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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 85—Х

ФТОР

МОСКВА
1969

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от I8 мая I964 года

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от I ноября I954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы
Инструкция № 85 Х

ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА ТИТРОВАНИЕМ НИТРАТОМ ТОРИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОТГОНКОЙ В ВИДЕ КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1969 г.

Для отделения от мешающих элементов фтор отгоняют в виде кремнефтористоводородной кислоты при температуре не выше 140°С, в присутствии измельченного кварца и разбавленной серной кислоты[5,7]. Чтобы избежать при перегонке мешающего действия алюминия, циркония, титана, образующих комплексные соединения со фтором, к раствору прибавляют фосфорную кислоту.

Отгонке фтора мешает гелеобразная кремневая кислота, выделяющаяся из растворов в осадок и захватывающая часть фтора.

При анализе кислоторастворимых материалов (фосфориты), не содержащих разлагаемых кислотами силикатов, фтор отгоняют непосредственно из навески. Породы, содержащие в навеске не более 40 мг кремнекислоты (топаз, флюориты), разлагают сплавлением с содой. Породы, богатые кремнекислотой, спекают с двукратным количеством карбоната калия-натрия и спек обрабатывают водой. При обработке спека водой кремневая кислота не пептизируется[3]. Пробы, содержащие органическое вещество, предварительно обжигают в фарфоровых тиглях при 500°С в течение часа[1]. Сульфидные породы сплавляют с перекисью натрия.

Если в породе присутствуют небольшие количества сульфидов, то в дистилляционную колбу вводят окислитель-перманганат калия.

Метод рекомендуется для анализа горных пород и минералов при содержании фтора 2,0% и выше.

Таблица I

Допустимые расхождения[4]

Содержание фтора, %	Допустимые расхождения, отн. %
50-59,99	2,4
40-49,99	2,8
30-39,99	3,7
20-29,99	4,6
10-19,99	7,3
5- 9,99	11
2- 4,99	18

Реактивы и материалы

1. Кислота серная, разбавленная 1:1. Серную кислоту d 1,84[x] нагревают до появления густых паров, охлаждают и разбавляют до нужной концентрации, вливая кислоту в воду.

2. Кислота соляная, 0,1 н. раствор. 8,23 мл соляной кислоты d 1,19 доливают водой до 1 л.

3. Кислота фосфорная (орто), d 1,7.

4. Натр едкий, 10%-ный и 0,1 н. растворы (4 г едкого натра в 1 л воды).

5. Калий-натрий углекислый.

6. Натрий углекислый.

7. Перекись натрия.

8. Буферный раствор. 200 мл 1 М раствора монохлоруксусной кислоты нейтрализуют раствором едкого натра по фенолфталеину, прибавляют еще 200 мл 1 М раствора монохлоруксусной кислоты и доливают водой до 1 л. Величину pH раствора проверяют на pH-метре и, если она не укладывается в установленный интервал (2,9 – 3,1), то прибавляют понемногу 10 н. раствор едкого натра, доводя pH буферного раствора до 3.

9. Торий азотнокислый, 0,05 н. титрованный раствор. 6,9 г азотнокислого тория [$Th(NO_3)_4\ 4\ H_2O$] растворяют в воде, раствор фильтруют в мерную колбу на 1 л и доливают водой до метки. 1 мл раствора соответствует 0,95 мг фтора.

Титр раствора азотнокислого тория устанавливают по чистому фтористому натрию в условиях определения или весовым путем – взвешиванием ThO_2.

Титр азотнокислого тория при весовом определении рассчитывают по формуле

$$\frac{А \cdot 0,2877}{Б},$$

где А – вес осадка окиси тория, г;

Б – объем раствора азотнокислого тория, взятого для осаждения, мл.

---

x) d – относительная плотность.

0,2877 - коэффициент пересчета окиси тория на фтор.

10. Натрий фтористый, стандартный раствор. 2,21 г дважды перекристаллизованного и высушенного при 105-110°С фтористого натрия растворяют в свежеперегнанной дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л и доливают водой до метки. 1 мл раствора содержит 1 мг фтора.

11. Бумага лакмусовая.

12. Натрий ализаринсульфоновокислый (ализарин S), 0,1%-ный раствор.

13. Фенолфталеин, 1%-ный раствор в 60%-ном этиловом спирте.

14. Песок кварцевый, истертый до 200 меш.

А п п а р а т у р а

Прибор для отгонки фтора (рис. 1)

1. Колба перегонная (Б) емкостью 150-250 мл, снабженная каплеуловителем типа ловушки Кьельдаля и муфтой для термометра.

2. Колба емкостью 1 л (А) (парообразователь).

3. Холодильник шариковый.

4. Колбонагреватели электрические (два).

5. Термометр химический 0-250°С.

Ход анализа

Разложение материала

1. Породы, разлагаемые кислотами (фосфаты, фторкарбонаты). Навеску 0,5-1,0 г помещают в перегонную колбу, приливают 30 мл воды и отгоняют фтор как описано ниже.

2. Породы, неразлагаемые кислотами и содержащие не более 40-50 мг кремнекислоты в навеске. Навеску 0,1-0,2 г смешивают в платиновом тигле с 2-3 г соды и сплавляют до прекращения выделения пузырьков газа. Сплав выщелачивают в ста-

кан 10-20 мл горячей воды и слабо нагревают до распадения. Содержимое стакана охлаждают, нейтрализуют серной кислотой 1:1, прибавляя ее по каплям до прекращения выделения углекислого газа, переносят в перегонную колбу и обмывают стакан небольшими порциями воды. Общий объем жидкости в перегонной колбе должен составлять 35-40 мл.

3. Породы, содержащие большие количества кремнекислоты. Навеску 0,5 - 1,0 г смешивают в платиновом тигле с двукратным количеством углекислого калия-натрия и спекают при 500°С в течение часа. Остывший спек переносят в стакан и далее поступают как при сплавлении с содой.

4. Сульфидные породы. Навеску 0,5-1,0 г смешивают в никелевом тигле тонкой стеклянной палочкой с 3 г сухой неразложившейся (желтой) перекиси натрия. Сверху насыпают тонкий слой перекиси натрия и нагревают для удаления влаги на электрической плитке с открытой спиралью. Затем смесь сплавляют в пламени горелки или в специально отведенной для этого муфельной печи, повышая температуру постепенно, во избежание разбрызгивания. Доводят температуру до 600-700°С и выдерживают при спокойном плавлении 5-10 минут. Тигель охлаждают, сплав выщелачивают водой, раствор нейтрализуют на холоду серной кислотой 1:1 и помещают в перегонную колбу.

Отгонка фтора

В перегонную колбу, в которую помещена навеска или переведенная в раствор проба, вносят 40 мл серной кислоты 1:1, 2 мл фосфорной кислоты d 1,7, 0,1-0,2 г кварцевого песка и несколько крупинок пористого стекла[x)] для предотвращения толчков при кипении. Колбу закрывают пробкой, соединенной с холодильником. Парообразователь наполняют водой более, чем наполовину, и помещают на дно также несколько крупинок пористого стекла. Парообразователь и перегонную колбу нагревают на электрических колбонагревателях. Приемником служит стакан емкостью 400-500 мл.

x) Пористое стекло приготовляется дроблением пористых пластинок из бракованных стеклянных тиглей.

Колбу с водой нагревают до кипения, выпуская образующийся пар в воздух (зажим "а" закрыт, зажим "в" открыт). Нагревают дистилляционную колбу до 125-130°С и затем пропускают в нее пар, открывая зажим "а" и закрывая зажим "в".

Поддерживая температуру в перегонной колбе 140±5°С, отгоняют фтористоводородную кислоту с водяным паром до тех пор, пока в приемнике соберется 250-350 мл дистиллята.

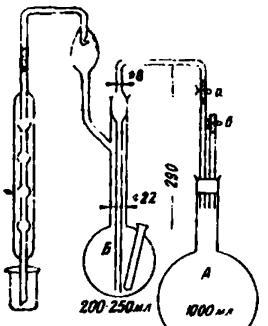


Рис.1. Прибор для отгонки кремнефтористоводородной кислоты с водяным паром.

Объемное определение фтора

Дистиллят нейтрализуют по фенолфталеину 0,1 н. раствором едкого натра, переносят раствор в мерную колбу на 500 мл и доливают водой до метки.

При низком содержании фтора объем дистиллята предварительно сокращают. Для этого его нейтрализуют 10%-ным раствором едкого натра до посинения лакмусовой бумаги и выпаривают

в платиновой чашке [x] до 50 мл, следя за тем, чтобы раствор сохранял щелочную реакцию. Упаренный дистиллят можно также перенести в мерную колбу на 100 мл и довести водой до метки.

Для определения фтора отбирают аликвотную часть раствора 50 мл, прибавляют 5 капель 0,1%-ного раствора ализаринсульфоната и 0,1 н. раствор соляной кислоты точно до исчезновения розового окрашивания индикатора. Прибавляют 2,5 мл буферного раствора и титруют 0,05 н. раствором азотнокислого тория, прибавляя его по каплям, при перемешивании, до появления розовой окраски.

Вычисление результатов анализа. Содержание фтора в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$\%F = \frac{T \cdot O}{H} \cdot 100$$

где: Т - титр раствора азотнокислого тория, выраженный в граммах фтора;

О - объем раствора азотнокислого тория, пошедшего на титрование, мл;

Н - навеска, соответствующая аликвотной части испытуемого раствора, взятой для титрования, г.

Литература

1. Бочарова А.П. Методы определения фтора. Научно-методические и производственные материалы лабораторий Министерства геологии, ВИМС, бюллетень № 10 (102), 1951, стр.9.

2. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957, стр. 756.

3. Данилова В.В. К геохимии рассеянного фтора. Труды Биогеохимической лаборатории АН СССР, УП, 76, 1944.

[x] Выпаривать подщелоченный дистиллят в стеклянной или фарфоровой чашке нельзя, т.к.при этом получаются пониженные результаты.

4. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства Геологии СССР, 1968 г.

5. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 8, Изд-во "Недра", 1965, стр.241.

6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. "Химия", 1966, стр.885.

7.Willard H.H.,Winter O.B. Volumetric method for determination of fluorine. Jnd.Engl.chem.Anal.Ed. 5,7 (1933);см. также Z.anal.Chem.96,213 (1934).

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПО ОСЛАБЛЕНИЮ ОКРАСКИ РАСТВОРА КОМПЛЕКСА ТОРИЯ С АРСЕНАЗО [x)]

Сущность метода

Определение фтора основано на его способности образовывать с торием бесцветный фторидный комплекс, более прочный, чем окрашенный комплекс с арсеназо I. По степени ослабления окраски комплексного соединения тория с арсеназо I судят о количестве фтора, вошедшего в реакцию с торием [3,4,5,6]. Реакцию проводят в растворе, pH которого равен 2. Окраска раствора ослабевает тотчас же после прибавления фтор-ионов. Оптическая плотность растворов не подчиняется закону Бугера-Беера. График зависимости оптической плотности от концентрации фтора представляет собой вогнутую линию (рис.2). Максимум светопоглощения комплекса тория с арсеназо находится в области 570-580 ммк. Обнаруживаемый минимум составляет 0,01-0,02 мкг/мл фтора.

Определению фтора мешают: I. Элементы, образующие окрашенные соединения с арсеназо при pH =2 (напр., железо III, алюминий, цирконий, титан, уран VI, редкоземельные элементы, вольфрам); 2. Элементы, связывающие в комплексные соединения фтор (алюминий, титан, цирконий); 3. Анионы, при взаимодействии которых с торием образуются труднорастворимые или комплексные соединения (фосфаты, сульфаты).

Интенсивность окраски комплекса тория с арсеназо снижается в присутствии большого количества солей и в том числе солей щелочных металлов, которые влияют на "ионную силу" раствора.

Мешающее действие сопутствующих элементов устраняется отгонкой фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты или

---

x) Внесена в НСАМ Химико-аналитической лаборатории ВСЕГЕИ, 1968.

гидролитически - выделением гидроокисей металлов, кремнекислоты и фосфата (в присутствии избытка трехвалентного железа) аммиаком.

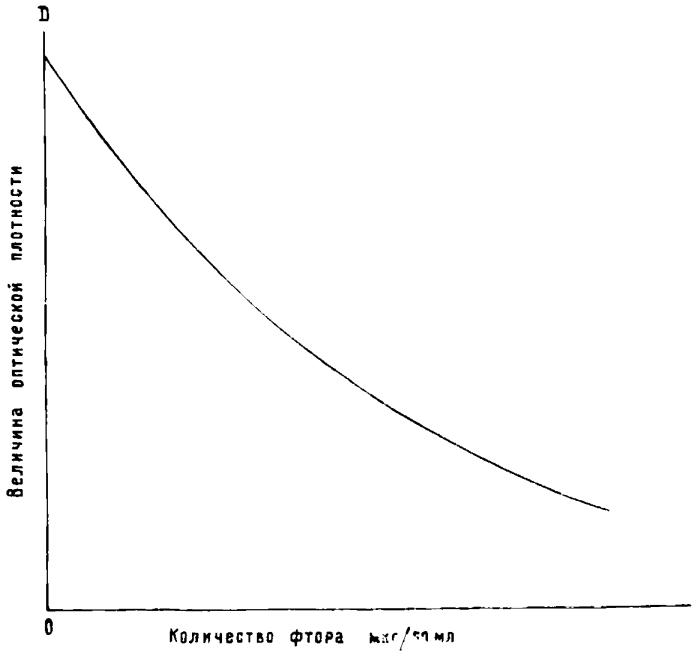


Рис.2. Форма калибровочного графика.

Фтор отгоняют в виде кремнефтористоводородной кислоты с водяным паром из раствора, содержащего серную и фосфорную кислоты и мелкорастертый кварцевый песок, при температуре не выше 140°С. Фосфорную кислоту добавляют для того, чтобы связать алюминий, титан, цирконий и этим высвободить фторионы из комплексных соединений, и следовательно, облегчить образование кремне-фтористоводородной кислоты. Чтобы предупредить попадание в дистиллят серной и фосфорной кислот, для перегонки используют колбы, снабженные каплеуловителем типа ловушки Кьельдаля (рис.1).

Отгонке фтора мешает гелеобразная кремневая кислота, выделяющаяся из раствора в осадок и захватывающая часть фтора.

Гидролитическое отделение мешающих элементов осаждением аммиаком следует применять для пород, содержащих не более 1% фтора; при более высоком содержании фтор может частично задерживаться осадком гидроокисей, либо удерживать в растворе алюминий, который затем переходит в фильтрат. Этот способ не применим также при определении фтора в породах, содержащих сульфаты: при осаждении гидроокисей аммиаком сульфат-ионы проходят в фильтрат вместе со фтором и мешают определению.

Для разложения природных материалов применяют, в зависимости от их состава, различные методы. При анализе фосфатов и фторкарбонатов пробу разлагают кислотами непосредственно в процессе отгонки. Породы, неразлагаемые кислотами и содержащие в навеске не более 40-50 мг кремнекислоты, разлагают сплавлением с содой. Породы, содержащие большие количества кремнекислоты и более 0,5% фтора, спекают с двукратным количеством карбоната калия-натрия: при обработке спека водой кремнекислота переходит в форму, не способную к пептизации[1]. Породы, содержащие большие количества кремнекислоты и не более 0,5% фтора, можно сплавлять с карбонатом калия-натрия с добавлением окиси цинка: после выщелачивания сплава водой силикат цинка остается в нерастворимом остатке. Сульфидные породы сплавляют с перекисью натрия. Если при перегонке присутствуют небольшие количества сульфидов, то в дистилляционную колбу вводят окислитель-перманганат калия.

Фотоколориметрический метод предназначается для определения фтора при содержании его от 0,02 до 5% в силикатных породах, фосфоритах, фторкарбонатах и сульфидах. Для отделения от мешающих компонентов используется отгонка фтора; при содержании фтора не более 1,0% может быть применено гидролитическое отделение.

Погрешность определения при содержании фтора от 0,05 до 5% укладывается в допустимые расхождения (см.табл.I). При содержании фтора от 0,02 до 0,05% расхождение между параллельными определениями не превышает 60% отн. (по опыту работы лаборатории).

Таблица 2

Допустимые расхождения [2]

Содержание фтора, абс.%	Допустимые расхождения отн. %
2 - 4,99	I8
I - I,99	20
0,5 - 0,99	30
0,2 - 0,499	37
0,I - 0,I99	46
0,05 - 0,099	49

Реактивы и материалы

I. Кислота серная, разбавленная I:I и 2:I
2. Кислота соляная, разбавленная I:I и I:I00
3. Кислота фосфорная, d I,70[x)]
4. Аммиак, 25%-ный раствор и разбавленный I:I0
5. Аммоний хлористый, 2%-ный нейтральный раствор.
6. Железо хлорное ($FeCl_3$), 25%-ный раствор.
7. Калий марганцевокислый, I%-ный раствор.
8. Натрий углекислый, безводный и 3%-ный раствор.
9. Натрий-калий углекислый.
I0. Окись цинка.
II. Перекись натрия.
I2. Арсеназо-I, 0,05%-ный раствор

x) d - относительная плотность

13. Стандартные растворы фтора.

Раствор А. Навеску чистого сухого фтористого натрия 0,2211 г растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 мл раствора А содержит 100 мкг фтора.

Раствор Б. 100 мл раствора А доливают водой до 1 л. 1 мл раствора Б содержит 10 мкг фтора.

Растворы хранят в сосудах из полиэтилена.

14. Стандартный раствор тория. 1 г азотнокислого тория ($Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$) растворяют в 1 л воды. Титр раствора устанавливают весовым методом. Разбавляя полученный раствор, готовят раствор, содержащий 30 мкг тория в 1 мл. На каждые 100 мл последнего раствора добавляют 1 мл соляной кислоты d 1,19.

15. Бумага индикаторная " лакмусовая".

16. Индикатор α - динитрофенол, насыщенный водный раствор.

17. Песок кварцевый, истертый до 200 меш.

Аппаратура

Прибор для отгонки фтора (см.рис.1)

1. Колба перегонная (Б) емкостью 150-250 мл, снабженная каплеуловителем типа ловушки Кьельдаля и муфтой для термометра.
2. Колба емкостью 1 л (А) (парообразователь).
3. Холодильник шариковый.
4. Колбонагреватели электрические (два).
5. Термометр химический 0-250°С.

Ход анализа

Разложение материала и отгонка фтора

А. Разложение

1. Породы, разлагаемые кислотами (фосфаты, фторкарбонаты). Навеску 0,1 - 0,2 г помещают в перегонную колбу

(рис.1)и смывают весовое стекло 20-30 мл воды.Если присутствует небольшое количество сульфидов, прибавляют немного перманганата калия. Проба разлагается одновременно с отгонкой фтора.

2. Породы, неразлагаемые кислотами и содержащие не более 40-50 мг кремнекислоты в навеске. Навеску 0,1 - 0,2 г смешивают в платиновом тигле с 2-3 г соды и сплавляют до прекращения выделения пузырьков. Сплав выщелачивают водой, затем, не отфильтровывая осадка, нейтрализуют на холоду серной кислотой 1:1 и помещают в перегонную колбу. В присутствии небольшого количества сульфидов в перегонную колбу прибавляют перманганат калия до неисчезающей розовой окраски.

3. Породы, содержащие большие количества кремнекислоты и более 0,5% фтора. Навеску 0,5-1,0 г смешивают в платиновом тигле с двукратным количеством углекислого калия-натрия и спекают при 500°С в течение часа. Остывший спек переносят в стакан и далее поступают как при сплавлении с содой.

4. Породы, содержащие большие количества кремнекислоты и менее 0,5% фтора. Навеску 0,5 г тщательно смешивают в платиновом или никелевом тигле с 0,6 г окиси цинка и 3-4 г безводного карбоната калия-натрия. Сначала сплавляют в течение 15 минут на слабом пламени, а затем 15-20 минут при 750°С. При сплавлении в платиновом тигле следует обеспечить окислительную среду, чтобы не испортить тигель. Сплав выщелачивают водой, раствор фильтруют и осадок промывают несколько раз 3%-ным раствором соды. Фильтрат нейтрализуют на холоду серной кислотой 1:1 и переносят в перегонную колбу.

5. Сульфидные породы. Навеску 0,5-1,0 г смешивают в никелевом тигле тонкой стеклянной палочкой с 3 г сухой неразложившейся (желтой) перекиси натрия. Сверху насыпают тонкий слой перекиси натрия и нагревают для удаления влаги на электрической плитке с открытой спиралью. Затем смесь сплавляют в пламени горелки или в специально отведенной для этого муфельной печи, повышая температуру постепенно во избежание разбрызгивания. Доводят температуру до 600-700°С и вы-

держивают при спокойном плавлении 5-10 минут. Тигель охлаждают, сплав выщелачивают водой, раствор нейтрализуют на холоду серной кислотой 1:1 и помещают в перегонную колбу.

Б. Отгонка фтора

В перегонную колбу, в которую помещена навеска или переведенная в раствор проба, вносят 30 мл серной кислоты 2:1, 2 мл фосфорной кислоты d 1,7, 0,1 - 0,2г кварцевого песка и несколько крупинок пористого стекла[x] для предотвращения толчков при кипении. Парообразователь наполняют водой более, чем наполовину, и помещают на дно также несколько крупинок пористого стекла. Парообразователь и перегонную колбу нагревают на электрических колбонагревателях. Приемником служит стакан ёмкостью 250-300 мл.

Колбу с водой нагревают до кипения, выпуская образующийся пар в воздух (зажим "а" закрыт, зажим "в" открыт). Нагревают дистилляционную колбу до 120-130°С и затем пропускают в нее пар, открывая зажим "а" и закрывая зажим "в".

Поддерживая температуру в дистилляционной колбе 140± 5°С, отгоняют фтористоводородную кислоту с водяным паром до тех пор, пока в приемнике соберется 200-250 мл дистиллята. Дистиллят переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Разложение материала и отделение мешающих компонентов гидролитическим путем

Навеску от 0,1 до 0,5 г, в зависимости от предполагаемого содержания фтора, сплавляют с шестикратным количеством соды (отвешивают на технических весах). Сплав выщелачивают 40-50 мл горячей воды, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 10-15 мл 3%-ного раствора соды. Фильтрат нейтрализуют по каплям соляной кислотой 1:1 до отчетливо кислой

---

x) Пористое стекло приготовляется дроблением пористых пластинок из бракованных стеклянных тиглей.

реакции по лакмусу (приблизительно 14 мл кислоты при навеске 0,5 г).

К кислому раствору прибавляют 1-2 мл 25%-ного раствора хлорного железа, 25%-ный аммиак до слабого запаха и нагревают на водяной бане или электроплитке с умеренным нагреванием до коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают и промывают 20-25 мл 2%-ного раствора хлористого аммония. Фильтрат нагревают до удаления запаха аммиака, переносят в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Колориметрирование

Аликвотную часть дистиллята (2, 5, 10 мл), полученного при отгонке, или фильтрата, полученного после отделения мешающих компонентов гидролитическим путем, содержащую не более 50-60 мкг фтора, помещают в мерную колбу на 50 мл, добавляют дистиллированную воду до объема приблизительно 30-40 мл, 5 капель индикатора α-динитрофенола и соляную кислоту 1:1 по каплям до обесцвечивания индикатора. Затем приливают аммиак 1:10 до окрашивания индикатора в желтый цвет и еще 1-2 капли, вводят 5 мл стандартного раствора тория (30 мкг/мл) и 1 мл раствора арсеназо. Доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 6 (длина волны 584 ммк) относительно нулевого раствора (все реактивы) в кюветах с толщиной слоя 20 мм. Порядок измерения: проба - нулевой раствор; проба - проба. Содержание фтора в аликвотной части раствора определяют по калибровочному графику.

Если мешающие элементы отделялись гидролитическим путем, то для учета солевого состава содержание фтора определяют по калибровочным графикам, построенным по растворам, содержащим различные количества солевого раствора (раствор глухого опыта).

Построение калибровочных графиков. В мерные колбы на 50 мл помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора Б (0; 5; 10; 20; 30; 40 и 50 мкг фтора), доливают

дистиллированной водой приблизительно до 40 мл и далее поступают, как описано при колориметрировании проб.

Для построения калибровочных графиков с учетом солевого состава пробы в каждую колбу стандартной шкалы вводят по 2 мл раствора глухого опыта, в следующую серию (для следующей кривой) - по 5 мл и в третью - по 10 мл. Таким образом получают три калибровочных графика, соответствующие аликвотным частям испытуемого раствора 2, 5, 10 мл.

Измерения на фотоколориметре выполняются в следующем порядке: стандарт - нулевой раствор ; стандарт - стандарт.

По полученным результатам строят калибровочные графики, откладывая по оси ординат величину оптической плотности, по оси абсцисс - количество микрограммов фтора. Калибровочный график представляет из себя вогнутую линию (рис.2). По ходу анализа ведут глухой опыт на реактивах. Содержание фтора вычисляют по формуле:

$$\%F = \frac{A \cdot O}{C \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100,$$

где А - количество фтора, найденное по калибровочному графику, мкг;
О - общий объем испытуемого раствора, мл;
С - объем аликвотной части раствора, мл;
Н - навеска, г.

Литература

1. Данилова В.Б. К геохимии рассеянного фтора. Труды Биохимической лаборатории АН СССР, УП, 76, 1944.

2. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства Геологии СССР, 1968 .

3. Мойжес И.Б., Столярова И.А. Фотометрический метод определения фтора по ослаблению окраски комплекса тория

с арсеназо. Методы химического анализа минерального сырья, вып.7. Госгеолтехиздат, 1963, стр.54.

4. Смирнова И.Б., Столярова И.А. Фотоколориметрическое определение фтора в фосфоритах. Информ.сборник ВСЕГЕИ, № 30, 17, 1960.

5. Столярова И.А., Смирнова И.Б. Метод фотоколориметрического определения фтора. Информ.сборн.ВСЕГЕИ, № 18, 37, 1959.

6. Grimaldi F.S., JngramB., Cuttitta F. Determination of small and large amounts of fluorine in rocks. Analyt. Chem. w.27 N6.p.918,1955.

Сдано в печ. 9/УП-69г.Подписано к печ.12/УП-69г.
Л 72185 Заказ № 63 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
П.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
Ш.	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 допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru