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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 112-Х

ЦИРКОНИЙ

МОСКВА
1972

gost.e-ecolog.ru

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

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

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

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

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

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

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы

Инструкция № 112-Х

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ В ЦИРКОНИЕВЫХ МИНЕРАЛАХ И КОНЦЕНТРАТАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья

(ВИМС)

Москва, 1972

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964г. инструкция № 112-Х рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб – III категория.

(Протокол № 18 от 22 октября 1970г.)

Председатель НСАМ –	В.Г. Сочеванов
Председатель секции химических методов НСАМ –	К.С. Пахомова
Ученый секретарь –	Р.С. Фридман

Инструкция № 112-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1971г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 18 от 22 октября 1970г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 октября 1971г.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ В ЦИРКОНИЕВЫХ МИНЕРАЛАХ И КОНЦЕНТРАТАХ[x)]

Сущность метода

Метод основан на способности циркония образовывать весьма прочное комплексное соединение с комплексоном III в сильнокислых растворах[2,4,5]. Цирконий титруют в нагретом до кипения 1н. растворе соляной кислоты 0,05 М раствором комплексона III с индикатором ксиленоловым оранжевым. Титр раствора комплексона III устанавливают эмпирически по раствору с известным содержанием циркония.

В природных соединениях циркония ему сопутствует гафний, близкий по своим свойствам к цирконию. Обычно содержание гафния по отношению к цирконию не превышает 1-2%. Так как разделение этих элементов представляет сложную аналитическую задачу, их определяют совместно и полученные результаты, представляющие сумму ZrO_2 и HfO_2, принимают за содержание ZrO_2 [xx)].

Определению циркония мешает вольфрам, соединения которого гидролизуются в кислой среде с выделением вольфрамовой

---

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1970г.

xx) Если требуется определить именно ZrO_2, то спектральным методом определяют HfO_2 и вводят поправку.

кислоты: образующаяся при этом муть затрудняет титрование циркония.

В присутствии соединений ниобия и тантала конец титрования растянут, по-видимому, вследствие образования полимерных соединений этих элементов с цирконием[1].

Ионы железа Ш мешают определению циркония собственной окраской.

При титровании в растворе должны отсутствовать фториды, оксалаты и фосфаты, образующие с цирконием малодиссоциированные соединения.

Мешают также большие количества сульфатов, с которыми ионы циркония дают комплексы средней прочности[4,5].

Пробу разлагают сплавлением со смесью соды и буры. При выщелачивании сплава водой вольфрам (в отсутствие тантала и ниобия) переходит в водную вытяжку и отделяется от циркония: таким образом устраняется его мешающее действие.

Если в пробе присутствуют тантал или ниобий, то они также частично переходят в водную вытяжку. Мешающее влияние тантала и ниобия не проявляется при содержании в титруемом растворе до 2 мг пятиокиси тантала или до 5 мг пятиокиси ниобия. При совместном же их присутствии допустимо только содержание до 0,1 мг пятиокиси тантала и до 1 мг пятиокиси ниобия. При таком их содержании не мешает одновременное присутствие трехокиси вольфрама при ее содержании до 10 мг в титруемом растворе.

Влияние железа Ш устраняется восстановлением его до двухвалентного состояния двухлористым оловом[2,5], присутствие которого в растворе не мешает титрованию циркония с ксиленоловым оранжевым.

При сплавлении навески с содой и бурой и последующем выщелачивании сплава водой мешающие определению фторид-, фосфат- и сульфатионы отделяются от циркония.

Титрованию циркония не мешает присутствие в титруемом растворе тория, редкоземельных элементов, алюминия, урана, висмута, молибдена и ванадия при их содержании по 30–40 мг каждого, а также 90–100 мг титана (в пересчете на окиси).[x)]

x) Влияние бо́льших количеств этих элементов не проверялось.

Метод применим для определения циркония в минералах и концентратах при содержании двуокиси циркония от 3‰ и выше.

Метод обладает повышенной точностью: расхождения между повторными определениями в 2-3 раза меньше указанных в таблице допустимых расхождений (см. табл.I).

Таблица I

Допустимые расхождения[3]

Содержание двуокиси циркония %	Допустимые расхождения отн.%
2-4,99	7,9
5-9,99	7,0
I0-I9,99	5,7
20-29,99	3,4

Реактивы и материалы

I. Кислота соляная, разбавленная I:II (Iн.раствор).

2. Натрий хлористый, 2%-ный раствор.

3. Олово двухлористое, I5%-ный раствор в соляной кислоте, разбавленной I:5.

4. Смесь безводного углекислого натрия и прокаленной буры в отношении 3:2.

5. Стандартный раствор циркония. Навеску I3-I4 г хлорокиси циркония ч.д.а. ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) растворяют в соляной кислоте, разбавленной I:5. Раствор переносят в мерную колбу на I л и доливают этой же кислотой до метки. I мл раствора содержит ~ 5 мг двуокиси циркония.

Точное содержание двуокиси циркония в полученном растворе устанавливают весовым путем. В стакан емкостью 200-300 мл помещают 20 мл раствора, доливают водой до I00 мл, добавляют 2 г хлористого аммония, нагревают до 50-60°С и осаждают цирконий избытком аммиака. Дают осадку скоагулироваться и фильтруют. Осадок промывают 2%-ным раствором азотнокислого аммония, переносят во взвешенный тигель, озоляют и прокаливают до постоянного веса. Содержание двуокиси циркония в I мл раствора находят делением веса осадка на 20.

6. Комплексон Ш, х.ч., 0,05 М раствор. Навеску 18,6 г комплексона растворяют при слабом нагревании в 300–400 мл воды, раствор фильтруют и доливают водой до 1л. Для установки титра раствора комплексона Ш в коническую колбу емкостью 250–300 мл помещают 5 мл стандартного раствора циркония и доливают до 100 мл 1н. раствором соляной кислоты. Раствор нагревают до кипения, добавляют 8 капель 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого и титруют раствором комплексона Ш до перехода малиновой окраски в желтую (перед концом титрования необходимо снова нагреть раствор до кипения или титровать на плитке). Чтобы уменьшить ошибку титрования, на бюретку надевают капиллярный кончик, который позволяет получить каплю объемом 0,01–0,02 мл.

Титр раствора комплексона Ш рассчитывают по формуле:

$$T = \frac{A \cdot 5}{B},$$

где: А– содержание двуокиси циркония в 1 мл стандартного раствора, г;

5– объем стандартного раствора циркония, взятого для титрования, мл;

В– объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование, мл.

7. Индикатор ксиленоловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

Ход анализа

Навеску материала 0,1 г сплавляют в платиновой чашке с 3 г смеси соды и буры при 900–1000°С. Сплав распределяют тонким слоем по стенкам чашки и выщелачивают водой при нагревании в стакан емкостью 100 мл. Раствор с осадком нагревают и оставляют до коагуляции осадка, затем фильтруют и осадок на фильтре промывают три–четыре раза 2%-ным раствором хлористого натрия.

Осадок смывают с фильтра обратно в стакан горячей 1н. соляной кислотой и три–четыре раза промывают фильтр этой же кислотой, наполняя его доверху.

Содержимое стакана нагревают до растворения осадка и далее, в зависимости от предполагаемого содержания циркония, поступают следующим образом:

а) при предполагаемом содержании двуокиси циркония < 50% раствор из стакана переносят в коническую колбу емкостью 250–300 мл и разбавляют I н. соляной кислотой до 100–150 мл. Раствор нагревают до кипения и восстанавливают железо Ш раствором двухлористого олова, приливая его по каплям до обесцвечивания раствора. Добавляют 8–10 капель 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого и титруют нагретый до кипения раствор до перехода окраски от малиновой к желтой (можно титровать, пользуясь магнитной мешалкой с подогреванием). На бюретку надевают капиллярный кончик.

б) при предполагаемом содержании двуокиси циркония > 50% раствор из стакана после охлаждения переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки 1н. соляной кислотой. Аликвотную часть раствора 50 мл помещают в коническую колбу емкостью 250–300 мл. Далее продолжают как указано выше (а).

Содержание двуокиси циркония в %% (сумма ZrO_2 и HfO_2) вычисляют по формуле:

$$ZrO_2 = \frac{T \cdot A}{H} \cdot 100 ,$$

где Т– титр раствора комплексона Ш, выраженный в граммах двуокиси циркония;

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

Н– навеска, г.

Если цирконий определялся из аликвотной части раствора (I /2), результат удваивают.

Литература

I. Гибало И.М., Алимарин И.П. Современные методы химического и спектрального анализа материалов. Металлургиздат, 1967г.

2. Горюшина В.Г., Романова Е.В. Эриохром черный Т и кармин овая кислота как индикатор при комплексометрическом определении циркония. Зав. лаб. 23, 7, 781, 1957.

3. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности

(воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства геологии СССР, М.,I968г.

4. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Суричан Г.А. Комплексометрическое титрование циркония и гафния. Зав. лаб. 23, 6, 660, I957.

5. Дуртова Е.Б., Горюшина В.Г. Методы химического анализа минерального сырья. Вып. 8, стр. 264. "Недра", I965г.

Сдано в печать I6.УШ.7Iг. Подписано к печати 26.XI.7Iг.
Л-82301 Заказ № 76 Тираж I000
Ротапринт ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

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

gost.e-ecolog.ru