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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 104-Х

КРЕМНИЙ

МОСКВА
1971

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 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 1 ноября 1954 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 № 104-Х

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ В СИЛИКАТАХ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ОСТАТОЧНОЙ КРЕМНЕКИСЛОТЫ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва , 1971

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 104-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 18 от 22 октября 1970 г.)

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции химических методов НСАМ К.С.Пахомова

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № I04-X рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от I8 мая I964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № I8 от 22 октября I970 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I ноября I970 г.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ В СИЛИКАТАХ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ОСТАТОЧНОЙ КРЕМНЕКИСЛОТЫ x)

Сущность метода

Метод основан на способности кремневой кислоты переходить в нерастворимое состояние под действием соляной кислоты. Оставшуюся в растворе в виде золя кремнекислоту коагулируют желатиной. Определение заканчивают весовым методом[8].

Упаривание солянокислого раствора в присутствии фториона влечет за собой потерю некоторого количества кремневой кислоты, поэтому метод применим при содержании фтора не более 0,5%[6].

При однократном выделении кремневой кислоты даже с применением желатины некоторое количество ее остается в растворе[3]. Эту "остаточную" кремневую кислоту определяют фотометрически по реакции с молибденовокислым аммонием.

Ортокремневая кислота образует с молибденовокислым аммонием желтый кремнемолибденовый комплекс. Реакция протекает по уравнению:

$$H_4SiO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 24HCl = H_4[SiO_4 \cdot 12MoO_3] + 24NH_4Cl + 12H_2O$$

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, I970 г.

Образование комплекса (β - формы) происходит в солянокислом растворе при pH=1,5-1,7 и полностью заканчивается через 10-20 мин. после введения раствора молибденовокислого аммония. Через 45 мин. желтая окраска раствора ослабевает вследствие перехода комплекса в α - форму [2,7,9].

Желтый кремнемолибденовый комплекс восстанавливают до синей формы аскорбиновой кислотой в присутствии лимонной кислоты[5]. Лимонная кислота предотвращает восстановление молибдена, содержащегося в избытке реагента[1], образуя с молибденовой кислотой комплексный анион[10] $[MoO_2(C_6H_6O_7)_2]^{2-}$.

Окраска синего комплекса развивается за 30-45 мин. и сохраняется в течение ~ 10 часов.

Максимум светопоглощения синего комплекса находится при 815 нм. Оптическая плотность растворов[7], при 815 и 650 нм пропорциональна концентрации в них кремния[3]. Молярный коэффициент светопоглощения при 810-820 нм составляет ~ 20.000[3].

При содержании 5-70 мкг SiO_2 в 100 мл раствора оптическую плотность измеряют на фотоколориметре ФЭКН-57 со светофильтром № 7 (λ = 610 нм) или на спектрофотометре при λ=650 нм в кювете с толщиной слоя 50 мм[х]. При большем содержании кремнекислоты используют кюветы с толщиной слоя 10 мм.

Кремневая кислота, оставшаяся в фильтрате после выделения ее с желатиной, может находиться как в ионном, так и, частично, в полимеризованном состоянии. В реакцию же с молибденовокислым аммонием вступают только простейшие формы кремневой кислоты, то есть моно- и дикремневая кислота. Более

х) При высоком общем содержании кремневой кислоты "остаточную" кремнекислоту можно определять с меньшей чувствительностью, измеряя оптическую плотность ~ 650 нм.

глубоко полимеризованные молекулы подобных комплексов не образуют. Переведение кремнекислоты в активную форму достигается нагреванием с раствором едкой щелочи[3]. При высоком содержании в анализируемом материале алюминия, железа, титана, бериллия и др. элементов, образующих в щелочной среде труднорастворимые гидроокиси, процесс ионизации кремнекислоты затрудняется ввиду замедленного и не всегда полного растворения осадка гидроокисей при последующем добавлении определенного количества соляной кислоты. При высоком содержании этих элементов кремнекислоту рекомендуется определять методом непосредственной или полной дифференциальной фотометрии.

Желатина мешает фотометрическому определению кремнекислоты. В ее присутствии при добавлении молибденовокислого аммония раствор становится мутным. Для разрушения желатины раствор кипятят с азотной кислотой[6].

Кроме кремнекислоты окрашенные комплексные соединения с молибденовокислым аммонием образуют фосфор У, мышьяк У и германий IУ. Мешающее влияние фосфора и мышьяка устраняют, разрушая их молибденовые комплексы лимонной кислотой[7,9]. Фосфор мешает определению, если содержание его превышает содержание кремния (фосфориты).

Германий частично связывается лимонной кислотой. Обычные в горных породах содержания германия не мешают фотометрическому определению кремнекислоты.

Для разложения природных материалов пробу сплавляют с содой в платиновых тиглях.

Метод рекомендуется для определения кремнекислоты при содержании ее от 20 до 70% в силикатных горных породах, содержащих не более 0,5% фтора.

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[4]

Содержание SiO_2, %	Допустимые расхождения отн. %
60 - 69,99	I,9
50 - 59,99	2,3
40 - 49,99	2,8
30 - 39,99	3,6
20 - 29,99	5,4

Реактивы и материалы[x)]

I. Кислота азотная (перегнанная), $d^{xx)}$ I,4.

2. Кислота серная, разбавленная I:I.

3. Кислота соляная, разбавленная I:I; 3:97, и 0,5 н. раствор (42 мл перегнанной соляной кислоты d I,I0 разбавляют водой до 500 мл).

4. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.

5. Кали едкое, х.ч., I н. и 0,I н. растворы. Навеску едкого кали 28 г или соответственно 2,8 г растворяют в воде в полиэтиленовом стакане и объем раствора доводят водой до 500 мл. Хранят в полиэтиленовой посуде.

6. Аммоний молибденовокислый. 5 г молибденовокислого аммония растворяют в горячей воде в полиэтиленовом стакане. Раствор охлаждают, фильтруют через фильтр, промытый содой, в мерную колбу на I00 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в закрытом полиэтиленовом сосуде.

---

x) Все реактивы и растворы готовят на дистиллированной некатионированной воде.

xx) d - относительная плотность.

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

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

9. Смесь восстановителя и комплексообразователя, свежеприготовленный раствор. 1 г аскорбиновой кислоты и 5 г лимонной кислоты растворяют в воде. Объем раствора доводят водой до 100 мл и перемешивают.

10. Стандартный раствор двуокиси кремния.

Раствор А. Навеску 0,1 г прокаленной до постоянного веса при 1200°С двуокиси кремния, ч.д.а, сплавляют с 6-8-кратным количеством безводной соды. Сплав выщелачивают горячей водой в платиновую чашку и нагревают до растворения. Раствор переносят в мерную колбу на 1 л, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в закрытом полиэтиленовом сосуде.

1 мл раствора А содержит 100 мкг двуокиси кремния.

Раствор Б. 10 мл раствора А помещают в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

1 мл раствора Б содержит 10 мкг двуокиси кремния.

11. Фенолфталеин, 1%-ный раствор в 60%-ном растворе спирта.

Ход анализа

Навеску 0,5 г тонкоизмельченной породы смешивают в платиновом тигле с 5-6-кратным количеством безводной соды. Тигель закрывают крышкой, помещают в пламя газовой горелки[x)] и сплавляют смесь, медленно повышая температуру. По охлаждении сплав выщелачивают горячей водой, переносят в жаростойкий стакан на 300 мл, закрывают часовым стеклом

---

x)При сплавлении с содой на горелке платина разрушается в меньшей степени, чем при сплавлении в муфеле

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, 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 осаждения основной массы кремневой кислоты отфильтровывают осадок, тщательно промывая его 12-15 раз теплой соляной кислотой 3:97 при полном стекании жидкости. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан на 400 мл и сохраняют для дальнейшего определения остаточной кремнекислоты.

Промытый осадок переносят в платиновый тигель, осторожно озоляют, прокаливают при 1200°С до постоянного веса и обрабатывают в тигле несколькими каплями серной кислоты 1:1 и 8-10 мл фтористоводородной кислоты. Полученный раствор осторожно выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают до постоянного веса при 1200°С[x].

Параллельно анализу ведут глухой опыт на реактивах. Содержание основной двуокиси кремния вычисляют по формуле:

$$\% \, SiO_2^{осн.} = \frac{А - Б - В}{Н} \cdot 100 \ ,$$

где: А - вес тигля с прокаленной двуокисью кремния, г;
Б - вес тигля после отгонки двуокиси кремния с фтористоводородной и серной кислотами, г;
В - количество двуокиси кремния, найденное в глухом опыте, г;
Н - навеска, г.

---

[x] Если нужно определить другие окислы (окиси алюминия, железа, кальция, магния, двуокись титана), остаток сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия, сплав разлагают водой, подкисленной соляной кислотой, полученный раствор присоединяют к фильтрату от кремнекислоты и лишь затем определяют остаточную кремнекислоту как описано ниже.

Определение остаточной кремнекислоты. Фильтрат и промывные воды перемешивают, прибавляют 4 мл перегнанной азотной кислоты и кипятят 15-20 мин. для разрушения желатины. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Аликвотную часть (2-5 мл) раствора в платиновой чашке или в полиэтиленовом стакане нейтрализуют по фенолфталеину 1,0 н. раствором едкого кали до появления розовой окраски и прибавляют 10 мл 0,1н. раствора КОН . Чашку или стакан с раствором помещают на 10 мин. на кипящую водяную баню. Раствор охлаждают, нейтрализуют 0,5 н. раствором соляной кислоты до почти полного исчезновения розовой окраски и тотчас же переносят в мерную колбу на 100мл, в которую заранее помещено 10 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты. Прибавляют воду до объема 80-85 мл, перемешивают и прилизают 5 мл 5%-ного раствора молибденовокислого аммония. Через 20 мин. добавляют 5 мл смешанного раствора восстановителя и комплексообразователя, доливают водой до метки, перемешивают и не ранее, чем через 40 мин. измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭКН-57 со светофильтром № 7 (λ = 610 нм) или на спектрофотометре при λ = 650 нм в кюветах с толщиной слоя 10 или 50 мм по отношению к раствору глухого опыта. Содержание двуокиси кремния определяют по калибровочным графикам.

Построение калибровочного графика. Строят два калибровочных графика для разных содержаний кремния:

а) в платиновые чашки помещают 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 7,0 мл стандартного раствора Б, содержащего 10 мкг двуокиси кремния в 1 мл (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 мкг двуокиси кремния), прибавляют по две капли 1%-ного раствора фенолфталеина и по 10 мл 0,1 н. раствора едкого кали. Чашки нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. Остывшие растворы нейтрализуют по фенолфталеину 0,5 н. соляной кислотой до слаборозовой окраски и переносят в мерные колбы на 100 мл, в которые заранее налито по 10 мл 0,5 н. соляной кислоты. Разбавляют водой до 70-80 мл, перемешивают и прибавляют по 5 мл 5%-ного раствора молибде-

новокислого аммония. Через 20 мин. прибавляют по 5 мл раствора смеси восстановителя и комплексообразователя, доливают водой до метки и перемешивают. Не ранее, чем через 40 мин. измеряют оптическую плотность растворов на фотоколориметре ФЭКН-57 со светофильтром № 7 (λ = 610 нм) или на спектрофотометре при λ = 650 нм в кювете с толщиной слоя 50 мм по отношению к нулевому раствору.

б) в платиновые чашки помещают 0; 0,7; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мл стандартного раствора А, содержащего 100 мкг двуокиси кремния в 1 мл (0, 70, 100, 200, 300, 400 мкг двуокиси кремния), прибавляют две капли 1%-ного раствора фенолфталеина и 10 мл 0,1 н. раствора едкого кали. Далее продолжают как при приготовлении растворов для первого графика.

Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре ФЭКН-57 со светофильтром № 7 (λ = 610 нм) в кювете с толщиной слоя 10 мм по отношению к нулевому раствору.

Строят калибровочные графики, откладывая по оси абсцисс содержание двуокиси кремния в 100 мл раствора, по оси ординат - величину оптической плотности. Содержание остаточной кремнекислоты вычисляют по формуле:

$$\%\,SiO_2^{ост.} = \frac{A \cdot O}{B \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100 = \frac{A \cdot O}{B \cdot H} \cdot 10^{-4} ,$$

где: А - количество двуокиси кремния в аликвотной части испытуемого раствора, найденное по калибровочному графику, мкг;

О - общий объем испытуемого раствора (250 мл);

В - объем аликвотной части испытуемого раствора, мл;

Н - навеска, г.

Вычисление результатов анализа. Общее содержание кремневой кислоты в анализируемом материале получают, складывая найденные содержания основной и остаточной кремнекислоты:

$$\%\,SiO_2^{общ.} = \%\,SiO_2^{осн.} + \%\,SiO_2^{ост.}$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

I. Бабко А.К., Евтушенко Л.М. К вопросу о колориметрическом определении фосфора и кремния в виде восстановленных гетерополимолибдатов. Зав.лаб., 23, 4, 423 (I957).

2. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. Изд-во "Химия", М., I968.

3. Егорова Е.Н. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. Изд-во АН СССР. М-Л, I959.

4. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства геологии СССР. М., I968.

5. Нещадимова Н.М., Богданова И.В. Химический контроль цементного производства фотоэлектроколориметрическим и комплексометрическим методами. Ж. "Цемент", 3, I8, I958.

6. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. Изд-во АН СССР. М., I96I, стр. 37, 40.

7. Поттер Г.В. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. Гл.П. Кремний. Изд-во ИЛ, М., I963, стр.34.

8. Унифицированные методы ускоренного анализа силикатных горных пород с применением комплексометрии . Инструкция НСАМ № 69-Х. ВИМС, М., I968.

9. Шарло Г. Методы аналитической химии. Изд-во"Химия", М-Л, I966, стр.683.

I0. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Molybdän System. N 53, Berlin, 1935, S. 336.

Сдано в печать 2.XI.70г. Подписано к печати 28/I-7Iг.
Л 8I552 Заказ № 78 Тираж 900

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
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 анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru