – ализаринкомплексон – ацетон – буферный раствор – раствор азотнокислого перия /лантана/. Для ускорения анализа можно применять смешанный водный или водно-ацетоновый реагент /см. реактивы/.

Аликвотную часть фильтрата /см. табл. 4/, полученного после гидролитического отделения мешающих элементов, помещают в мерную колбу на 50 мл и добавляют до половины объема дистиллированную воду. Избыток щелочи нейтрализуют по ализаринкомплексону[5]; добавляют пипеткой 0,5 мл ализаринкомплексона и нейтрализуют раствор разбавленной I:20 соляной кислотой до перехода фиолетовой окраски в ярко-желтую /в зависимости от степени диссоциации ализаринкомплексона его растворы изменяют окраску от желтой при pH < 3 до синей при pH > I0/.

К раствору добавляют из пипетки I0 мл смешанного реагента водного или 20 мл водно-ацетонового, доливают до метки водой и перемешивают. Водные растворы выдерживают 2 часа, водно-ацетоновые – 30 минут.

Для построения калибровочного графика одновременно с испытуемыми растворами готовят серию стандартных растворов. В восемь мерных колб на 50 мл помещают из бюретки на I0 или на 5 мл по каплям 0; 0,5; I,0; I,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 мл стандартного раствора, содержащего I0 мкг фтора в I мл /0; 5; I0; I5; 20; 25; 30; 35 мкг фтора/. Разбавляют растворы водой до половины объема колбы, вводят 0,5 мл раствора ализаринкомплексона и нейтрализуют раствор соляной кислотой I:20 до перехода бурой окраски ализаринкомплексона в ярко-желтую /достаточно одной-двух капель кислоты/. Добавляют, как и в анализируемый раствор, I0 мл водного или 20 мл водно-ацетонового смешанного реагента, перемешивают и оставляют на 2 часа водные и на 30 минут водно-ацетоновые растворы.

Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют одновременно с оптической плотностью серии стандартных растворов [x/].

---

x/ В период освоения метода рекомендуется строить график при измерении каждой новой серии растворов.

Раствором сравнения служит нулевой раствор [x/]. Растворы помещают в кюветы с толщиной слоя 20 мм.

Оптическую плотность можно измерять на спектрофотометре при $\lambda_{пр}$ = 620 нм, фотоколориметре ФЭК-60 со светофильтром № 13 при $\lambda_{пр}$ = 620 нм, ФЭКН-57 со светофильтром № 7 при $\lambda_{пр}$ = 610 нм, ФЭК-56 со светофильтром № 8 при $\lambda_{пр}$ = 597нм.

Содержание фтора в пробе рассчитывают по формуле:

$$\%\ F = \frac{/ m - m_0 / \cdot V_1 \cdot 100}{H \cdot V_2 \cdot 10^3}$$

где m – количество фтора, найденное в аликвотной части анализируемого раствора, мкг;

m_0 – количество фтора, найденное в аликвотной части раствора глухого опыта, мкг;

H – навеска, мг;

V_1 – общий объем раствора, мл;

V_2 – объем аликвотной части раствора, мл.

---

x/ Одновременно измеряют оптическую плотность раствора глухого опыта, который готовят так же, как анализируемые растворы. Если в партии проб применялись различные условия перевведения их в раствор /количество карбоната, общий объем, объем аликвотной части/, то рекомендуется для каждой группы проб в тех же условиях готовить раствор глухого опыта. Оптическая плотность раствора глухого опыта при применении химически чистых реактивов не должна превышать 0,03.

П. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОЛЬШИХ СОДЕРЖАНИЙ ФТОРА ИЗ МИКРОНАВЕСОК

Метод рекомендуется для определения больших содержаний фтора /от 5 до 50%/ из навесок 5-10 мг. Навески следует брать на микровесах по разности с точностью до $2 \cdot 10^{-5}$ г.

Для определения фтора в указанном интервале содержаний используют мерную посуду и пипетки I класса точности или калиброванные. Дистиллированная вода должна быть перегнанная /кубовая/. Нельзя пользоваться деминерализованной водой.

В минералах, содержащих больше фтора, чем алюминия, его определяют без предварительного отделения мешающих элементов[10]. Метод определения фтора без отделения мешающих элементов проверен при анализе флюорита, борофлюорита, танталониобатов, редкоземельных, урановых, циркониевых и ториевых минералов.

При анализе минералов, содержащих значительные количества алюминия или бериллия, для отделения мешающих элементов применяется гидролитическое осаждение их с основным карбонатом двухвалентного железа. Метод с предварительным отделением мешающих элементов проверен при анализе силикатов различного состава и фосфоритов.

Средние квадратичные расхождения между основными и повторными определениями фтора в интервале его содержаний от 5 до 50% колеблются от 0,2 до 0,5%.

Ход анализа

Навеску минерала 5-10 мг /см. табл. 5/, взятую на микровесах с точностью до $2 \cdot 10^{-5}$ г, помещают в платиновый тигель, добавляют 1 г K_2CO_3 /отвешивают на технических весах/, тщательно перемешивают и сплавляют в муфельной печи при 850-900°С в течение 20 мин. Сплав выщелачивают горячей водой /60-70 мл/ в стакан емкостью 200 мл. Раствор нагревают до полного распадения сплава. Тщательно обмывают тигель и крышку, промывные воды присоединяют к основному раствору.

Таблица 5

Величина навески и объем растворов для различных содержаний фтора

Предполагаемое содержание фтора, %	Навеска мг	Объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл	Содержание фтора в аликвотной части раствора, мкг
5 - I5	I0	5	I0 - 30
I5 - 20	I0	3	I8 - 25
20 - 30	5	5	20 - 30
30 - 50	5	3	I8 - 30

При анализе минералов, не требующих предварительного отделения мешающих элементов /содержание фтора значительно больше содержания алюминия или бериллия/, полученный после выщелачивания сплава раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают до метки перегнанной водой и перемешивают. Часть раствора отфильтровывают через фильтр с белой лентой в сухую коническую колбу. Первую порцию фильтрата /I0-I5 мл/ отбрасывают. Аликвотную часть фильтрата 2-5 мл /см. табл. 5/ помещают в мерную колбу на 50 мл. Аликвотная часть должна содержать от 5 до 30 мкг фтора. Фтор определяют фотометрическим методом, как описано выше.

Для отделения мешающих элементов раствор, полученный после выщелачивания сплава, нагревают на плитке до 80-90°С, добавляют 2 мл раствора хлористого железа в соляной кислоте /см. реактивы/, тщательно перемешивают и нагревают на слабо нагретой плитке до коагуляции осадка, не доводя до кипения.

Остывший раствор переносят в мерную калиброванную колбу на 250 мл, доливают до метки перегнанной водой и перемешивают. Перед фильтрованием раствор взбалтывают, чтобы уплотнить осадком фильтр. Отфильтровывают часть раствора через сухой двойной фильтр с белой лентой в сухую коническую колбу. Первую порцию фильтрата /I0-I5 мл/ отбрасывают.

Аликвотную часть отфильтрованного раствора отбирают калиброванной пипеткой, помещают в мерную колбу на 50 мл и определяют фтор фотометрическим методом, как описано выше.

Ш. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В СОЛЯНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ

Для ускорения анализа фтор можно определять в солянокислом растворе, приготовленном для определения других элементов, например, кремневой кислоты по инструкции НСАМ № 101-Х. По этой инструкции навеску сплавляют с 3 г смеси соды и буры в отношении 2:1 и выщелачивают водой. Добавляют 100 мл соляной кислоты 1:3, раствор переносят в мерную колбу на 500 мл [x/] и доливают до метки водой.

Для определения фтора аликвотную часть полученного раствора 100 мл помещают в стакан емкостью 250 мл и нейтрализуют 20%-ным раствором едкого натра до появления легкой мути, вносят 1 г $KNaCO_3$ /отвешивают на технических весах/, нагревают до растворения соли и добавляют 2 мл раствора хлористого железа, 3,5 н. по соляной кислоте и содержащего 25 мг Fe в 1 мл. Нагревают до коагуляции осадка, не доводя до кипения. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 200 мл и доливают до метки водой.

Часть раствора отфильтровывают через сухой двойной фильтр с белой лентой. Первую порцию фильтрата отбрасывают. Аликвотную часть отфильтрованного раствора /не более 10 мл/, содержащую 5-25 мкг фтора, помещают в мерную колбу на 50 мл, обмывают стенки колбы водой, приливают 0,5 мл раствора ализаринкомплексона и нейтрализуют раствор, добавляя по каплям соляную кислоту 1:20 до перехода фиолетовой окраски ализаринкомплексона в желтую. Добавляют смешанный реагент, доливают до метки водой, перемешивают и фотометрируют как описано выше.

В солянокислом растворе фтор может быть определен с погрешностью, не превышающей допустимые расхождения, при содержании его в пробе более 0,5%. Чувствительность можно повысить, если брать для определения не 100 мл основного раствора, а 150 или 175 мл.

---

x/ Объем исходного раствора может быть иным в зависимости от хода анализа, в процессе которого получается солянокислый раствор.

Метод проверен авторами при определении фтора в фосфоритах, касситеритфлюоритовой руде и в силикатах различного состава.

Содержание фтора в растворе рассчитывают по формуле:

$$\% F = \frac{m \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot 100}{H \cdot V_2 \cdot V_4 \cdot 1000}$$

где m – количество фтора, найденное в аликвотной части фотометрируемого раствора по графику, мкг;

V_1 – объем исходного раствора, содержащего взятую навеску /500/, мл;

V_2 – объем аликвотной части исходного раствора, взятой для определения фтора /100 мл/, мл;

V_3 – объем раствора с осадком /после осаждения мешающих элементов – 200 мл/, мл;

V_4 – объем аликвотной части отфильтрованного раствора, взятой для фотометрирования /10/, мл;

H – навеска анализируемого материала, мг.

Предлагаемым методом можно воспользоваться для определения фтора в технологических растворах. В этом случае берут такую аликвотную часть раствора, в которой содержится не более 3 мг фтора, разбавляют водой до 100 мл и далее выполняют определение /нейтрализация, добавление $KNaCO_3$, осаждение мешающих элементов и фотометрирование/ так, как указано выше.

Содержание фтора в технологических растворах рассчитывают по формуле:

$$г\ F\ в\ 1\ л = \frac{m \cdot V_3 \cdot 10^{-3}}{V_4 \cdot V_1}$$

где V_1 – объем аликвотной части технологического раствора, взятой для определения фтора /аликвотная часть должна содержать не более 3 мкг фтора/, мл.

Остальные обозначения те же, что и в предыдущей формуле.

№ I39-X

IУ. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА ПОСЛЕ ОТДЕЛЕНИЯ ЕГО ОТ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПИРОГИДРОЛИЗОМ

Отделение фтора пирогидролизом основано на способности минерального сырья разлагаться при высокой температуре водяным паром или влажным воздухом. При этом образуются основные окислы и фтористоводородная кислота, которая количественно удаляется из анализируемого материала и конденсируется в приемнике. Фториды щелочных и щелочноземельных металлов, а также фториды бериллия в процессе пирогидролиза разлагаются с трудом, так как в присутствии этих элементов образуются окислы основного характера, которые сразу же поглощают фтористоводородную кислоту. К материалам, не содержащим кремнекислоты, добавляют силикат натрия, который необходим для отгонки фтора. Кроме того, силикат натрия способствует более полному вскрытию анализируемого материала. Пирогидролиз проводят в присутствии кислотообразующих соединений, щелочные соли которых достаточно прочны и малорастворимы[2,3,7]. В качестве таких ускорителей применяют TiO_2, Al_2O_3, U_3O_8, WO_3 и другие окислы. В предлагаемой инструкции в качестве ускорителя реакции отделения фтористоводородной кислоты применяется окись алюминия. В присутствии окиси алюминия пирогидролитическое отделение фтористоводородной кислоты идет при I200°С. Лодочку с навеской помещают в кварцевую трубку и нагревают в трубчатой печи. Дистиллят собирают в стеклянный сосуд. В аликвотной части полученного дистиллята определяют фтор фотометрическим методом с ализаринкомплексонатом церия.

Метод рекомендуется для определения фтора в горных породах, рудах и минералах при содержании его от 0,0I до I0%.

Расхождения между основными и повторными определениями укладываются в допустимые расхождения инструкции по внутрилабораторному контролю[4].

Для содержаний более 5% допустимых расхождений в таблице инструкции по внутрилабораторному контролю не имеется. По данным авторов для содержания фтора от 5 до I0% расхождения между основными и повторными определениями составляют

Таблица 6

Допустимые расхождения[4]

Содержание фтора, %	Допустимые расхождения, отн.%
2,0 - 4,99	18
1,0 - 1,99	22
0,5 - 0,99	28
0,2 - 0,499	34
0,1 - 0,199	40
0,05 - 0,099	49
0,02 - 0,049	55
0,01 - 0,019	63

11% отн. /расхождения рассчитывались, как и в инструкции по внутрилабораторному контролю, с 95%-ной доверительной вероятностью/.

Реактивы и материалы

1. Кислота соляная, разбавленная 1:10.

2. Натрий едкий, 20%-ный раствор.

3. Силикат натрия Na_2SiO_3, х.ч.

4. Церий III азотнокислый, 0,02 М раствор. Навеску 8,6846г азотнокислого церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л, доливают водой до метки и перемешивают.

5. Окись алюминия.

6. Пятиокись ванадия.

7. Буферный раствор pH=4,5. Навеску уксуснокислого натрия 100 г и 50 мл ледяной уксусной кислоты растворяют в дистиллированной воде и доливают водой до 1 л.

8. Смешанный реагент - ализаринкомплексонат церия. Навеску ализаринкомплексона 0,193 г помещают в мерную колбу на 500 мл, приливают 100 мл воды, 1 мл концентрированного раствора аммиака и перемешивают до полного растворения ализаринкомплексона. Затем приливают 200 мл ацетона, 75 мл буферного раствора с pH=4,5, 25 мл 0,02 М раствора азотнокислого церия, доливают раствор до метки и перемешивают. Устой-

чивость смешанного реагента зависит от применяемого ализаринкомплексона. Для работы можно пользоваться только прозрачным раствором смешанного реагента.

9. Стандартные растворы фтора - см. часть I, реактивы.

I0. Индикаторная бумага универсальная /pH I-I0/.

II. Стандартные образцы с установленным содержанием фтора.

Аппаратура

I. Электропечь трубчатая СУОЛ-0,I5 I,4/I2 МВ или СУОЛ-0,I5 2/I2 МР [x/].

2. Трубка кварцевая с холодильником /рис. I/. Общая длина трубки с холодильником составляет 420 мм для печи длиной I40 мм или 480 мм для печи длиной 200 мм. Диаметр трубки может быть I4-I5 мм, длина холодильника - I20 мм, диаметр холодильника - 30 мм.

3. Парообразователь /рис. I/. Плоскодонную колбу емкостью 0,6 л закрывают пробкой с двумя отверстиями. В одно отверстие вставляют трубку с воронкой длиной ~ 400 мм так, чтобы конец трубки почти касался дна колбы. Трубка служит для регулирования давления, а также для пополнения парообразователя водой. Через второе отверстие вставляют изогнутую трубку для соединения парообразователя с кварцевой трубкой.

4. Изогнутая кварцевая трубка для соединения /на шлифе/ парообразователя с кварцевой трубкой /рис. I,5/.

5. Алонж кварцевый для соединения /на шлифе/ кварцевой трубки с приемником /рис. I,6/.

6. Лодочки фарфоровые № I или кварцевые /длина 50 мм, ширина 8-I0 мм, высота 6-7 мм/.

7. Тигли фарфоровые № 2 или № 3.

8. Регулятор напряжения РНО-250-2.

9. Термопара ПП-I.

I0. Миллиамперметр МПП-I54.

II. Электроплитка /для парообразователя/.

I2. Крючок из жаростойкой проволоки /длиной около 400 мм/ для введения лодочки в кварцевую трубку.

---

x/ При отделении фтора пирогидролизом можно использовать трубчатую печь и кварцевую аппаратуру другой конструкции. В этом случае режим отгонки фтора должен быть разработан на стандартных образцах с известным содержанием фтора.

Ход анализа

Подготовка прибора

Прибор собирают согласно схеме /рис. I/. Кварцевую трубку /рис. I,I/ промывают горячей водой. В колбу-парообразователь /рис. I,3/ через воронку /рис. I,7/ вводят несколько крупинок пористого стекла для предотвращения толчков при кипении и наливают воду приблизительно до половины объема. Кварцевую трубку помещают в трубчатую электропечь /рис. I,2/. К концу А кварцевой трубки присоединяют парообразователь с помощью изогнутой трубки /рис. I,5/, к концу Б присоединяют алонж /рис. I,6/ и подставляют приемник для сбора конденсата. Холодильник наполняют водой. Включают трубчатую печь и плитку парообразователя в электросеть. Нагревают печь до I200°С. Воду в колбе нагревают до кипения.

Подготовка пробы

Величина навески зависит от предполагаемого содержания фтора в анализируемом материале /табл. 7/. Для навесок менее 50 мг пользуются микроаналитическими весами. Навеску пробы помещают в фарфоровый тигель № 2 или № 3, добавляют 0,I5 г силиката натрия, 0,3–0,4 г окиси алюминия и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Смесь переносят в кварцевую или фарфоровую лодочку, распределяя ее равномерно по всей длине лодочки. Остаток смеси со стенок тигля "смывают" небольшим количеством окиси алюминия /~ 0,I г/ в ту же лодочку.

Таблица 7

Величина навески и объем раствора для различных содержаний фтора

Предполагаемое содержание фтора, %	Навеска мг	Объем анализируемого раствора, мл	Объем аликвотной части раствора, мл
0,0I – 0,I	200	I00	25
0,I – 0,5	I00	I00	I0 – 25
0,5 – 5,0	I0 – 20	I00	I0
5 – I0	I0	250	I0
> I0	5	250	2 – 5

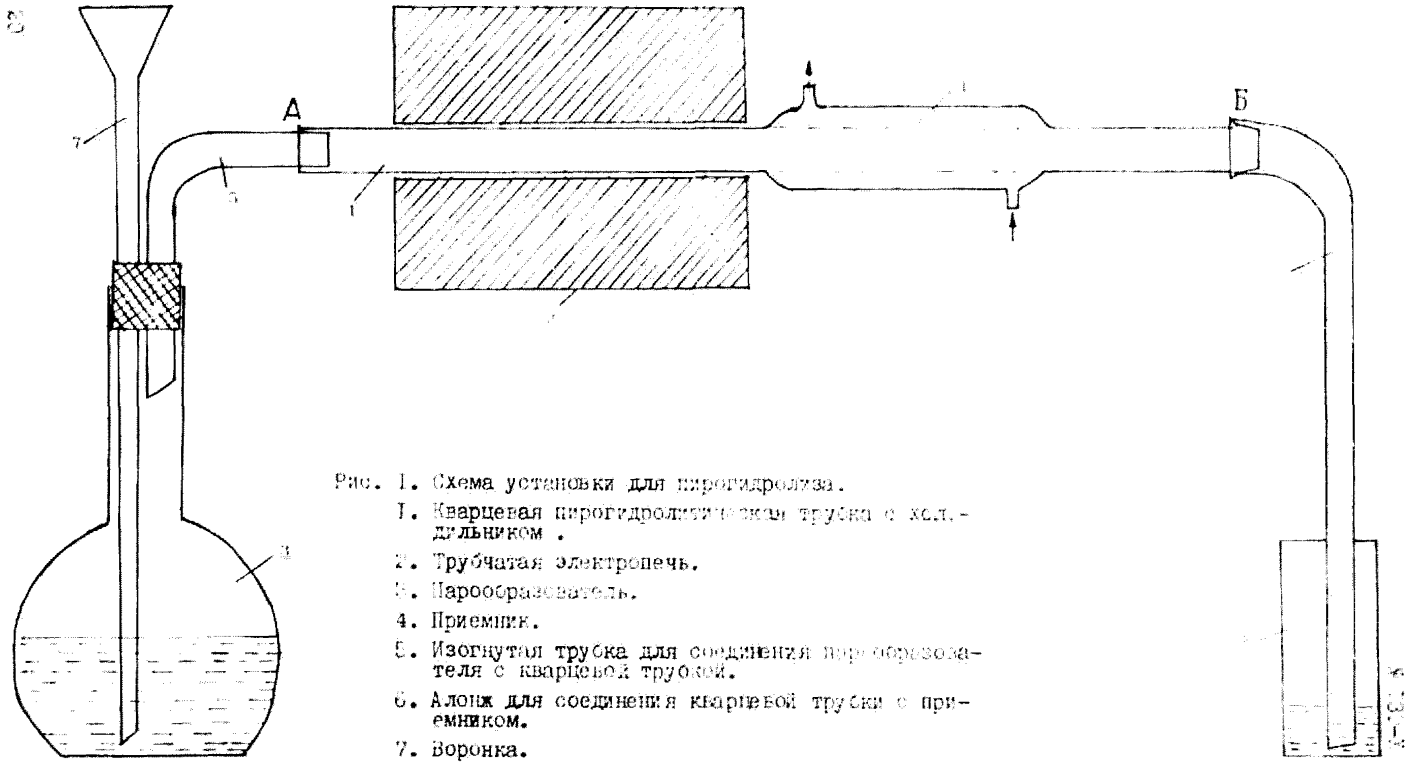

Рис. 1. Схема установки для пирогидролиза.

1. Кварцевая пирогидролитическая трубка с холодильником.
2. Трубчатая электропечь.
3. Парообразователь.
4. Приемник.
5. Изогнутая трубка для соединения парообразователя с кварцевой трубкой.
6. Алонж для соединения кварцевой трубки с приемником.
7. Воронка.

Пирогидролиз

Подставляют под алонж приемник для конденсата /стакан емкостью 100 мл, в который наливают столько воды, чтобы конец алонжа был погружен в воду, то есть 10-15 мл/. Отсоединяют парообразователь от кварцевой трубки, крючком из жаростойкой проволоки быстро вдвигают лодочку с реакционной смесью в самую горячую часть трубки и сразу снова присоединяют парообразователь. Пирогидролиз ведут в течение 40 минут при 1200°С. Температуру контролируют термопарой и при необходимости регулируют с помощью регулятора напряжения.

По окончании пирогидролиза отсоединяют парообразователь и с помощью крючка, осторожно, чтобы не просыпать реакционную смесь, извлекают лодочку из трубки[х/]. Затем отсоединяют алонж /рис. 1,6/ и промывают его водой из промывалки, собирая промывные воды в приемник с конденсатом. Объем раствора не должен превышать 90 мл. Раствор переносят из стакана в мерную колбу [хх/], доливают водой до метки и перемешивают.

Примечание. Чтобы подготовить прибор к пирогидролизу следующей пробы, в колбу парообразователя добавляют через воронку горячую воду до половины объема и нагревают до кипения /нельзя добавлять воду во время пирогидролиза/. Присоединяют алонж /рис. 1,6/ к кварцевой трубке и подставляют под него приемник для новой пробы. Если температура печи равна 1200°С, можно приступать к разложению новой пробы.

Фотометрическое определение фтора в растворе[6,8]

Аликвотную часть раствора, содержащую не более 50 мкг фтора [ххх/], помещают в мерную колбу на 50 мл, добавляют воду до 25 мл, прибавляют очень точно из бюретки 10 мл смешан-

х/ В случае просыпки реакционной смеси следует дать установке охладиться до комнатной температуры, извлечь трубку из печи и тщательно очистить ее.

хх/ Объем мерной колбы зависит от предполагаемого содержания фтора /см. табл. 7/.

ххх/ Объем аликвотной части раствора для фотометрирования устанавливают по таблице 7.

ного реагента, доливают водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора через 30 минут на фотоколориметре ФЭК-56, ФЭК-Н-57, ФЭК-60 со светофильтром при λ = 600-620 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Раствором сравнения служит раствор, содержащий смешанный реагент. Содержание фтора в аликвотной части анализируемого раствора находят по калибровочному графику. По ходу анализа ведут глухой опыт, начиная с пирогидролиза.

При массовой работе рекомендуется сделать два-три глухих опыта для каждой пирогидролитической установки и получить среднее значение оптической плотности раствора глухого опыта. Эту величину периодически проверяют. Обычно оптическая плотность раствора глухого опыта не превышает 0,018-0,020 при объеме аликвотной части 25 мл из общего объема 100 мл, что соответствует 1,5-2 мкг фтора в аликвотной части.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы на 50 мл вносят 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора фтористого натрия, содержащего 10 мкг фтора в 1 мл /0; 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50 мкг фтора/, добавляют воду до объема 25 мл, прибавляют очень точно 10 мл смешанного реагента и доливают водой до метки. Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов, как описано при фотометрировании проб.

По результатам измерений строят калибровочный график. Содержание фтора вычисляют по формуле:

$$\% F = \frac{(m - m_0) \cdot 100 \cdot V_1}{V_2 \cdot H \cdot 1000}$$

где m – количество фтора в аликвотной части анализируемого раствора, найденное по калибровочному графику, мкг;

m_0 – количество фтора в аликвотной части раствора глухого опыта, найденное по калибровочному графику, мкг;

V_1 – общий объем анализируемого раствора, мл;

V_2 – объем аликвотной части анализируемого раствора, мл;

H – навеска, мг.

Для контроля правильности определения рекомендуется периодически определять фтор в одном-двух стандартных или контрольных образцах с установленным содержанием фтора.

Исправность /герметичность/ новой пирогидролитической установки проверяют по результатам определения фтора в нескольких образцах с известным содержанием фтора.

Определение фтора в сульфидных рудах

При определении фтора в сульфидных рудах в ход анализа вносятся изменения. При пирогидролизе сульфидных руд выделяется элементарная сера, которая попадает в конденсат и мешает фотометрическому определению фтора. Чтобы предотвратить это, перед началом пирогидролиза в приемник конденсата вносят 4-5 капель 20%-ного раствора едкого натра для растворения серы. Если тем не менее конденсат окажется мутным из-за попадания в него элементарной серы, проверяют pH раствора по универсальной индикаторной бумаге и добавляют по каплям раствор щелочи до pH = 8-9. Если при этом сера растворяется не полностью, раствор нагревают на электроплитке до полного просветления. Остывший до комнатной температуры раствор переносят из стакана в мерную колбу на 100 мл и доливают метки водой.

Для определения фтора отбирают аликвотную часть полученного раствора в мерную колбу на 50 мл, добавляют воду до 25 мл и, приливая по каплям разбавленную 1:10 соляную кислоту, устанавливают pH=5 по универсальной индикаторной бумаге. Доливают водой до метки, перемешивают и фотометрируют раствор, как описано выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валах Р. Способ определения фтора в металлическом алюминии. РЖХИМ, 19У, 137, 1964.

2. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. Изд. "Мир", 1968, 229.

3. Кукишева Т.Н., Синицына Е.С., Ефимова Н.С. Фотометрическое определение фтора в закиси-окиси урана. ЖАХ XXXУI, 5, 953, 1971.

4. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. ВИМС, НСАМ, 1975.

5. Миллер А.Д., Капитонова Т.А. Метод определения фтора без предварительной отгонки. В сб. ИМГРЭ "Методы анализа редкометальных минералов, руд и горных пород", вып. 2,1971.

6. Минин А.А., Бармина Г.А., Филиппова Л.П. Дифференциальное фотометрическое определение фтора в сварочных флюсах. Зав. лаб. XXXП, 4, 418, 1966.

7. Николаев П.С., Суворова С.Н., Гурович Е.И., Пека И., Корчемная Е.К. Аналитическая химия фтора. Изд. "Наука", М., 1970, стр. 61.

8. Филиппова Л.П. Исследования в области синтеза ализаринкомплексона и его применение для прямого фотометрического определения фтора. Автореферат диссертации на соискание степени кандидата химических наук. Пермь, 1972.

9. Хализова В.А., Полупанова Л.И., Алексеева А.Я. Исследование реакции образования ализаринкомплексоната фторида церия. Материалы семинара МДНТП, 1972.

10. Хализова В.А., Полупанова Л.И., Бебешко Г.И., Алексеева А.Я. Изучение селективной реакции образования ализаринкомплексоната фторида церия с целью определения фтора в минеральном сырье. ЖАХ, XXX, вып. II, 1975, 2201-2206.

11. Belcher R., Leonard M.A., West T.S.J. Chem.Soc. 1958, 2390.

12. Belcher R., West T.S. Talanta 12, 1961, 853.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 - Х № 53 - Х	№ I03 - Х
№ 92 - Х	№ II3 - Х
№ 90 - Х	№ II5 - Х
№ 9 - ЯФ	№ II6 - ЯФ
№ I3 - Х	№ II9 - Х

Заказ № 21. Л-59029. 8/X 76г. Объем 1,0 уч.-изд.л.
Тираж 1000

Ротапринт ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников"при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
УП.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускается отклонения на 0,5-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru