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




Научный совет по аналитическим методам

Химические методы

Инструкция № 163-Х

# СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ

Москва
1979

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 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 возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химические методы
Инструкция № 163-Х

# УНИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва, 1979

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29 октября 1976 г. инструкция № 163-Х рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб – III категория.

(Протокол № 31 от 1.II.78 г.)

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Зам.председателя секции
химических методов

Л.Н.Любимова

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 163-Х рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 31 от I.II.78 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I июня 1979 г.

# УНИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ [x)]

Первая унифицированная инструкция (№ 69-Х), в которой описывались ускоренные методы анализа силикатных горных пород с применением комплексонометрии, была издана в 1968 г.

Комплексонометрический метод нашел широкое применение в лабораториях геологической службы, и упомянутая инструкция вскоре стала библиографической редкостью. За время, истекшее после издания первой инструкции, разработаны и успешно применяются высокопроизводительные методы анализа силикатов на основе атомной абсорбции и фотоколориметрии. Вместе с тем, не утратили своего значения и комплексонометрические методы, так как они позволяют без применения специальной аппаратуры с высокой точностью определять ряд элементов, особенно при их средних и высоких содержаниях. Это вызвало необходимость переработать и переиздать прежнюю инструкцию.

В отличие от первого издания в инструкции даны более подробные сведения о характере влияния сопутствующих элементов-примесей и включены приемы, позволяющие применять комплексонометрический метод для анализа более сложных силикатных пород. Расширен диапазон определяемых содержаний отдельных элементов.

При подготовке настоящей инструкции, составленной В.А. Хализовой на основании методов анализа силикатных пород, разработанных в ГИН АН СССР, ВСЕГЕИ, ЦЛ СЗГУ и ВИМСе, учтен опыт работы и рекомендации центральных лабораторий Мингео Узб.ССР, Уральского, Южно-Казахстанского, Иркутского и других геологических управлений, а также химической лаборатории ОЭП ВИМСа.

---

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа. С изданием настоящей инструкции должна быть изъята из употребления инструкция НСАМ № 69-Х.

Комплексонометрический метод определения элементов основан на способности этилендиаминтетрацетата натрия (ЭДТА, комплексон III) взаимодействовать с двух-, трех- и четырехвалентными катионами с образованием прочных растворимых внутрикомплексных соединений[3] (комплексонатов), устойчивых при различной величине pH среды[3,4].

Это свойство комплексонатов позволяет при определенных значениях pH и в присутствии соответствующих индикаторов титриметрически количественно определять отдельные элементы или сумму нескольких элементов в присутствии ряда других[4,5]. При комплексонометрическом титровании на один грамм-ион двух-, трех- и четырехвалентного металла расходуется одна грамм-молекула ЭДТА.

В инструкции описаны два варианта определения окислов некоторых породообразующих элементов силикатных горных пород с применением комплексонометрии.

По первому варианту, предназначенному для анализа более сложных объектов, алюминий, железо и титан отделяют от кальция, магния и марганца в виде гидроокисей гидролизом в присутствии уротропина.

По второму варианту анализ не требует разделения элементов. При определении кальция и магния мешающее влияние железа, алюминия, титана и небольших количеств марганца устраняется комплексообразованием с триэтаноламином. Второй вариант предназначен для анализа силикатных горных пород простого состава.

В обоих вариантах содержание кремнекислоты определяют весовым методом после коагуляции с желатиной.

Нижний предел определяемых комплексонометрическим методом содержаний окисей алюминия и железа составляет 1%, окисей кальция и магния – 0,5%. Железо и магний при меньших содержаниях можно определять фотометрическими методами: железо с $\alpha,\alpha'$-дипиридилом, магний с титановым желтым. Титан и марганец взаимодействуют с ЭДТА, но их нельзя определять комплексонометрическими методами, так как невозможно создать условия для избирательного комплексообразования этих элементов. Эти элементы также определяются фотометрическими методами: титан с диантипирилметаном, марганец с формальдоксимом.

Комплексонометрический метод мало избирателен. При анализе силикатных горных пород, содержащих включения минералов свинца, кадмия, цинка, меди, никеля и кобальта, в ходе анализа возникают осложнения: так, например, свинец, кадмий и цинк взаимодействуют с ЭДТА и титруются вместе с магнием; медь, никель, кобальт блокируют индикаторы при определении магния и кальция, и точка эквивалентности становится незаметной. При анализе силикатов, содержащих примеси указанных элементов, вариант метода с предварительным осаждением гидроокисей алюминия, железа и титана имеет преимущества, так как эти элементы частично осаждаются с гидроокисями и при их общем содержании не более 0,5% не мешают определению магния[5]. При большем содержании эти элементы отделяют диэтилдитиокарбаматом натрия[8].

Таблица I

Пределы определяемых содержаний окислов в силикатных породах

| Окислы | Содержание,% | Метод определения | Примечание |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 20 - 90 | Весовой | |
| $Fe_2O_3$(общ.) | I - 20 | Комплексонометрический | При содержании ниже I% железо определяют фотометрически по реакции с сульфосалициловой кислотой или $\alpha,\alpha'$-дипиридилом. |
| $Al_2O_3$ | I - 65 | Комплексонометрический | |
| $TiO_2$ | 0,0I-6,0 | Фотометрический | |
| CaO | 0,5 - 30 | Комплексонометрический | |
| MgO | 0,5 - 30 | Комплексонометрический | |
| MgO | 0,I - 3,0 | Фотометрический | Только в ходе анализа по методу с отделением гидроокисей уротропином |
| MnO | 0,0I- 0,5 | Фотометрический | |

При анализе по второму варианту, в котором железо, алюминий и титан маскируются триэтаноламином, необходимо убедиться, что содержание меди, свинца, цинка, кобальта и никеля в сумме не превышает 0,3%.

При титровании кальция в щелочной среде (pH = 13–13,5) в присутствии больших количеств магния выделяющийся осадок гидроокиси магния захватывает некоторое количество кальция: точность его определения при этом снижается. Поэтому метод не пригоден для определения кальция магнезиальных силикатов, содержащих более 30% магния.

Инструкция предназначена для анализа горных пород, в которых содержание определяемых окислов не выходит за пределы, указанные в табл.I.

Расхождения между повторными определениями отдельных элементов укладываются в допустимые расхождения инструкции по внутрилабораторному контролю[1].

Точность определения кремнекислоты, железа, алюминия, титана, кальция и магния описываемыми методами позволяет при полном анализе силикатных горных пород получить сумму 99–101%.

## Сущность метода

Метод анализа с гидролитическим отделением смешанных окислов в присутствии уротропина[x)] позволяет определять из одной навески силикатных горных пород двуокись кремния, окись алюминия, окись железа (общее содержание), двуокись титана, окись кальция, окись магния, закись марганца.

Анализ выполняют по следующей схеме (рис.I):
Пробу разлагают сплавлением с содой, затем соляной кислотой в присутствии желатины выделяют кремневую кислоту и определяют содержание ее весовым методом.

В фильтрате после отделения кремнекислоты выделяют гидролизом в присутствии уротропина гидроокиси трехвалентных металлов и титана, осадок растворяют в соляной кислоте и в полученном растворе определяют железо и алюминий комплексономет-

x) Внесено в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа в 1967 г. на основании унификации методов, разработанных в ГИН АН СССР5 (М.М.Сочеванова) и ЦЛ СЗГУ (Е.М.Гельман).

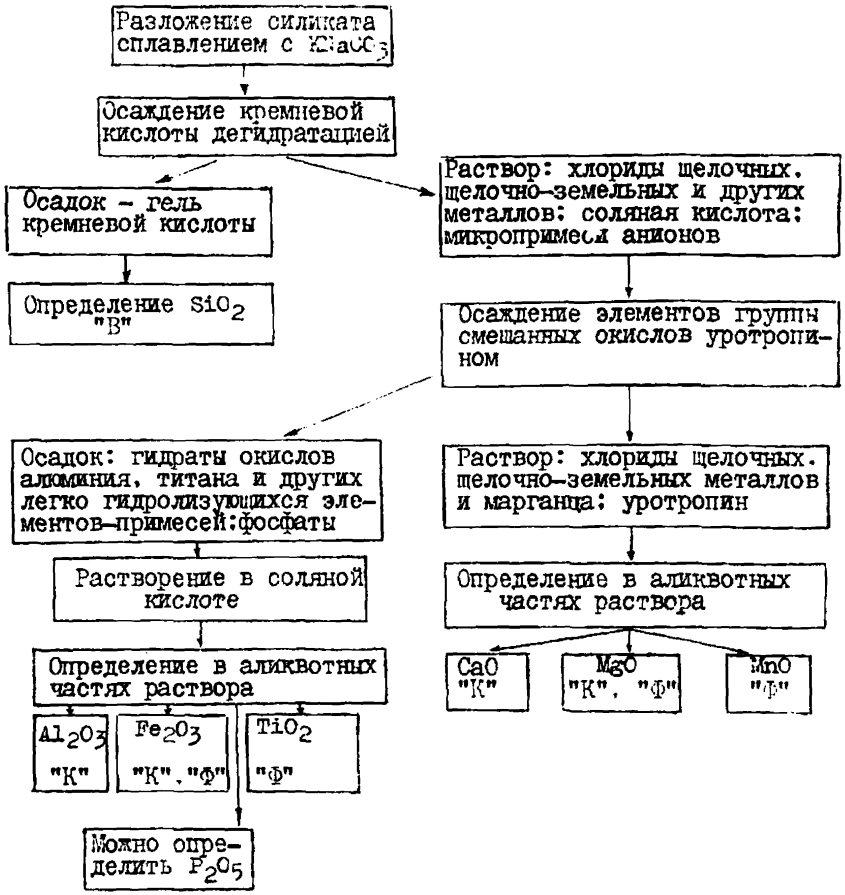



Рис.I. Схема анализа силикатов с отделением железа, титана и алюминия уротропином.

"К" – комплексонометрический метод;
"В" – весовой метод;
"Ф" – фотометрический метод.

рически, титан – фотометрически. Из этого же раствора может быть определен и фосфор любым из известных методов. В фильтрате, содержащем уротропин, после отделения осадка гидроокисей определяют кальций и сумму кальция, магния и марганца комплексонометрически, марганец – фотометрически. Содержание магния определяют по разности.

Метод анализа без отделения смешанных окислов с маскированием алюминия, железа и титана триэтаноламином[х] (см.схему на рис.2) позволяет определять из одной навески двуокись кремния, окись алюминия, окись железа (общее содержание), двуокись титана, окись кальция и окись магния. Алюминий, железо и титан, мешающие комплексонометрическому определению кальция и магния, маскируют в щелочной среде триэтаноламином.

Двуокись кремния. Пробу разлагают сплавлением с содой, сплав растворяют в соляной кислоте и полученный раствор выпаривают досуха. При этом основное количество кремнекислоты обезвоживается и переходит в осадок, а оставшуюся в растворе в виде золя кремнекислоту коагулируют желатиной. Определение заканчивают весовым методом.

Упаривание солянокислого раствора в присутствии ионов фтора влечет за собой потерю некоторого количества кремневой кислоты. Поэтому применение метода ограничено содержанием в исследуемом материале 1% фтора.

При однократном выделении кремневой кислоты даже с применением желатины небольшое количество ее, как правило, остается в фильтрате. Согласно настоящей унифицированной инструкции при анализе рядовых проб кремневую кислоту из фильтрата повторно не выделяют, а к результату весового определения двуокиси кремния, выраженному в процентах, прибавляют 0,3% или (при повышенных требованиях к качеству анализа) определяют оставшуюся в растворе кремнекислоту фотометрическим методом (инструкция НСАМ № 104-Х).

Отделение гидроокисей трехвалентных металлов и титана. Алюминий, железо и титан, а также другие легко гидролизующие-

[х] Внесено в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа на основании унификации методов, разработанных в ВИМСе (В.А.Хализова) и во ВСЕГЕИ (И.А.Столярова).

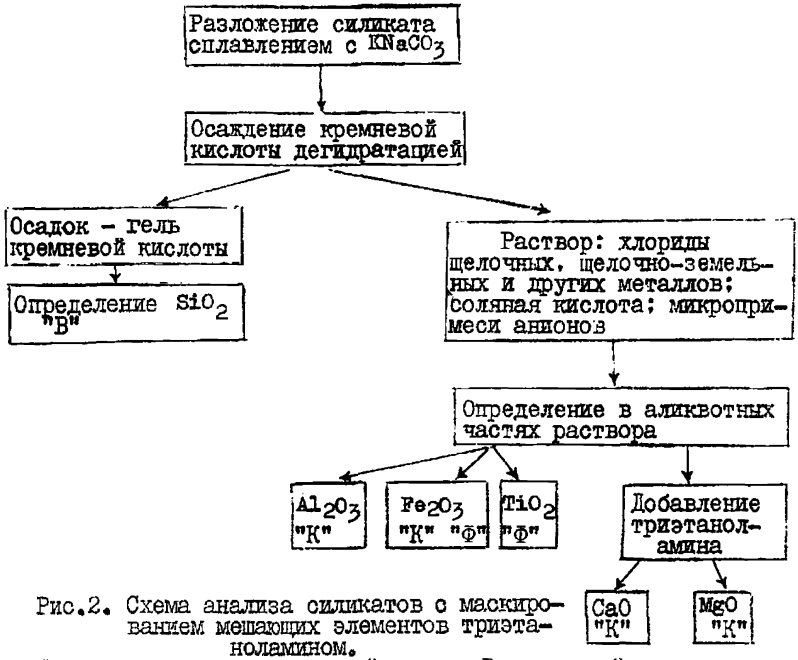



Рис.2. Схема анализа силикатов с маскированием мешающих элементов триэтаноламином.
К – комплексонометрический метод; В – весовой метод; Ф – фотометрический метод.

ся элементы в условиях комплексонометрического титрования мешают определению кальция и магния, поэтому их предварительно отделяют в виде гидроокисей гидролизом в присутствии уротропина. При этом в растворе устанавливается pH не выше 6, и отделение трехвалентных металлов от кальция, магния и марганца достигается при однократном осаждении. При осаждении гидроокисей в присутствии уротропина следует избегать кипячения раствора, так как после этого осадки плохо отфильтровываются. Окисленные соединения ванадия и хрома восстанавливаются уротропином и осаждаются вместе с гидроокисями трехвалентных металлов, и лишь следы хрома проходят в фильтрат вместе с кальцием и магнием. Напротив, никель, содержание которого в магнезиальных породах нередко доходит до 0,5% и более, боль-

шей частью проходит в фильтрат. Медь, свинец и цинк могут присутствовать в силикатных породах в незначительных количествах; при осаждении уротропином эти элементы в основном попадают в осадок гидроокисей[5].

Двуокись титана. Титан определяют фотометрическим методом по реакции с диантипирилметаном в солянокислом растворе, полученном после растворения осадка гидратов смешанных окислов, или в растворе, полученном после отделения кремневой кислоты. Определение выполняют по инструкции НСАМ № 56-Х.

Окись железа (общее содержание). Трехвалентное железо определяют комплексонометрическим методом в солянокислом растворе, полученном после растворения осадка гидратов смешанных окислов, или в растворе, полученном после отделения кремневой кислоты. Железо титруют ЭДТА в кислом растворе (pH=1,0 - 1,5) с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора, образующей с железом Ш окрашенное комплексное соединение, менее прочное, чем комплексонат железа. Верхний предел величины pH ограничивается присутствием алюминия и титана. При 50-60°С и pH > 1,5 алюминий и титан могут частично связываться комплексоном Ш. При pH < 1 железо связывается с комплексоном Ш не полностью. Растворы с большим содержанием титана следует нейтрализовать осторожно, так как гидроокись титана может не раствориться при последующем подкислении раствора до pH=1,5.

Определению железа комплексонометрическим методом не мешают бериллий, бор, кадмий, лантан, медь, молибден, марганец, мышьяк, ниобий, никель, олово, ртуть П, свинец, сурьма, сульфаты, серебро, таллий, уран, хром, цинк. Висмут, цирконий и торий завышают результаты определения. Торий при содержании до 10 мг в титруемом растворе незначительно завышает результат; 10 мг циркония могут быть приняты за 1% $Fe_2O_3$.

В присутствии заметных количеств титана фосфор при содержании $P_2O_5$ более 1% искажает переход окраски индикатора в точке эквивалентности. В материалах с общим содержанием окиси железа менее 1% железо определяют фотометрическим методом по реакции с $\alpha,\alpha'$-дипиридилом (инструкция НСАМ № 51-Х) или с сульфосалициловой кислотой (инструкция НСАМ № 5-Х).

Окись алюминия. Окись алюминия можно определять одним из двух методов: комплексонометрическим или комплексонометрическим-фторидным.

Комплексонометрический метод применяется для анализа растворов, в которых оттитровано железо[x]. Метод основан на способности алюминия (и титана) образовывать комплексонаты (при pH=5-5,5) при введении в раствор точно отмеренного объема раствора ЭДТА и нагревании. Избыток ЭДТА оттитровывают раствором соли цинка. При расчете содержания алюминия пользуются теоретическим титром цинка по алюминию. Метод неприменим к силикатным материалам, содержащим более 3% $TiO_2$, а также медь, цинк, свинец, цирконий, олово, хром и другие элементы, осаждающиеся вместе со смешанными окислами и образующие прочные комплексонаты.

Комплексонометрический-фторидный метод основан на способности комплексоната алюминия разрушаться фторидом: освободившийся ЭДТА титруют раствором соли цинка. Поэтому алюминий и многие другие металлы переводят при pH=5-5,5 в комплексы с ЭДТА, избыток которого оттитровывают раствором соли цинка. Затем в раствор добавляют фторид натрия. Комплексонат алюминия при этом разрушается, так как образуются более устойчивые фторидные комплексы алюминия. Освободившийся ЭДТА оттитровывают раствором соли цинка[10] с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора. Определение алюминия может быть выполнено как в растворе, полученном после отделения кремневой кислоты, так и в растворах, полученных после растворения гидроокисей в соляной кислоте, в которых оттитровано железо.

При определении алюминия комплексонометрическим-фторидным методом при расчете содержания пользуются эмпирическим титром раствора цинка, установленным при анализе стандартного образца с содержанием алюминия, близким к определяемому. При отсутствии стандартных образцов с различным содержанием алюминия можно пользоваться поправочными коэффициентами к теоретическому титру раствора цинка. Величина этих коэффициентов определена экспериментально (табл.2). Необходимость установления титра по стандартному образцу или введения по-

[x] Метод применяется только в первом варианте.

Таблица 2

Поправочные коэффициенты (П) к теоретическому титру цинка по $Al_2O_3$

| Содержание $Al_2O_3$ в аликвотной части раствора, мг | Израсходовано на титрование 0,05 М раствора цинка, мл | П | Содержание $Al_2O_3$ в аликвотной части раствора, мг | Израсходовано на титрование 0,05 М раствора цинка мл | П |
|---|---|---|---|---|---|
| I - 5 | 0,4 - 2 | I,030 | 25-30 | I0-I2 | I,025 |
| 5 - I0 | 2 - 4 | I,029 | 30-35 | I2-I4 | I,023 |
| I0 - I5 | 4 - 6 | I,027 | 35-40 | I4-I6 | I,02I |
| I5 - 20 | 6 - 8 | I,026 | 40-45 | I6-I8 | I,0I9 |
| 20 - 25 | 8 - I0 | I,025 | 45-50 | I8-20 | I,0I7 |

правочного коэффициента объясняется тем, что реакция образования мало диссоциированного фторида алюминия $[AlY]^- + nF^- = [AlF_n]^{-(n+3)} + Y^{4-}$ не идет до конца. Хотя различие в величинах констант нестойкости комплексоната алюминия (pK=I6,I) и фторида (pK=I9,84) достаточно для практически полного образования фторида алюминия, эта реакция, тем не менее, осложняется гидролизом ионов алюминия, в результате которого освобождается не весь ЭДТА, связанный с алюминием, а 97-99% его.

Так как степень гидролиза зависит от концентрации, количество перешедшего в раствор ЭДТА зависит от содержания алюминия в растворе и увеличивается с его увеличением. Таким образом, с увеличением содержания алюминия уменьшается величина поправочного коэффициента.

Определению алюминия комплексонометрическим-фторидным методом не мешают бор, висмут, железо, магний, кальций, кадмий, кобальт, лантан, медь, никель, свинец, сурьма, серебро, сульфаты, таллий, уран, фосфор, цинк[6,7].

Процесс титрования осложняют элементы, образующие при pH= 5,5 мало устойчивые комплексонаты: марганец П, молибден УI, вольфрам УI, ниобий У, ртуть П. Однако алюминий можно определить в растворе, если содержание этих элементов не превышает: Mn П-2 мг, Mo-5 мг, W -5 мг, Nb -I мг, Hg П-I0 мг.

Бериллий реагирует с ксиленоловым оранжевым, образуя соединение розового цвета, отличающегося от цвета комплексоната цинка. Алюминий может быть определен при содержании бериллия в растворе не более 15 мг.

Титан, цирконий, торий и олово, образующие комплексонаты, разрушаемые фторидами, завышают результаты определения алюминия.

На содержание титана после его определения фотометрическим методом с диантипирилметаном вносится поправка. Однако при содержании $TiO_2$ больше 10% результаты определения и с учетом поправки получаются заниженные. Торий и олово реагируют с ЭДТА в условиях определения алюминия не стехиометрически (по-видимому, вследствие значительного гидролиза). Олово при его содержании в растворе до 1 мг и торий - до 5 мг не влияют на определение алюминия.

Хром Ш при нагревании образует с ЭДТА комплексонат фиолетового цвета и мешает определению при содержании его в растворе более 0,3 мг[6].

Окись кальция. Кальций определяют комплексонометрическим методом в аликвотной части фильтрата после отделения осадка гидроокисей трехвалентных металлов и титана уротропином (по первому варианту) или после отделения кремневой кислоты (по второму варианту).

В качестве металлиндикатора применяют флуорексон (в виде сухой смеси с хлористым калием). Можно также использовать метилтимоловый синий или тимолфталексон в смеси с метилротом. Величина pH при титровании комплексоном должна быть 13-13,5. Соли магния и марганца II в такой среде гидролизуются с образованием малорастворимых гидроокисей, которые при повышенном содержании магния и марганца выделяются в осадок. Это не мешает титрованию кальция комплексоном Ш, однако большие осадки гидроокисей захватывают некоторое количество кальция, что отражается на правильности его определения. Метод неприменим для определения кальция в породах, содержащих более 30% окиси магния.

По второму варианту кальций определяют в растворе после отделения кремневой кислоты. Алюминий, железо и титан в этом

случае маскируются триэтаноламином. Марганец II в щелочной среде быстро окисляется кислородом воздуха и в виде ионов Mn III также переходит в комплексное соединение с триэтаноламином. Однако соединение марганца III с триэтаноламином окрашено в зеленый цвет, а поэтому титрование растворов, содержащих более I,0 мг закиси марганца (~I% MnO в исследуемом материале), затруднительно. Медь также маскируется триэтаноламином.

Окись магния. В аликвотной части фильтрата после отделения осадка гидроокисей магний определяют вместе с кальцием (барием и стронцием) и марганцем титрованием с металлоиндикатором хромоген черным ЕТ-00 при pH= 9,5. Чтобы предупредить окисление марганца II до марганца IУ в щелочной среде кислородом воздуха, в раствор предварительно прибавляют солянокислый гидроксиламин (или аскорбиновую кислоту) и затем все прочие реактивы непосредственно перед титрованием каждого раствора. Цинк, кадмий и свинец титруются в условиях определения магния. Ионы никеля, меди и кобальта блокируют индикатор и мешают титрованию. Небольшое количество этих элементов (в сумме не более 0.5 мг в титруемом растворе) можно замаскировать добавлением раствора сернистого натрия. При более высоком содержании их осаждают диэтилдитиокарбаматом натрия[8]. Содержание магния рассчитывают по разности между результатом определения суммы кальция, магния и марганца и суммой результатов комплексонометрического определения кальция (бария и стронция) и фотоколориметрического определения марганца. При введении в раствор диэтилдитиокарбамата натрия марганец отделяется вместе с цинком, кадмием и другими элементами.

По второму варианту окись магния определяют в растворе (после отделения кремневой кислоты) в присутствии алюминия, железа, титана и марганца III, маскирующихся триэтаноламином. Магний в этом случае определяется вместе с кальцием (барием и стронцием).

В качестве металлиндикатора применяют метилтимоловый синий. Можно также применять смешанный индикатор (крезолфталексон на фоне тропеолина 0).

Определению магния не мешают бор, висмут, молибден, олово II, сурьма III и сурьма У, сульфаты, серебро, таллий, торий,

уран, фосфор, цирконий. В присутствии триэтаноламина определению магния мешают, блокируя индикатор, кобальт > 0,3 мг, лантан > I мг, медь > 0,5 мг, никель > 0,3 мг, олово IУ > > I мг, цинк > 0,5 мг. Бериллий и хром образуют гидроокиси в условиях определения магния: бериллий не препятствует определению, а гидроокись хрома сорбирует магний, что вызывает занижение результатов[6]. При анализе по второму варианту нельзя осаждать мешающие элементы диэтилдитиокарбаматом натрия.

При малом содержании (меньше 0,5%) магний определяют в фильтрате после осаждения смешанных окислов уротропином фотометрическим методом по реакции с титановым желтым[9]. Метод заключается в измерении оптической плотности окрашенного раствора, образующегося при взаимодействии коллоидной гидроокиси магния с красителем титановым желтым в щелочной среде. Максимум светопоглощения окрашенного соединения магния с титановым желтым находится при $\lambda$ 545 нм. Изменение оптической плотности подчиняется закону Бугера-Беера при содержании окиси магния в пределах IO-IOO мкг в 50 мл раствора. Интенсивность окраски зависит от продолжительности, температуры, концентрации реагентов, порядка прибавления реактивов, величины pH раствора. Для стабилизации окрашенного коллоида используют раствор желатины или поливинилового спирта.

Определению магния мешают кальций при содержании более 500 мкг в I мл, медь, никель, кобальт, кадмий, свинец, цинк. Метод рекомендуется для определения магния при его содержании от 0.I до 3,0%.

Марганец. Марганец определяют фотометрически в аликвотной части фильтрата, содержащего уротропин[x]. Определение основано на том, что в аммиачной среде ионы трехвалентного марганца образуют с формальдоксимом комплексное соединение, окрашивающее раствор в винно-красный цвет[2]. Окисление ионов марганца II до марганца III происходит в щелочной среде за счет растворенного кислорода воздуха.

---

[x] При анализе с маскированием триэтаноламином марганец определяют из отдельной навески.

Никель образует с формальдоксимом соединение, окрашивающее раствор в буро-зеленый цвет, и мешает определению марганца. В присутствии никеля в количестве, соизмеримом с содержанием марганца, последний определяют из отдельной навески фотометрическим периодатным методом по окраске марганцевой кислоты.

При комплексонометрических определениях в титруемом растворе не должно быть более 50 мг определяемого элемента, так как в процессе титрования увеличивается концентрация водородных ионов (снижается величина pH раствора), и таким образом нарушаются условия анализа. По этим же соображениям при определении алюминия не рекомендуется брать большой избыток ЭДТА: оптимальным можно считать избыток в 5-I0 мл 0,05 М раствора ЭДТА[4].

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная $d$ I,40[x].

2. Кислота серная, разбавленная I:I.

3. Кислота соляная $d$ I,I9 и разбавленная I:I, I:4, I:6, 3:97.

4. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.

5. Кислота аскорбиновая, I%-ный свежеприготовленный раствор.

6. Кислота сульфосалициловая, I0%-ный раствор.

7. Аммиак, разбавленный I:I.

8. Кали едкое х.ч., 5 М раствор. Навеску 280 г едкого кали растворяют в воде и доливают до I л. Хранят в полиэтиленовой посуде.

9. Натр едкий, 20%-ный раствор.

I0. Гидроксиламин солянокислый, 5%-ный раствор.

II. Калий-натрий углекислый безводный. Смешивают углекислый калий ($K_2CO_3$) и углекислый натрий ($Na_2CO_3$) в весовом отношении 5:4.

I2. Натрий сернистый, 30%-ный раствор.

I3. Натрий углекислый (сода), безводный, х.ч.

I4. Натрий фтористый, насыщенный ( ~ 5%-ный) раствор. Готовят в полиэтиленовой посуде.

---

x) $d$ – относительная плотность.

15. Диэтилдитиокарбамат натрия, сухая соль и 2%-ный водный раствор.

16. Желатина. 1%-ный и 0,5%-ный свежеприготовленные растворы. Навеску 1,0 или 0,5 г желатины растворяют при перемешивании в 100 мл воды, нагретой до 70°С.

17. Триэтаноламин, 25%-ный и 10%-ный растворы. Готовят разбавлением водой бесцветного или слабоокрашенного препарата отечественного производства или импортного (ГДР, ЧССР). Если реактив сильно окрашен, его очищают, переводя в солянокислый триэтаноламин: 100 г триэтаноламина помещают в стакан емкостью 250 мл, погружают стакан в холодную воду и добавляют при перемешивании 150 мл смеси равных объемов соляной кислоты d 1,19 и этилового спирта. Образующийся солянокислый триэтаноламин отфильтровывают, промывают спиртом и сушат на воздухе. Если реактив готовят из кристаллического триэтаноламина, навеску его 25 г растворяют в 80 мл воды при нагревании на водяной бане.

18. Титановый желтый, 0.05%-ный водный раствор.

19. Уротропин (гексаметилентетрамин), 25%-ный и 0,5%-ный растворы.

20. Формальдоксим, раствор. Навеску 4 г солянокислого гидроксиламина растворяют в небольшом объеме воды, добавляют 4-5 мл 40%-ного формалина, доливают водой до 100 мл и перемешивают.

21. Буферный раствор аммиачный, pH = 9,8 (для определения магния). Навеску 54 г хлористого аммония растворяют в 350 мл 25%-ного раствора аммиака и доливают водой до 1 л.

22. Буферный раствор ацетатный, pH= 5.5 (для определения алюминия). Навеску 250 г уксуснокислого натрия и 20 мл ледяной уксусной кислоты доливают водой до 1 л.

23. Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА или комплексон Ш), титрованные 0,05 М и 0,02 М растворы. Соответственно 20 г и 8 г комплексона Ш растворяют в небольшом количестве воды, фильтруют и доливают водой до 1 л. Титр раствора ЭДТА по окиси железа и по окиси кальция устанавливают по особо чистым солям с постоянным составом или по стандартным образцам в условиях, в которых

определяются окиси этих элементов в ходе анализа. Для установления титра по железу используют стандартный образец силикатной породы с установленным содержанием окиси железа Титр раствора ЭДТА по окиси магния рассчитывают по титру, установленному для окиси кальция, умножая его на отношение $MgO$: $CaO$ = 0,7182. Теоретический титр 0,05 М раствора комплексона Ш по окиси железа – 0,00399, по окиси кальция – 0,00280 , по окиси магния – 0,00202 г/мл.

24. Цинк хлористый, титрованный 0,05 М раствор. Навеску 3,269 г металлического цинка х.ч. помещают в стакан емкостью 250 мл и под стеклом растворяют в 50 мл соляной кислоты I:I при слабом нагревании. Обмывают стекло водой, упаривают раствор до объема 5–I0 мл, переносят в мерную колбу на I л и доливают до метки водой.

Теоретический титр 0,05 М раствора хлористого цинка по окиси алюминия равен 0,00259 г/мл.

Титр раствора хлористого цинка по окиси алюминия можно установить по контрольному или стандартному образцу (с учетом содержания в нем двуокиси титана), проведенному по ходу анализа[x]). В этом случае для расчета титра пользуются формулой:

$$T_{Zn/Al_2O_3} = \frac{[\%Al_2O_3 + \%TiO_2 \cdot 0,638] \cdot H \cdot V_2}{A \cdot 100 \cdot V_1}$$ , где

$\%Al_2O_3$ и $\%TiO_2$ – содержание $Al_2O_3$ и $TiO_2$ в стандартном образце (паспортные данные);

H – навеска стандартного образца, г;

$V_1$ – общий объем раствора, мл;

$V_2$ – объем аликвотной части раствора, взятой для определения алюминия, мл ;

A – объем раствора цинка, израсходованного на титрование ЭДТА после разрушения комплексоната алюминия фторидом, мл.

25. Стандартный раствор марганца. В мерную колбу на I00 мл помещают 7,05 мл 0,05 н. раствора перманганата калия.

x) Если не имеется стандартных образцов с различным содержанием алюминия, пользуются теоретическим титром раствора цинка с введением поправочного коэффициента.

В таком объеме содержится 5,0 мг закиси марганца (I мл точно 0,05 н. раствора перманганата калия содержит 0,7094 мг закиси марганца). Раствор в колбе разбавляют водой до 50–60 мл, прибавляют 2 капли соляной кислоты d I,I9 и 2 капли пергидроля, перемешивают (раствор при этом обесцвечивается), доливают водой до метки и снова перемешивают. В I мл полученного раствора содержится 0,05 мг закиси марганца ( MnO).

26. Бумага индикаторная конго.

27. Индикатор крезолфталексон, 0,5%-ный водный раствор.

28. Индикатор ксиленоловый оранжевый, 0,5%-ный водный раствор или сухая I%-ная смесь с хлористым калием.

29. Индикатор малахитовый зеленый, I%-ный раствор.

30. Индикатор метилтимоловый синий, I%-ная сухая смесь с хлористым калием.

3I. Индикатор тимолфталексон, 0,5%-ный водный раствор.

32. Индикатор тропеолин 0 или 00, I%-ный водный раствор.

33. Индикатор флуорексон (для определения кальция), I%-ная сухая смесь с хлористым калием.

34. Индикатор хромоген черный ЕТ-00 (для определения магния), I%-ная сухая смесь с хлористым калием.

## ПЕРВЫЙ ВАРИАНТ АНАЛИЗА

(Анализ с отделением алюминия, железа и титана в виде гидроокисей при гидролизе с уротропином)

### Ход анализа

#### Определение двуокиси кремния

Навеску 0,5 г тонкоизмельченной породы смешивают в платиновом тигле с 5–6-кратным количеством углекислого калия-натрия или безводной соды. Тигель закрывают крышкой и помещают в негорячую часть нагретого до 950–I000°С муфеля, дно которого покрыто асбестом или шамотной подкладкой. Затем тигель передвигают глубже и сплавляют пробу в течение 25–30 мин. По окончании сплавления (прекращается выделение пузырьков углекислого газа и образуется жидкий подвижный сплав) содержимое тигля равномерно распределяют по внутренней его поверхности. Застывший сплав выщелачивают горячей водой и переносят в фарфоровую чашку или в жаростойкий стакан емкостью 350 мл, закрывают часовым стеклом и осторожно приливают 25–30 мл соляной кислоты I:I. После разложения сплава стекло смывают водой и выпаривают раствор на водяной бане до влажных солей. Прибавляют 7–8 мл соляной кислоты d I,I9, перемешивают и через пять минут добавляют 5–7 мл свежеприготовленного I%-ного раствора желатины. В течение пяти минут периодически тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Прибавляют 20–30 мл горячей воды для растворения солей и оставляют на 30–40 минут (или на ночь). После осаждения основной массы кремневой кислоты отфильтровывают осадок, I0–I2 раз тщательно промывая его теплой соляной кислотой 3:97. Общий объем фильтрата и промывных вод не должен превышать I50–200 мл. Промытый осадок переносят в платиновый тигель, осторожно озоляют и прокаливают при I000°С до постоянного веса (первое прокаливание в течение часа, повторные по I5 мин.). Прокаленный осадок в тигле обрабатывают несколькими каплями серной кислоты I:I и 8–I0 мл фтористоводородной кислоты. Полученный раствор осторожно выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают в течение I5–20 минут при 950–I000°С до постоянного веса. Разница в весе осадка до об-

работки его кислотами и после обработки составляет содержание двуокиси кремния.

Остаток в тигле сплавляют с небольшим количеством соды (около I г), сплав растворяют в 5–I0 мл соляной кислоты I:I и после кипячения присоединяют раствор к первому фильтрату. Параллельно анализу ведут глухой опыт на реактивах.

Содержание двуокиси кремния вычисляют по формуле:

$$\% SiO_2 = \frac{A-Б-В}{Н} \cdot 100 + 0{,}3 \quad , \text{ где}$$

А – вес тигля с прокаленной двуокисью кремния, г;

Б – вес тигля после отгонки двуокиси кремния с фтористоводородной кислотой, г;

В – количество двуокиси кремния, найденное в глухом опыте, г;

Н – навеска, г;

0,3–поправка для учета растворимости кремневой кислоты.

## Определение гидроокисей трехвалентных металлов и титана уротропином

К фильтрату после отделения кремневой кислоты для окисления железа II до железа III добавляют I мл азотной кислоты $d$ I.40 и кипятят 3–5 мин. Остывший раствор нейтрализуют аммиаком I:I до побурения индикаторной бумаги конго и появления легкой мути, которую растворяют несколькими каплями соляной кислоты I:I. Осаждают гидроокиси, прибавляя I5 мл 25%-ного раствора уротропина и нагревая до начала кипения (кипячения следует избегать). Раствор оставляют на теплой плитке или на водяной бане для коагуляции осадка. В глухом опыте раствор нейтрализуют аммиаком до побурения бумаги конго (pH=2–3) и добавляют I5 мл 25%-ного раствора уротропина.

Выпавший осадок гидроокисей отфильтровывают (фильтр с красной или белой лентой диаметром II–I2,5 см), промывают в зависимости от величины осадка 6–8 раз теплым 0,5%-ным раствором уротропина, смывают с фильтра водой в стакан, в котором велось осаждение, и добавляют 20–30 мл соляной кислоты I:I. Частицы осадка, оставшиеся на фильтре, растворяют, промывая фильтр 3–4 раза горячей соляной кислотой I:6. Сливают в тот же стакан. Раствор в стакане нагревают до растворения осадка, количественно переносят в мерную колбу на 250 мл и

доливают водой до метки. В этом растворе определяют железо, алюминий, титан и фосфор. Фильтрат, полученный после отделения гидроокисей и содержащий уротропин, и промывные воды объединяют, если нужно, упаривают, переносят в мерную колбу на 250 мл и доливают водой до метки. В этом растворе определяют кальций, магний и марганец.

### Определение двуокиси титана

Аликвотную часть (5–25 мл) солянокислого раствора, полученного при растворении осадка гидроокисей и находящегося в мерной колбе на 250 мл, переносят в мерную колбу на 50 мл и определяют титан фотометрическим методом с диантипирилметаном в солянокислой среде (инструкция НСАМ № 56-Х).

### Определение окиси железа (общее содержание)

#### А. Комплексонометрическое определение (при содержании $Fe_2O_3 > 1\%$)

Аликвотную часть 50 мл солянокислого раствора, полученного при растворении гидроокисей и находящегося в мерной колбе на 250 мл, отбирают пипеткой и помещают в коническую колбу емкостью 250 мл или в стакан. Раствор нейтрализуют аммиаком I:I до побурения бумаги конго, добавляют 5 мл соляной кислоты I:4 и разбавляют приблизительно вдвое кипящей водой, чтобы температура раствора была 40–50°С[x]. Добавляют 5 мл I0%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют железо 0,05 М или 0,02 М раствором комплексона Ш до перехода лилово-красной окраски сульфосалицилового железа в зеленовато-желтую, характерную для комплексоната железа. В конце титрования реакция взаимодействия комплексона Ш с железом замедляется, и титрант добавляют осторожно по каплям.

Содержание окиси железа вычисляют по формуле:

$$\% Fe_2O_3 = \frac{T \cdot A \cdot 250}{50 \cdot H} \cdot 100$$ , где

---

[x] В холодных растворах переход окраски в точке эквивалентности растянут, а при $t^{\circ} > 60$ могут частично титроваться титан и алюминий.

Т – титр раствора комплексона Ш, выраженный в г/мл окиси железа;

А – объем раствора комплексона Ш, израсходованного на титрование, мл;

250– общий объем испытуемого раствора, мл;

50 – объем аликвотной части раствора, взятой для определения мл;

Н – навеска, г.

### Б. Фотометрическое определение (при содержании $Fe_2O_3 < 1\%$)

В аликвотной части (5–25 мл) солянокислого раствора, полученного при растворении гидроокисей и находящегося в мерной колбе на 250 мл, определяют железо фотометрическим методом с $\alpha, \alpha'$ –дипиридилом (инструкция НСАМ № 5I–X) или с сульфосалициловой кислотой (инструкция НСАМ № 5–X).

### Определение окиси алюминия

К раствору, в котором железо оттитровано комплексоном Ш, добавляют из бюретки 20 мл 0,05 М титрованного раствора комплексона Ш и кипятят 2–3 минуты. Осторожно нейтрализуют раствор аммиаком I:I до побурения бумаги конго. Приливают 20 мл ацетатного буферного раствора, снова нагревают до кипения, к остывшему раствору добавляют 2–3 капли 0.5%–ного раствора ксиленолового оранжевого или ~ 50 мг сухой смеси его с хлористым калием и титруют избыток комплексона Ш 0,05 М раствором хлористого цинка до перехода желтой окраски в оранжево–бурую.

Содержание окиси алюминия рассчитывают по формуле:

$$\% Al_2O_3 = \frac{(A - KB) \cdot T \cdot V}{H \cdot V_1} \cdot 100 - 0,638 \cdot E$$ , где

А – объем раствора комплексона Ш, добавленного к испытуемому раствору, мл

Б – объем раствора хлористого цинка, пошедшего на титрование избытка комплексона Ш, мл.

К – коэффициент для пересчета объема раствора хлористого цинка на объем раствора комплексона Ш (находят из отноше-

ния $\frac{\text{объем 0,05 М комплексона III}}{\text{объем 0,05 М раствора цинка}}$ при титровании 20 или 25 мл раствора комплексона III раствором цинка);

Т – титр 0,05 М раствора комплексона III по $Al_2O_3$, г/мл;

$V_1$ – общий объем испытуемого раствора, мл;

$V_2$ – объем аликвотной части раствора, мл;

Н – навеска, г;

0,638–поправочный коэффициент для пересчета содержания окиси титана на окись алюминия, равный отношению $\frac{M_{Al_2O_3}}{2} : M_{TiO_2}$;

Б – содержание $TiO_2$ в пробе, %.

Определение суммы алюминия и титана в оттитрованном растворе для проверки можно повторить комплексонометрическим-фторидным методом, вытеснив их из комплексонатов фторидом натрия. К оттитрованному хлористым цинком раствору добавляют 25 мл насыщенного раствора фтористого натрия и кипятят 1-2 минуты. Содержание алюминия рассчитывают так, как описано во втором варианте анализа.

## Определение окиси кальция

Аликвотную часть (50 мл) фильтрата после отделения в присутствии уротропина осадка гидроокисей, находящегося в мерной колбе на 250 мл, переносят в коническую колбу емкостью 500 мл, добавляют 200 мл дистиллированной воды и 1-2 капли раствора малахитового зеленого. Цвет раствора становится светло-бирюзовым. Небольшими порциями при непрерывном перемешивании добавляют 5 М раствор едкого кали до обесцвечивания раствора (10-12 мл) и 10 мл избытка. К полученному сильно щелочному раствору (pH= 13) добавляют 30-50 мг флуорексона в виде сухой смеси с хлористым калием; раствор при этом приобретает желтоватый цвет с интенсивной зеленой флуоресценцией. Раствор титруют 0,05 М или 0.02 М раствором комплексона III до перехода окраски в оранжево-розовую и резкого уменьшения зеленой флуоресценции. Более четко переходы окраски наблюдаются на черном фоне. Раствор подготавливают непосредственно перед титрованием. Одновременно по всему ходу анализа ведут глухой опыт.

Содержание окиси кальция вычисляют по формуле:

$$\% \text{ CaO} = \frac{T(A-Б).250}{50 \cdot H} \cdot 100$$ , где

Т – титр раствора комплексона Ш, выраженный в г/мл окиси кальция;

А – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование, мл;

Б – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование кальция в растворе глухого опыта, мл;

250 – общий объем испытуемого раствора, мл;

50 – объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

Н – навеска, г.

Определение окиси магния комплексонометрическим методом

Аликвотную часть (50 мл) фильтрата после отделения в присутствии уротропина осадка гидроокисей, находящегося в мерной колбе на 250 мл, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 100 мл дистиллированной воды, около 50 мл раствора солянокислого гидроксиламина или аскорбиновой кислоты, 1 мл 30%-ного раствора сернистого натрия (для связывания следов цветных металлов), 10 мл аммиачного буферного раствора с pH около 9,8 и около 30 мг хромогена черного ЕТ-00 в виде 1%-ной смеси с хлористым калием[x]. Подготовленный таким образом раствор титруют 0,05 М или 0,02 М раствором комплексона Ш до перехода окраски от винно-красной к зеленовато-синей. Титровать следует медленно, энергично перемешивая раствор.

Содержание окиси магния вычисляют по формуле:

$$\% \text{ MgO} = \frac{T \cdot (A-Г-Д) \cdot 250}{50 \cdot H} \cdot 100 - Е \cdot 0{,}568$$ , где

Т – титр раствора комплексона Ш, выраженный в г/мл окиси магния;

А – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование в аликвотной части раствора (50 мл) суммы кальция, магния и марганца, мл;

[x] В присутствии марганца растворы неустойчивы во времени. Поэтому каждый раствор следует готовить непосредственно перед титрованием.

Г – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование суммы кальция, магния и марганца в растворе глухого опыта, мл;

Д – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование кальция в аликвотной части раствора (50 мл), за вычетом объема раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование кальция в растворе глухого опыта, мл (см. раздел "Определение окиси кальция");

250– общий объем испытуемого раствора, мл;

50 – объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

Н – навеска, г;

Е – содержание закиси марганца,% x)

0,568–поправочный коэффициент для пересчета закиси марганца на окись магния, равный отношению $\frac{M_{MgO}}{M_{MnO}}$

Если в анализируемой пробе содержится в сумме более 0,5% цветных металлов, их отделяют от магния в виде диэтилдитиокарбаминатов. Для этого отбирают 50 мл фильтрата, полученного после осаждения гидроокисей уротропином, в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 3 мл 25%-ного раствора уротропина и 20 мл 2%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия. При повышенном содержании цветных металлов (в сумме > I%) добавляют при энергичном встряхивании раствора еще некоторое количество диэтилдитиокарбамата натрия в виде сухой соли до постоянного цвета осадка. При введении в раствор диэтилдитиокарбамата натрия осаждаются не только цветные металлы, но и марганец. Отстоявшийся осадок отфильтровывают через фильтр с синей лентой и промывают 4–5 раз 0,5%-ным раствором уротропина. К полученному раствору добавляют I5 мл аммиачного буфера, около 50 мг хромогена черного ЕТ-00 в виде I%-ной смеси с хлористым калием и титруют сумму кальция и магния 0,05 М или 0,02 М раствором комплексона Ш до перехода винно-красной окраски в синюю.

Содержание окиси магния рассчитывают по формуле:

$$\% MgO = \frac{Т/В-Г-Д/ \cdot 250}{50 \cdot Н} \cdot I00$$ , где

x) См.ниже "Определение закиси марганца".

Т – титр раствора комплексона Ш, выраженный в г/мл окиси магния;

В – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование суммы кальция и магния (после отделения цветных металлов и марганца диэтилдитиокарбаматом натрия), мл;

Г – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование раствора глухого опыта (после введения в раствор диэтилдитиокарбамата натрия), мл;

Д – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование кальция, за вычетом объема раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование кальция в растворе глухого опыта, мл;

250 – общий объем испытуемого раствора, мл;

50 – объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

Н – навеска, г.

Определение окиси магния фотометрическим методом

Аликвотную часть (10–20 мл) фильтрата после отделения в присутствии уротропина осадка гидроокисей, находящегося в мерной колбе на 250 мл, помещают в мерную колбу на 50 мл и, если в растворе присутствует марганец, приливают 1 мл 10%-ного раствора триэтаноламина. Если в растворе нет марганца, приливают 2 мл 5%-ного раствора гидроксиламина, 3 мл 0,05%-ного раствора титанового желтого, 2 мл 0,5%-ного свежеприготовленного раствора желатины, 10 мл 20%-ного раствора едкого натра, перемешивая раствор после прибавления каждого реактива. Доливают до метки водой и перемешивают. Окраска раствора устойчива в течение двух часов с момента прибавления раствора едкого натра.

Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре ФЭК-56 М со светофильтром № 6 в кювете с толщиной слоя 50 мм. Раствором сравнения служит раствор глухого опыта, проведенный через весь ход анализа.

## Определение закиси марганца ( MnO )

Аликвотную часть (25-50 мл) фильтрата после отделения в присутствии уротропина осадка гидроокисей, находящегося в мерной колбе на 250 мл, помещают в мерную колбу на 100 мл, добавляют 20-30 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиака 1:1, 1-2 мл раствора формальдоксима, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор при этом окрашивается в винно-красный цвет.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 4 ( $\lambda$ = 508 ммк) в кювете с толщиной слоя 20 мм. Раствором сравнения служит нулевой раствор шкалы. Окраска устойчива в течение рабочего дня.

Содержание закиси марганца в растворе определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы на 100 мл отбирают 0; 0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,05 мг закиси марганца в 1 мл (0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 мг MnO), прибавляют воду до объема 30-40 мл, 5 мл аммиака 1:1, 1-2 мл раствора формальдоксима, доливают до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 4. Раствором сравнения служит нулевой раствор. Строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание закиси марганца (мг/100 мл), по оси ординат - величину оптической плотности.

Содержание закиси марганца вычисляют по формуле:

$$\% \text{ MnO} = \frac{C \cdot 250}{A \cdot H \cdot 10^3} \cdot 100 \quad \text{, где}$$

C - количество закиси марганца, найденное по калибровочному графику, мг в 100 мл;

250-общий объем испытуемого раствора, мл;

A - объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

H - навеска, г.

## ВТОРОЙ ВАРИАНТ АНАЛИЗА

(Анализ с маскированием алюминия, железа и титана триэтаноламином при определении кальция и магния)

### Ход анализа

Разложение навески силиката и определение кремневой кислоты выполняют так же, как и в первом варианте инструкции.

Железо определяют в аликвотных частях раствора, полученного после отделения кремневой кислоты, описанным в первом варианте инструкции методом.

Магний и кальций определяют в этом же растворе комплексонометрическим методом.

Алюминий определяют в этом же растворе комплексонометрическим фторидным методом.

### Определение окиси алюминия[х)]

Аликвотную часть раствора 25 или 50 мл (в зависимости от предполагаемого содержания алюминия), полученного после отделения кремневой кислоты и находящегося в мерной колбе на 250 мл, помещают в стакан или в коническую колбу емк. 250 мл, добавляют мерным цилиндром 20 мл 0,05 М раствора комплексона и кипятят 2–3 мин. Осторожно нейтрализуют аммиаком 1:1 до побурения бумаги конго, приливают 20 мл ацетатного буферного раствора, снова нагревают до кипения, охлаждают, добавляют 2–3 капли 0,5%-ного раствора ксиленолового оранжевого или 50 мг сухой смеси его с хлористым калием и титруют избыток комплексона III 0,05 М раствором хлористого цинка до перехода желтой окраски в оранжево-бурую. Добавляют 30 мл насыщенного раствора фтористого натрия и кипятят 3 минуты. Раствор оставляют на ночь. На следующий день добавляют еще две капли ксиленолового оранжевого и титруют

х) Не рекомендуется изменять указанные в ходе анализа объемы растворов и продолжительность их выдерживания, так как это сказывается на точности определения алюминия. Условия для установления титра раствора цинка по стандартному образцу и величины поправочного коэффициента к теоретическому титру цинка, а также для определения алюминия в пробах должны быть одинаковыми

0,05 М раствором цинка до такого же перехода окраски, как и при первом титровании.

Так как при определении алюминия титан ведет себя подобно алюминию, при расчете содержания $Al_2O_3$ в анализируемом материале необходимо учитывать содержание титана. Титан определяют в аликвотной части раствора, полученного после отделения кремневой кислоты, колориметрическим методом по пероксидному комплексу (инструкция НСАМ № 6-Х) или с дианти-пирилметаном (инструкция НСАМ № 56-Х).

Если титр раствора цинка установлен по стандартному образцу, содержание алюминия рассчитывают по формуле:

$$\%\ Al_2O_3 = \frac{T \cdot A \cdot 250}{H \cdot 50} \cdot 100 - Б \cdot 0{,}638 \quad , \text{ где}$$

Т – титр 0,05 М раствора хлористого цинка, установленный по стандартному образцу, содержание алюминия в котором близко к определяемому;

А – объем 0,05 М раствора хлористого цинка, пошедшего на второе титрование, мл;

Б – содержание $TiO_2$, %;

0,638 – поправочный коэффициент для пересчета содержания окиси титана на окись алюминия, равный отношению $\frac{M_{Al_2O_3}}{2} : M_{TiO_2}$

250 – общий объем испытуемого раствора, мл;

50 – объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

Н – навеска, г.

Если титр раствора цинка рассчитан теоретически, то содержание алюминия рассчитывают по формуле:

$$\%\ Al_2O_3 = \frac{T \cdot A \cdot П \cdot 250}{H \cdot 50} \cdot 100 - Б \cdot 0{,}638 \quad , \text{ где}$$

Т – титр 0,05 М раствора хлористого цинка, выраженный в г/мл окиси алюминия (0,002549);

П – поправочный коэффициент к теоретическому титру цинка по $Al_2O_3$.

Величина П зависит от содержания алюминия: ее находят по табл.2. Остальные обозначения те же, что и в предыдущей формуле.

## Определение окиси кальция

Аликвотную часть (50 мл) раствора, полученного после отделения кремневой кислоты и находящегося в мерной колбе на 250 мл, помещают в стакан или в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 100 мл воды и перемешивают. Добавляют 10 мл 25%-ного раствора триэтаноламина и 25 мл 5 М раствора едкого кали и снова перемешивают. Раствор должен быть бесцветным, а в присутствии марганца бледно-изумрудным. Через 1-2 минуты добавляют на кончике шпателя флуорексон в виде 1%-ной смеси с хлористым калием и титруют 0,05 М или 0,02 М раствором комплексона Ш до перехода окраски в оранжево-розовую и резкого уменьшения зеленой флуоресценции. Более четко переходы окраски наблюдаются на черном фоне.

Раствор подготовляют непосредственно перед титрованием.

Одновременно проводят глухой опыт по всему ходу анализа. Содержание окиси кальция вычисляют по формуле:

$$\% \text{ CaO} = \frac{\text{Т (А-Б) . 250}}{\text{Н.50}} \cdot 100 \quad \text{, где}$$

Т – титр раствора комплексона Ш, выраженный в г/мл окиси кальция;

А – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование, мл;

Б – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование раствора глухого опыта, мл;

250 – общий объем испытуемого раствора, мл;

50 – объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

Н – навеска, г.

## Определение окиси магния

Аликвотную часть (50 мл) раствора, полученного после отделения кремневой кислоты и находящегося в мерной колбе на 250 мл, переносят в стакан или в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 50 мл воды, перемешивают, приливают 10 мл 25%-ного раствора триэтаноламина, 20 мл аммиач-

ного буферного раствора (pH=9,8) и снова перемешивают. Через I-2 мин. добавляют на кончике шпателя около 50 мг метилтимолового синего в виде I%-ной сухой смеси с хлористым калием. Раствор при этом окрашивается в синий цвет. Раствор титруют 0,05 М раствором комплексона Ш до перехода синей окраски в серую.

В качестве индикатора могут быть использованы также крезолфталексон или тимофталексон на фоне тропеолина 0 и 00.

Содержание окиси магния вычисляют по формуле:

$$\% \ MgO = \frac{T\,(B-Г-Д)\ .\ 250}{H\ .\ 50}\ .\ I00$$ , где

Т – титр раствора комплексона Ш, выраженный в г/мл окиси магния;

В – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование в аликвотной части испытуемого раствора (50 мл) суммы кальция и магния, мл;

Г – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование суммы кальция и магния в растворе глухого опыта, мл;

Д – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование кальция в аликвотной части раствора (50 мл), за вычетом объема раствора комплексона, израсходованного при титровании кальция с флуорексоном в растворе глухого опыта, мл;

250-общий объем испытуемого раствора, мл;

50- объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

Н – навеска, г.

## Литература

I. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., ВИМС, I975 г.

2. Пешкова В.М.,Овсянникова А.А.Колориметрическое определение марганца с формальдоксимом. Зав. лаб. УI, № 7, 800, I937.

3. Пршибл Р. Комплексоны в химическом анализе. ИЛ., М. I960 г.

4. Сочеванов В.Г. Влияние pH на селективность комплексометрического анализа. Зав.лаб. 5.531.1963 г.

5. Сочеванова М.М. Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексометрии. "Наука". 1969 г. (Труды ГИН АН СССР, вып. 184).

6. Хализова В.А., Алексеева А.Я., Смирнова Е.П. Комплексометрический метод определения алюминия, железа, кальция и магния в силикатных породах сложного состава. Реферативный сборник ВИЭМСа № 4, 1971 г.

7. Химический анализ горных пород и минералов. Под редакцией И.П. Попова и И.А.Столяровой. "Недра", 1974 г.

8. Черников Ю.А., Добкина Б.М. Зав.лаб.10, 107, 1949.

9. Шрайбам С.С. Колориметрическое определение магния с помощью титан-желтого. Зав.лаб. т. XIII № 8, 930, 1947.

10. Sajo I. Eine neue Methode zur Schnell-analyse der Silicate, Gesteine, Erze, Schlacken, feuerfesten Stoffe usw. III Schnellbestimmung des Aluminiums mit einer komplexometrischen Methode. Acta.Chim.Acad.Sci.Hung. 6 Nr 1-4,251(1955).

| Изъятие из употребления инструкции | Заменяющие их инструкции |
|---|---|
| № 52-Х<br>№ 58-Х | № 103-Х |
| № 92-Х | № 113-Х |
| № 90-Х | № 115-Х |
| № 9-НФ | № 116-НФ |
| № 13-Х | № 119-Х |
| № 107-С | № 141-С |
| № 8-С | № 150-С |
| № 95-НФ | № 158-НФ |
| № 69-Х | № 69-Х |

Заказ № 104. Л-100738. 26/УП-79 г.
Объем 1,8 уч.-изд.л. Тираж 1200
Ротапринт ОЭП ВИМСа

Научным советом по аналитическим методам
1.XI.1974г.

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

# КЛАССИФИКАЦИЯ

## ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

| Категория | Наименование анализа | Воспроизводимость методов анализа | Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению |
|---|---|---|---|
| Количественный анализ | | | |
| I | Особо точный анализ | Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля x) (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 |
| IV | 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 |
| V | Особо точный анализ геохимических проб | Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений | 0,5 |
| VI | Анализ рядовых геохимических проб | Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения | 2 |
| VII | Полуколичественный анализ | | Воспроизводимость определения 4-I0 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68% |
| VIII | Качественный анализ | | Точность определения не нормируется |

x) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", ВИМС, 1975 г.

gost.e-ecolog.ru