МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 69-Х

СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ

МОСКВА
1968

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 С С С Р

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы

Инструкция № 69-Х

УНИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ УСКОРЕННОГО АНАЛИЗА СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья

(ВИМС)

МОСКВА, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 69-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб – III категория.

(Протокол № II от 27.VI.67 г.)

Председатель НСАМ В.Г. Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов НСАМ К.С. Пахомова

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № 69-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического Комитета СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № II от 27.УI.67 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие

с 1 ноября 1967г.

УНИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ УСКОРЕННОГО АНАЛИЗА СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

В инструкции описаны два варианта ускоренного определения окислов большей части породообразующих элементов силикатных горных пород с применением комплексометрии.

По первому варианту гидроокиси трехвалентных металлов и титана осаждают гидролизом в присутствии уротропина после выделения из раствора кремнекислоты с использованием желатины. В осадке гидроокисей определяют железо Ш, алюминий и титан; в фильтрате - кальций, магний, марганец.

По второму варианту железо Ш, алюминий, титан, магний и кальций определяют непосредственно в аликвотных частях раствора после выделения кремнекислоты с использованием желатины. При определении кальция и магния мешающее влияние железа, алюминия, титана и небольших количеств марганца маскируют триэтаноламином.

В обоих вариантах содержание железа Ш, алюминия, кальция и магния определяют объемным комплексометрическим методом, кремнекислоты - весовым; титана, а также марганца в первом варианте - фотоколориметрическим.

В основу комплексометрического определения элементов положена способность комплексона Ш взаимодействовать с различными двух-, трех- и четырехвалентными катионами с образованием прочных растворимых внутрикомплексных соединений [6]. Это свойство комплексона позволяет при определенных значениях pH и в присутствии соответствующих индикаторов количественно определять отдельные элементы или сумму нескольких элементов в присутствии ряда других [7,9]. При комплексометрическом титровании на один грамм-

ион двух-, трех- и четырехвалентного металла расходуется одна грамм-молекула комплексона Ш.

Инструкции предназначены для анализа силикатных горных пород, в которых содержание определяемых окислов не выходит за пределы, указанные в табл.I

Таблица I

Пределы определяемых содержаний окислов в силикатных породах

Окислы	Содержание, %	Метод определения	Примечание
SiO_2	38-78	Весовой	
Fe_2O_3 (общее)	I-20	Комплексометрический	При содержании железа ниже I% его определяют фотометрически по реакции с сульфосалициловой кислотой
Al_2O_3	I-30	Комплексометрический	
TiO_2	0,0I-3,0	Фотометрический	
CaO	0,5-30	Комплексометрический	
MgO	0,5-30	-"-	
MnO	0,0I-0,5	Фотометрический	Только в ходе анализа по методу с отделением гидроокисей уротропином

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 титруются вместе с магнием; медь, никель, кобальт блокируют индикатор, и точка эквивалентности становится незаметной. В этом случае вариант ускоренного метода с предварительным осаждением гидроокиси трехвалентных металлов и титана уротропином имеет преимущество, так как указанные выше элементы или осаждаются с гидроокисями или маскируются сернистым натрием и при их общем содержании не более 0,5% не мешают определению магния.

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

Нижний предел определяемых комплексометрически содержаний окисей алюминия и железа составляет 1%, а окисей кальция и магния - 0,5%. Эти ограничения вызваны тем, что при титровании растворов для определения алюминия, железа, кальция и магния используют аликвотные части, отвечающие навескам 0,1 г, и, как правило, применяют 0,05 М раствор комплексона Ш. При таких условиях более низкие содержания определяются с большой погрешностью.

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

Описываемые методы рекомендуются для анализа силикатных горных пород достаточно простого состава, то есть таких пород, которые, помимо двуокисей кремния и титана, окисей алюминия, железа, кальция, магния, закиси марганца, содержат только окиси щелочных металлов, воду, двуокись углерода, небольшие количества фосфора, серы, фтора, хрома и не содержат мешающих элементов-примесей, указанных при изложении сущности метода.

Не исключается возможность применения инструкций для анализа других объектов, сходных по составу с силикатными породами, например, карбонатитовых глин, мергелей и т.д. Для анализа материалов с повышенным содержанием железа (железистые кварциты, шамозитовые руды и др.) и алюминия (высокоглиноземистые породы) инструкции применять не следует, так как в этих случаях они не обеспечивают точности, необходимой для анализов по Ш категории.

Результаты определения отдельных элементов соответствуют требованиям

"Временной инструкции по внутрилабораторному контролю в лабораториях системы МГ и ОН СССР" от 10.Ш.1960 г. и изменений и дополнений к ней от I.XII.1962 г.

Точность определения кремнекислоты, железа, алюминия, титана, кальция и магния описываемым методом позволяет при полном анализе силикатных горных пород получить сумму результатов 99-101%.

А. МЕТОД АНАЛИЗА С ГИДРОЛИТИЧЕСКИМ ОТДЕЛЕНИЕМ СМЕШАННЫХ ОКИСЛОВ В ПРИСУТСТВИИ УРОТРОПИНА x)

Сущность метода

Метод позволяет определять из одной навески силикатных горных пород двуокись кремния, окись алюминия, окись железа (общее содержание), двуокись титана, окись кальция, окись магния и закись марганца.

Анализ выполняют по следующей схеме:

Материал разлагают сплавлением с содой, затем соляной кислотой в присутствии желатины выделяют кремневую кислоту и определяют содержание ее весовым методом.

Из фильтрата после отделения кремнекислоты гидролизом выделяют в присутствии уротропина гидроокиси трехвалентных металлов и титана, осадок растворяют в соляной кислоте и в полученном растворе определяют железо и сумму алюминия и титана комплексометрически, титан- фотометрически. Содержание алюминия вычисляют по разности.

В фильтрате, содержащем уротрапин, после отделения осадка гидроокисей определяют кальций и сумму кальция, магния и марганца комплексометрически, марганец - фотометрически. Содержание магния вычисляют по разности.

Двуокись кремния. Пробу разлагают сплавлением с содой, сплав растворяют в соляной кислоте и полученный раствор выпаривают до влажных солей. При этом основное количество кремнекислоты обезвоживается и пере-

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1967г, на основании унификации методов, разработанных в ГИН АН СССР и в ЦЛ Северо-Западного ГУ.

ходит в осадок, а оставшуюся в растворе в виде золя кремнекислоту коагулируют желатиной. Определение заканчивают весовым методом [2].

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%.

Отделение гидроокисей трехвалентных металлов и титана. Алюминий, железо и титан, а также другие легко гидролизующиеся элементы в условиях комплексометрического титрования мешают определению кальция и магния, поэтому их предварительно отделяют в виде гидроокисей гидролизом в присутствии уротропина [10]. При этом в растворе устанавливается pH не выше 6, и отделение трехвалентных металлов от кальция, магния и марганца достигается однократным осаждением. При осаждении гидроокисей в присутствии уротропина следует избегать кипячения раствора, так как после этого осадки плохо фильтруются. 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 выше, большей 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.

Двуокись титана. Титан определяют фотометрическим методом по реакции с диантипирилметаном [1] в солянокислом растворе (инструкция НСАМ № 56-Х) или по реакции с перекисью водорода в сернокислом растворе (инструкция НСАМ № 6-Х).

Окись железа (общее содержание). Трехвалентное железо определяют комплексометрическим методом в солянокислом растворе (pH=I,0-I,5) с сульфосалициловой кислотой в качестве металлиндикатора [I,4], образующей с железом Ш окрашенное комплексное соединение, менее прочное, чем комплексонат железа. Верхний предел величины pH ограничивается присутствием алюминия и титана. При температуре 50-60°С и pH > I,5 алюминий и титан могут частично связываться комплексоном Ш. При pH < I железо не полностью связывается с комплексоном Ш. Растворы с высоким содержанием титана следует нейтрализовать осторожно, так как гидроокись титана может не раствориться при последующем подкислении раствора до величины pH I-I,5, необходимой при титровании железа. В присутствии заметных количеств титана фосфор при содержании P_2O_5 больше I% искажает переход окраски индикатора в точке эквивалентности. В материалах с общим содержанием окиси железа меньше I% железо определяют фотометрическим методом по реакции с сульфосалициловой кислотой (инструкция НСАМ № 5-Х).

Окись алюминия. Алюминий определяют комплексометрическим фторидным методом [4,II], основанным на переведении всех присутствующих в растворе элементов при значении pH~5 в их комплексонаты. Избыток комплексона Ш связывают раствором хлористого цинка. При последующем добавлении в раствор избытка фторида натрия комплексонаты алюминия и титана разрушаются с образованием прочных комплексных фторидов. При этом в растворе освобождается комплексон Ш в количестве, эквивалентном сумме алюминия и титана. Вытесненный фторидом натрия комплексон Ш оттитровывают затем раствором хлористого цинка при pH=5 в присутствии конденолового оранжевого в качестве металлиндикатора[6]. Содержание алюминия по количеству израсходованного раствора цинка рассчитывают после фотометрического определения титана, поскольку часть оттитрованного комплексона Ш приходится на долю комплексоната титана. Так как величины констант нестойкости комплексоната и фторида алюминия различаются недостаточно, то фторид натрия разрушает не весь комплексонат алюминия, а лишь 96-98% его. Поэтому для полу-

чения правильных результатов в расчетах пользуются эмпирическим титром раствора цинка, установленным по контрольному образцу силиката подходящего состава (с учетом содержания в нем титана). Значительные количества фосфат-ионов (выше I мг пятиокиси фосфора в титруемом объеме) искажают переход окраски индикатора в точке эквивалентности и мешают определению алюминия. Хром образует с комплексоном Ш при нагревании окрашенный в фиолетовый цвет комплексонат и при содержании более 0,3 мг окиси хрома в титруемом объеме (0,3% Cr_2O_3 в исследуемом материале) мешает определению алюминия. Поскольку алюминий титруется вместе с титаном, применение метода ограничено содержанием в исследуемом материале 3% двуокиси титана; при большем содержании возрастает опасность гидролиза, что может привести к ошибке в определении алюминия по разности.

Окись кальция. Кальций определяют комплексометрическим методом в аликвотной части фильтрата после отделения осадка гидроокисей трехвалентных металлов и титана уротропином. Величина pH при титровании комплексоном Ш должна быть 13-13,5. Соли магния и марганца II при этом гидролизуются с образованием прочных 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 точности его определения. Метод не применим для определения кальция в породах, содержащих более 30% окиси магния.

Стронций и барий титруются комплексоном Ш аналогично кальцию и поэтому завышают результаты его определения.

В количестве металлиндикатора при определении кальция применяют флуорексон (кальцеин) в виде сухой индикаторной смеси с хлористым калием[6,8]. Можно также использовать метилтимоловый синий или тимолфталексон в смеси с метилротом.

Окись магния. В другой аликвотной части фильтрата после отделения осадка гидроокисей определяют магний вместе с кальцием (барием и стронцием) и марганцем титрованием с металлиндикатором хромоген черным ЕТ-00

при pH ~ 9,5. Чтобы предупредить окисление марганца П до марганца IУ в щелочной среде кислородом воздуха, в раствор предварительно прибавляют солянокислый гидроксиламин (или аскорбиновую кислоту) и затем все другие 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 объеме) можно замаскировать добавлением раствора сернистого натрия. Содержание магния рассчитывают по разности между результатом определения суммы кальция, магния и марганца и суммой результатов комплексометрического определения кальция (бария и стронция) и фотоколориметрического определения марганца.

Марганец. Марганец определяют фотоколориметрически в отдельной аликвотной части фильтрата, содержащего уротропин. Определение основано на том, что в аммиачной среде ионы трехвалентного марганца образуют с формальдоксимом комплексное соединение, окрашивающее раствор в винно-красный цвет[5]. Окисление ионов марганца П до марганца Ш происходит в щелочной среде за счет растворенного кислорода воздуха. Никель образует с формальдоксимом соединение, окрашивающее раствор в бурозеленый 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[4].

При комплексометрических определениях не рекомендуется применять растворы для титрования, содержащие более 50 мг определяемого элемента, так как в процессе титрования увеличивается концентрация водородных ионов (снижается величина pH раствора), что ведет к нарушению условий анализа. По этим же соображениям при определении алюминия не рекомендуется брать большой избыток комплексона Ш (оптимальным избытком можно считать 5-IOмл 0,05 М раствора комплексона Ш).

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная d I,40[x]).

---

d – относительная плотность.

2. Кислота серная, разбавленная I:I.

3. Кислота соляная, разбавленная I:I, I:4, I:6, 3:97 и I:99.

4. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.

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

6. Кислота сульфосалициловая, I0%-ный раствор.

7. Аммиак, 25%-ный раствор и разбавленный I:I.

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

9. Гидроксиламин солянокислый, 5%-ный раствор.

I0. Калий-натрий углекислый безводный. Смешивают углекислый калий (K_2CO_3) и углекислый натрий (Na_2CO_3) в весовом отношении 5:4.

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

I2. Натрий сернистый, 30%-ный раствор.

I8. Натрий фтористый, насыщенный раствор. Готовят в полиэтиленовой посуде.

I4. Желатина, I%-ный раствор, свежеприготовленный. I г желатины растворяют при перемешивании в I00 мл воды, нагретой до 70^0С.

I5. Уротропин (гексаметилентетрамин), 25%-ный и 0,5%-ный растворы.

I6. Формальдоксим, раствор. 4 г солянокислого гидроксиламина растворяют в небольшом объеме воды, добавляют 4-5 мл 40%-ного формалина, доводят водой до I00 мл и перемешивают.

I7. Буферный раствор аммиачный, pH=9,8 (для определения магния). 54 г хлористого аммония растворяют в 350 мл 25%-ного раствора аммиака и доводят водой до I л.

I8. Буферный раствор ацетатный, pH=5,5 (для определения алюминия). 250 г. уксуснокислого натрия и 20 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют водой до I л.

I9. 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 доводят объем раствора до I л. Титр раствора комплексона Ш

по окиси железа и по окиси кальция устанавливают по стандартным образцам в условиях, описанных при определении окисей этих элементов в ходе анализа. Для установления титра по железу берут стандартный образец силикатной породы с установленным содержанием окиси железа. Для кальция можно воспользоваться стандартным образцом № 59 известняка. Титр раствора комплексона Ш по окиси магния рассчитывают по титру, установленному для окиси кальция, умножая его на отношение MgO:CaO = 0,7I82. 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.

20. 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. Смывают стекло водой, упаривают раствор до объема 5–I0 мл, переносят в мерную колбу на I л и доливают до метки водой.

Титр раствора хлористого цинка по окиси алюминия устанавливают по контрольному или стандартному образцу (с учетом содержания в нем двуокиси титана), проведенному по ходу анализа.

2I. Стандартный раствор марганца. В мерную колбу на I00 мл отмеривают такой объем 0,05 н. раствора перманганата калия, чтобы в нем содержалось 5,0 мг закиси марганца (I мл точно 0,05 н. раствора перманганата калия содержит 0,7094 мг закиси марганца), 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. I мл раствора содержит 0,05 мг закиси марганца (MnO).

22. Бумага индикаторная конго.

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

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

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

26. Индикатор хромоген черный ЕТ-00 (для определения магния), 1%-ная смесь с хлористым калием.

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 950-1000°С муфеля, дно которого покрыто асбестом или шамотной подкладкой; затем тигель переносят глубже и сплавляют пробу в течение 25-30 мин. По окончании сплавления, что определяется по прекращению выделения пузырьков углекислого газа и образованию жидкого подвижного сплава, 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 1:1. После разложения сплава стекло смывают водой и выпаривают раствор на водяной бане до влажных солей. Прибавляют 5 мл соляной кислоты 1:1, перемешивают и через 5 мин. добавляют 5-7 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора желатины. Тщательно перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 5 мин. Прибавляют 20-30 мл горячей воды для растворения солей и после того, как осядет основная масса кремневой кислоты, отфильтровывают осадок, 10-12 раз тщательно промывая его теплой соляной кислотой 3:97. Общий объем фильтрата и промывных вод не должен превышать 150-200 мл. Промытый осадок переносят в платиновый тигель, осторожно озоляют и прокаливают при 1000°С до постоянного веса. Прокаленный осадок в тигле обрабатывают несколькими каплями серной кислоты 1:1 и 8-10 мл фтористоводородной кислоты. Полученный раствор осторожно выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают до постоянного веса при 950 - 1000°С. Разница в весе осадка до и после обработки кислотами составляет содержание основной двуокиси кремния. Остаток в тигля сплавляют с небольшим количеством соды (около 1 г), растворяют в 5-10 мл соляной кислоты 1:1 и после кипячения раствора присоединяют к первому фильтрату.

Параллельно анализу ведут глухой опыт на реактивах.

Содержание двуокиси кремния вычисляют по формуле:

$$\% SiO_2 = \frac{А - Б - В}{Н} \cdot 100 + 0,3 ,$$

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, учитывающая растворимость кремневой кислоты.

Отделение гидроокисей трехвалентных металлов и титана уротропином

К фильтрату после отделения кремнекислоты для окисления железа II до железа III добавляют I мл азотной кислоты d I,4 и кипятят 3-5 мин. Остывший раствор нейтрализуют аммиаком I:I до побурения индикаторной бумаги конго и появления легкой мути, которую растворяют в нескольких каплях соляной кислоты I:I. Осаждают гидроокиси, прибавляя I5 мл 25%-ного раствора уротропина и нагревая до начала кипения (кипячения следует избегать). Затем раствор оставляют на I5-20 минут 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 лентой диаметром II-I2,5 см), промывают 6-8 раз теплым 0,5%-ным раствором уротропина и смывают с фильтра водой в стакан, в котором велось осаждение. Частицы осадка, оставшиеся на фильтре, растворяют, промывая фильтр 3-4 раза горячей соляной кислотой I:6. Добавляют 20-30 мл соляной кислоты I:I, нагревают до растворения осадка и количественно переносят раствор в мерную колбу на 250 мл. Полученный раствор служит для определения железа, алюминия и титана.

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. Этот раствор служит для определения кальция, магния и марганца.

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 стакан емкостью I00-I50 мл и определяют титан фотометрически с диантипирилметаном в солянокислой среде (инструкция НСАМ № 56-Х) или с перекисью водорода в сернокислой среде (инструкция НСАМ № 6-Х) после предварительного удаления соляной кислоты упариванием с серной кислотой.

Определение окиси железа (общее содержание)

А. Комплексометрическое определение (при содержании $Fe_2O_3 > I\%$).

Из солянокислого раствора, полученного при растворении гидроокисей и находящегося в мерной колбе на 250 мл, отбирают пипеткой аликвотную часть 50 мл и помещают в коническую колбу объемом 250 мл или в стакан. Раствор нейтрализуют аммиаком I:I до бурого окрашивания бумаги конго, добавляют 5 мл соляной кислоты I:4 и разбавляют приблизительно вдвое кипящей водой, чтобы температура раствора была 40-50°С (в холодных растворах переход окраски в точке эквивалентности растянут, а при $T^0 > 60^0C$ может частично титроваться титан и алюминий). Затем 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 сульфосалицилово-кислого железа в зеленовато-желтую, характерную для комплексоната железа.

Содержание окиси железа вычисляют по формуле:

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

где: 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 $Fe_2O_3 < I\%$)

В аликвотной части (5-25 мл) солянокислого раствора, полученного при растворении осадка гидроокисей и находящегося в мерной колбе на 250мл, определяют железо фотометрически с сульфосалициловой кислотой (инструкция НСАМ № 5-Х).

Определение окиси алюминия

К раствору, в котором оттитровано железо, добавляют мерным цилиндром 20 мл 0,05 М раствора комплексона Ш и кипятят 2-3 минуты. Осторожно нейтрализуют аммиаком I:I до бурого окрашивания бумаги конго. Приливают 20 мл ацетатного буферного раствора и снова нагревают до кипения, а затем охлаждают. 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. Добавляют 30 мл насыщенного раствора фтористого натрия, нагревают раствор до кипения и кипятят 2-3 минуты. Через 2 часа или лучше на другой день добавляют 2 капли раствора ксиленолового оранжевого и оттитровывают 0,05 М раствором хлористого цинка вытесненный фторидом комплексон Ш. Израсходованное количество раствора хлористого цинка эквивалентно сумме алюминия и титана.

Содержание окиси алюминия вычисляют по формуле:

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

где: Т – титр 0,05 М раствора хлористого цинка, выраженный в г/мл окиси алюминия (устанавливается по контрольному образцу подходящего состава);

А – количество 0,05 М раствора хлористого цинка, пошедшее на титрование вытесненного фторидом комплексона Ш, мл;

Б – содержание титана, %;

0,638– поправочный коэффициент для пересчета 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.

Анализ уротропинового фильтрата

Определение окиси кальция

Аликвотную часть (50 мл) фильтрата после отделения осадка гидроокисей в присутствии уротропина, находящуюся 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 при этом становится светло-бирюзовым. Небольшими порциями при непрерывном перемешивании добавляют 5 М раствор едкого кали до обесцвечивания (10-12 мл) и 10 мл избытка. К полученному сильно щелочному раствору (pH=13) добавляют 30-50 мг флуорексона в виде сухой индикаторной 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 Ш до перехода окраски в оранжево-розовую и резкого уменьшения зеленой флуоресценции. Более четко переходы окрасок наблюдаются на черном фоне. Раствор подготавливают непосредственно перед титрованием проб

Одновременно по всему ходу анализа проводят глухой опыт.

Содержание окиси кальция вычисляют по формуле:

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

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

А – количество раствора комплексона Ш, пошедшее на титрование, мл;

Б – количество комплексона Ш, пошедшее 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

Аликвотную часть (50 мл) фильтрата после отделения осадка гидроокисей в присутствии уротропина, доведенного до объема 250 мл, переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 100 мл дистиллированной воды, около 50 мг солянокислого гидроксиламина или аскорбиновой кислоты, 1 мл 30%-ного раствора сульфида 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 из винно-красной в зеленовато-синюю. Титровать следует медленно, энергично перемешивая раствор.

---

x) В присутствии марганца растворы не устойчивы во времени, поэтому каждый раствор надо подготавливать непосредственно перед титрованием.

Содержание окиси магния вычисляют по формуле:

$$\% MgO = \frac{T \cdot (B-Г-Д) \cdot 250}{50 \cdot H} \cdot 100 - E \cdot 0{,}568,$$

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

В – количество раствора комплексона Ш, пошедшее на титрование в аликвотной части раствора (50 мл) суммы кальция, магния и марганца, мл;

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

Д – количество раствора комплексона Ш, пошедшее на титрование кальция в аликвотной части раствора (50 мл) за вычетом количества раствора комплексона Ш, израсходованного при титровании кальция в растворе глухого опыта, мл; (А-Б, см. стр.18)

250 – общий объем испытуемого раствора, мл;

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

Н – навеска, г;

Е – содержание закиси марганца, %;

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

Определение закиси марганца (MnO)

Аликвотную часть (25-50 мл) фильтрата после отделения осадка гидроокисей в присутствии уротропина, доведенного до объема 250 мл, переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 20-30 мл дистиллированной воды, 1-2мл раствора формальдоксима и 5 мл аммиака 1:1, 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 (λ = 508 ммк) в кювете с толщиной слоя 20 мм по отношению к нулевому раствору 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), прибавляют воду до 30-40 мл, 1-2 мл раствора формальдоксима, 5 мл аммиака 1:1, доливают до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 4 по отношению к нулевому раствору. Строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание закиси марганца мг/100 мг, по оси ординат - величину оптической плотности.

Содержание закиси марганца вычисляют по формуле:

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

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

250 - общий объем испытуемого раствора, мл;

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

H - навеска, г.

Б. МЕТОД АНАЛИЗА БЕЗ ОТДЕЛЕНИЯ СМЕШАННЫХ ОКИСЛОВ (С ПРИМЕНЕНИЕМ ТРИЭТАНОЛАМИНА)[x)]

Сущность метода

Метод позволяет определять из одной навески двуокись кремния, окись алюминия, окись железа (общее содержание), двуокись титана, окись кальция и окись магния. Комплексометрическое определение алюминия,

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМС, 1967г, на основании унификации методов, разработанных в лабораториях ВНИСа и ВСЕГЕИ.

железа, кальция, магния выполняют без предварительного их разделения. Алюминий, железо и титан, мешающие комплексометрическому определению кальция и магния, маскируют триэтаноламином.

Двуокись кремния. Пробу разлагают сплавлением с содой. Солянокислый раствор сплава выпаривают до влажных солей. При этом основное количество кремнекислоты обезвоживается и переходит в осадок, а кремнекислоту, оставшуюся в растворе в виде золя, коагулируют желатиной. Определение заканчивают весовым методом[2].

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 не выделяют повторно, а к результату весового определения двуокиси кремния, выраженному в процентах, прибавляют 0,3 .

Двуокись титана. Титан определяют фотометрическим методом по реакции с диантипирилметаном[1] в солянокислом растворе (инструкция НСАМ №56-Х) или по реакции с перекисью водорода в сернокислом растворе (инструкция НСАМ № 6-Х).

Окись железа (общее содержание). Трехвалентное железо определяют комплексометрическим методом в солянокислом растворе (pH=1-1,5) в аликвотной части раствора, полученного после отделения кремнекислоты. В качестве металлиндикатора применяют сульфосалициловую кислоту [1,4], образующую с железом III окрашенное комплексное соединение, менее прочное, чем комплексонат железа. Верхний предел величины pH ограничивается присутствием алюминия и титана. При температуре 50-60°С и pH > 1,5 алюминий и титан могут частично связываться комплексоном III. При pH < 1,0 железо связывается комплексоном III не полностью.

Растворы с высоким содержанием титана следует нейтрализовать осторожно, так как гидроокись титана может не раствориться при последующем подкислении до величины pH I,0-I,5 , необходимой при титровании железа. В присутствии заметных количеств титана фосфор при содержании P_2O_5 больше I% искажает переход окраски индикатора в точке эквивалентности. В материалах с общим содержанием окиси железа меньше I% железо определяют фотометрическим методом по реакции с сульфосалициловой кислотой (инструкция НСАМ № 5-Х).

Окись алюминия. Алюминий определяют комплексометрическим фторидным методом [4, II], основанным на переведении всех присутствующих в растворе элементов при значении pH ~ 5 в их комплексонаты. Избыток комплексона Ш связывают раствором хлористого цинка. При последующем добавлении в раствор фторида натрия комплексонаты алюминия и титана разрушаются с образованием прочных комплексных фторидов. При этом в растворе освобождается комплексон Ш в количестве, эквивалентном сумме алюминия и титана. Вытесненный фторидом комплексон Ш оттитровывают затем раствором хлористого цинка при pH = 5 в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве металлиндикатора [6]. Содержание алюминия по количеству израсходованного раствора цинка рассчитывают после фотометрического определения титана, поскольку часть оттитрованного комплексона Ш приходится на долю комплексоната титана. Так как величины констант нестойкости комплексоната и фторида алюминия различаются недостаточно, то фторид натрия разрушает не весь комплексонат алюминия, а лишь 96-98% его. Поэтому для получения правильных результатов в расчетах пользуются эмпирическим титром раствора цинка, установленным по контрольному образцу силиката подходящего состава (с учетом содержания в нем титана).

Значительные количества фосфат-ионов (выше I мг пятиокиси фосфора в титруемом объеме) искажают переход окраски индикатора в точке эквивалентности и мешают определению алюминия. Хром образует с комплексоном Ш при нагревании окрашенный в фиолетовый цвет комплексонат и при содер-

жании более 0,3 мг окиси хрома в титруемом объеме (0,3% Cr_2O_3 в исследуемом материале) мешает определению алюминия. Поскольку алюминий титруется вместе с титаном, применение метода ограничено содержанием в исследуемом материале 3% двуокиси титана; при большем содержании возрастает опасность гидролиза, что ведет к ошибке в определении алюминия по разности.

Окись кальция . Кальций определяют комплексометрическим методом в щелочной среде (pH=13-13,5) в присутствии флуорексона в качестве металлиндикатора[8] без отделения сопутствующих элементов. Алюминий, железо и титан маскируют триэтаноламином[6]. Марганец II в щелочной среде быстро окисляется кислородом воздуха и в виде ионов Mn III также переходит в комплексное соединение с триэтаноламином [6]. Однако соединение марганца III с триэтаноламином окрашено в зеленый цвет, поэтому титрование растворов, содержащих более 1,0 мг закиси марганца (1% MnO в исследуемом материале), затруднительно. Медь также маскируют триэтаноламином. При pH раствора 13-13,5 магний гидролизуется с образованием прочных гидроокисей, которые при повышенном содержании магния выделяются в осадок. Это не мешает титрованию кальция комплексоном, однако большие осадки гидроокиси магния захватывают некоторое количество кальция, и это отражается на точности его определения. Метод не применим для определения кальция в породах, содержащих более 30% окиси магния. Цинк и свинец не мешают титрованию кальция в щелочной среде. Стронций и барий титруются подобно кальцию и завышают результат его определения.

Окись магния. Магний вместе с кальцием (барием, стронцием) определяют комплексометрическим методом в среде аммиачного буферного раствора (pH=9,8). Магний определяют в присутствии алюминия, титана, железа и марганца III, которые также маскируют триэтаноламином. В качестве металлиндикатора применяют метилтимоловый синий; можно также применять смешанный индикатор (крезолфталексон или тимолфталексон на фоне тропеолина О или ОО). Содержание окиси магния вычисляют по разности между количествами комплексона, затраченного на титрование суммы магния и кальция

(бария и стронция) и на титрование отдельно кальция (бария и стронция). Цинк, кадмий и свинец также титруются в условиях определения магния (0,5% цинка соответствует 0,3% окиси магния; 0,5% кадмия - 0,1% окиси магния; 0,5 % свинца - 0,05% окиси магния). Медь, никель и кобальт, блокирующие почти все известные металлиндикаторы на магний, мешают его определению.

Общее содержание перечисленных элементов должно быть не более 0,3%.

Реактивы и материалы

1. Кислота соляная d 1,19[x] и разбавленная 1:1, 1:4, 3:97, 1:99.

2. Кислота серная, разбавленная 1:1.

3. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.

4. Кислота аскорбиновая, 1%-ный раствор, свежеприготовленный.

5. Кислота сульфосалициловая, 10%-ный раствор.

6. Аммиак, 25%-ный раствор и разбавленный 1:1.

7. Кали едкое, х.ч, 5М раствор. 280 г едкого кали растворяют в воде и объем раствора доводят до 1 л. Хранят в полиэтиленовой посуде.

8. Калий-натрий углекислый, безводный. Смешивают углекислый калий (K_2CO_2) и углекислый натрий (Na_2CO_3) в весовом отношении 5:4.

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

10. Натрий фтористый, насыщенный раствор. Готовят в полиэтиленовой посуде.

11. Желатина, 1%-ный раствор, свежеприготовленный. 1 г желатины растворяют при перемешивании в 100 мл воды, нагретой до 70°С.

12. Триэтаноламин, разбавленный 1:3. Готовят разбавлением водой бесцветного или слабоокрашенного препарата отечественного производства или импортного (ГДР, ЧССР). Если реактив сильно окрашен, его предварительно очищают, переводя в солянокислый триэтаноламин: 100 мл 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 выкристаллизовывают, отфильтровывают и сушат на воздухе. При приготовлении

---

[x] d – относительная плотность.

реактива из перекристаллизованного триэтаноламина 25 г его растворяют в 80 мл воды при нагревании на водяной бане.

I3. Буферный раствор аммиачный , pH =9,8 (для определения магния). 54 г хлористого аммония растворяют в 350 мл 25%-ного аммиака и доводят до I л водой.

I4. Буферный раствор ацетатный, pH=5,5 (для определения алюминия). 250 г уксуснокислого натрия и 20 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют водой до I л.

I5. Комплексон Ш, титрованные 0,05 М и 0,02 М растворы. Соответственно 20 г и 8 г комплексона Ш растворяют в небольшом количестве воды и доводят объем раствора до I л.

Титр раствора комплексона Ш по окиси железа и по окиси кальция устанавливают по стандартным образцам в условиях, описанных при определении окисей этих элементов в ходе анализа. Для установления титра по железу берут любой стандартный образец силикатной породы с установленным содержанием окиси железа. Для кальция можно воспользоваться стандартным образцом №59 известняка. Титр раствора комплексона Ш 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 т/мл.

I6. Цинк хлористый, 0,05М титрованный раствор. 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. Смывают стакан водой, упаривают раствор до объема 5-I0 мл, переносят в мерную колбу на I л и доливают водой до метки.

Титр раствора цинка по окиси алюминия устанавливают по контрольному или стандартному образцу (с учетом содержания в нем титана), проведенному по ходу анализа.

I7. Бумага индикаторная конго.

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

19. Индикатор ксиленоловый оранжевый, 0,5%-ный водный раствор или сухая 1%-ная смесь с хлористым калием.

20. Индикатор метилтимоловый синий, 1%-ная смесь с хлористым калием.

21. Индикатор тимолфталексон, 0,5%-ный водный раствор.

22. Индикатор тропеолин О или ОО, 0,1%-ный водный раствор.

23. Индикатор флуорексон (для определения кальция), 1%-ная смесь с хлористым калием.

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 950-1000°С муфеля, дно которого покрыто асбестом или шамотной подкладкой; затем тигель переносят глубже и сплавляют пробу в течение 25-30 мин. По окончании сплавления, что определяется по прекращению выделения пузырьков углекислого газа и образованию жидкого подвижного сплава, 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 1:1. После разложения сплава стекло смывают водой и выпаривают раствор на водяной бане до влажных солей. Прибавляют 5 мл соляной кислоты 1:1, перемешивают и через 5 мин. добавляют 5-7 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора желатины. Тщательно перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 5 мин. Прибавляют 20-30 мл горячей воды для растворения солей и после того, как осядет основная масса кремневой кислоты, отфильтровывают осадок, 10-12 раз тщательно промывая его теплой соляной кислотой 3:97. Общий объем фильтрата и промывных вод не должен превышать 150-200 мл. Промытый осадок переносят в платиновый тигель, осторожно озоляют

и прокаливают при 1000° С до постоянного веса. Прокаленный осадок в тигле обрабатывают несколькими каплями серной кислоты I:I и 8-10 мл фтористоводородной кислоты. Полученный раствор осторожно выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают до постоянного веса при 950-1000°С. Разница в весе осадка до и после обработки кислотами составляет содержание основной двуокиси кремния. Остаток в тигле сплавляют с небольшим количеством соды (около I г), растворяют в 5-10 мл соляной кислоты I:I и после кипячения раствора присоединяют к первому фильтрату. К полученному раствору добавляют I мл HNO_3 d I,40 для окисления железа II до железа III, кипятят 3-5 мин., охлаждают, переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают до метки водой и сохраняют для определения алюминия, железа, титана, кальция и магния.

Содержание двуокиси кремния вычисляют по формуле:

$$\% SiO_2 = \frac{A - Б - B}{H} \cdot 100 + 0,3 ,$$

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, учитывающая растворимость кремневой кислоты.

Определение двуокиси титана

В мерную колбу на 50 мл помещают аликвотную часть 5-25 мл раствора, полученного после отделения кремневой кислоты и находящегося в мерной колбе на 250 мл, и определяют титан фотометрическим методом с диантипирилметаном (инструкция НСАМ № 56-Х) или, после переведения солянокислого раствора в сернокислый, с перекисью водорода (инструкция НСАМ № 6-Х).

Определение окиси железа (общее содержание)

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

Аликвотную часть (50 мл) раствора, полученного после отделения

кремневой кислоты и находящегося в мерной колбе на 250 мл, помещают в коническую колбу объемом 250 мл или в стакан. Раствор нейтрализуют аммиаком I:I до бурого окрашивания бумаги конго, добавляют 5 мл соляной кислоты I:4 и разбавляют приблизительно вдвое кипящей водой, чтобы температура раствора была 40-50°С (в холодных растворах переход окраски в точке эквивалентности растянут, а при Т>60°С может частично титроваться алюминий и титан). Затем 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 сульфосалициловой кислоты в зеленовато-желтую, характерную для комплексоната железа.

Содержание окиси железа вычисляют по формуле:

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

где: 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<I%)

В аликвотной части (5-25 мл) раствора, полученного после отделения кремневой кислоты и находящегося в мерной колбе на 250 мл, определяют железо фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой (инструкция НСАМ № 5-Х).

Определение окиси алюминия

К раствору, в котором оттитровано железо, добавляют мерным цилиндром 20 мл 0,05 М раствора комплексона Ш и кипятят 2-3 минуты. Осторожно нейтрализуют аммиаком I:I до бурого окрашивания бумаги конго. Приливают 20 мл ацетатного буферного раствора и снова нагревают до кипения, затем охлаждают. Добавляют 2-3 капли 0,5%-ного раствора ксиленолового оранжевого или [illegible] сухой смеси его с хлористым калием и титруют избыток комплексона Ш

0,05 М раствором хлористого цинка до перехода желтой окраски в оранжево бурую. Добавляют 30 мл насыщенного раствора фтористого натрия, нагревая раствор до кипения и кипятят 2-3 минуты. Через 2 часа или лучше на другой день добавляют 2 капли раствора ксиленолового оранжевого и оттитровывают 0,05 М раствором хлористого цинка вытесненный фторидом комплексон Ш. Израсходованное количество раствора хлористого цинка эквивалентно сумме алюминия и титана.

Содержание окиси алюминия вычисляют по формуле:

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

где: Т - титр 0,05 М раствора хлористого цинка, выраженный в г/мл окиси алюминия (устанавливается по контрольному образцу подходящего состава);

А - количество 0,05 М раствора хлористого цинка, пошедшее на титрование вытесненного фторидом комплексона Ш, мл;

Б - содержание титана, % ;

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.

Определение окиси кальция

Аликвотную часть(50 мл)раствора, полученного после отделения кремневой кислоты и находящегося в мерной колбе на 250 мл, переносят в стак или коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 100 мл воды и перемешивают. Затем добавляют 10мл 25%-ного раствора триэтаноламина и 25 мл 5% раствора едкого кали и снова перемешивают. Раствор должен быть бесцветным или окрашенным в слабоизумрудный цвет комплексным соединением марганца Ш с триэтаноламином. Через 1-2 минуты добавляют на кончике шпателя

флуорексон 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 окрасок наблюдаются на черном фоне. Раствор подготавливают непосредственно перед титрованием пробы.

Одновременно по всему ходу анализа проводят глухой опыт.

Содержание окиси кальция вычисляют по формуле:

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

где: Т - титр раствора комплексона Ш, выраженный в г/мл окиси кальция;

А - количество раствора комплексона Ш, пошедшее на титрование, мл;

Б - количество раствора комплексона Ш, пошедшее 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 (MgO)

Аликвотную часть (50 мл) раствора, полученного после отделения кремневой кислоты и находящегося в мерной колбе на 250 мл, переносят в стакан или коническую кобу емкостью 250 мл. Добавляют 50 мл воды, перемешивают, приливают 10 мл 25%-ного раствора триэтаноламина ,20 мл аммиачного буферного раствора (pH~9,8) и снова перемешивают. Через 1-2 мин. добавляют на кончике шпателя около 50 мг метилтимолового синего в виде 1%-ной смеси с хлористым калием. Раствор при этом окрашивается в синий цвет. Раствор титруют 0,05 М или 0,02 М раствором комплексона Ш до перехода синей окраски в серую (нейтральная).

В качестве индикаторов могут быть использованы также крезолфталексон или тимолфталексон на фоне тропеолина О или ОО. Одновременно ведут глухой опыт с теми же реактивами.

Содержание окиси магния вычисляют по формуле:

$$\% \text{ MgO} = \frac{T(В-Г-Д) \cdot 250}{H \cdot 50} \cdot 100,$$

где: Т - титр раствора комплексона Ш, выраженный в г/мл окиси магния;

В - количество раствора комплексона Ш, пошедшее на титрование в аликвотной части испытуемого раствора (50 мл) суммы кальция и магния [redacted], мл;

Г - количество раствора комплексона Ш, пошедшее на титрование суммы кальция и магния [redacted] в растворе глухого опыта, мл;

Д - количество раствора комплексона Ш, пошедшее на титрование кальция в аликвотной части раствора (50 мл) за вычетом количества раствора комплексона, израсходованного при титровании кальция с флуорексоном в растворе глухого опыта, мл;(А-Б, см. стр.30).

250 - общий объем испытуемого раствора, мл;

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

Н - навеска, г.

Литература

I. Башкирцева А.А., Якимец Е.И. Зав.лаб. 10. 1166-1168,1959.

2. Инструкция по экспрессному объемно-трилонометрическому методу анализа силикатных и карбонатных пород. Северо-Западное ГУ. Госгеолтехиздат, 1962, стр. 5.

3. Методы химического анализа минерального сырья, выпуск 8, из-во "Недра", 1965.

4. Методы химического анализа минерального сырья, выпуск 9, из-во "Недра", 1965 г.

5. Лешкова В.М. ,Овсянникова А.А. Колориметрическое определение марганца с формальдоксимом. Зав. лаб. 6,7, 800, 1937.

6. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. ИЛ. Москва, 1960.

7. Сочеванов В.Г. Влияние pH на селективность комплексометрического анализа. Зав. лаб. 5, 531,1963.

8. Сочеванова М.М. Применение комплексометрии к анализу изверженных и осадочных силикатных горных пород. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС. Бюллетень № II-I2 (223-224), I4,I96I.

9. Сочеванова М.М., Сочеванов В.Г. Вопросы теории применения комплексонов при анализе полиметаллических систем. Зав. лаб. 9, I058, I965 .

I0. Patrovský V., Huka M. Complexometricke titrace (chelatometrie). XXI. Odměrné stanovení železa, hliníku a titanu v křemičitanech. Chem. listy 50 (80), 7, 1108 (I956).

II. Sajo I. Eine neue Methode zur Schnellanalyse 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 (I955).

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректоры Л.Д.Шалина
Н.А.Плотникова

Сдано в печать 12/УП-67г.Подписано к печ. I9.4.68 г.
Заказ 54 Уч.изд.л.1,8 Тираж 900

Москва, Старомонетный пер.,29 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

Категории 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
УII.	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.	
УIII.	Качественный низ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru