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



Научный совет по аналитическим методам

Химические методы

Инструкция № 101-Х

КРЕМНИЙ

МОСКВА
1970

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 № 101-Х

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва, 1970

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г инструкция № 101-Х рассмотрена и рекомендована научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 7 от 8 апреля 1970 г).

Председатель НСАМ. Г. Г. Сочеванов

Председатель секции химических методов НСАМ Л.С.Пахомова

Ученый секретарь Р.Л. Фридман

Инструкция № 101-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 17 от 3 апреля 1970г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 мая 1970 г.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ[x)]

Сущность метода

Фотометрическое определение двуокиси кремния основано на измерении оптической плотности раствора кремнемолибденовой сини. Кремнемолибденовая синь получается при восстановлении гетерополисоединения – желтого кремнемолибденового комплекса $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]^2$, которое образуется в результате взаимодействия кремневой кислоты с молибдатом аммония в слабокислом растворе.

Синий комплекс отличается от желтого меньшей зависимостью оптической плотности от температуры[4] и значительно большей устойчивостью во времени. Определение кремневой кислоты по синему комплексу селективнее и чувствительнее, чем по желтому[9].

Желтый кремнемолибденовый комплекс образуется в слабосолянокислой среде при pH ~1,5 (~0,05н. раствор). В качестве восстановителя используют метолсульфитный реагент[13,14]. Восстановленное соединение устойчиво не менее 15-20 часов.

---

x) Внесена в НСАМ Центральной лабораторией Северо-Западного ГУ, 1968 г.

Максимум светопоглощения раствора синего комплекса находится при 815 нм. Оптическая плотность растворов синего комплекса при 815 нм, а также при 640 нм подчиняется закону Бугера-Беера в относительно широких пределах содержании двуокиси кремния[1,4,7,9,10]. Например, в рекомендуемых условиях анализа - при содержании от 0,0 до 2,0 мг двуокиси кремния в 100 мл раствора.

Для получения истинного раствора кремнекислоты, в котором она способна образовывать комплексное соединение, анализируемый материал сплавляют со смесью соды и буры, растворяют полученный силикат натрия в воде и добавляют такое количество соляной кислоты, чтобы после нейтрализации концентрация ее была $\sim 0{,}5$ н. Такой раствор устойчив в течение длительного времени[5]. Содержание двуокиси кремния в растворе не должно превышать 0,2 мг в 1 мл.

Определению кремнекислоты мешают фосфор, мышьяк V и германий[11], образующие с молибдатом аммония близкие по цвету гетерополисоединения. Мешающее влияние фосфора и мышьяка устраняют разрушением их молибденовых комплексов винной кислотой[12]. Германий редко содержится в минеральном сырье в количествах, ограничивающих применимость метода определения кремнекислоты.

Определению кремнекислоты мешают большие количества фтора, так как он растворяет стекло химической посуды, и появление в растворе некоторого количества кремнекислоты завышает результаты. В условиях анализа фтор связывается во фтороборный комплекс и при содержании его в пробе до 4 % определению кремнекислоты не мешает.

Определению кремнекислоты мешают также элементы, гидролизующиеся в кислой среде: ниобий, тантал, вольфрам, титан, сурьма. Если содержание этих элементов не превышает 3 - 5 %, их мешающее действие устраняют прибавлением винной кислоты, которая в условиях анализа образует с ними растворимые бесцветные комплексные соединения.

Барий не мешает определению кремнекислоты при содержании его до 20 %.

Реакции кремнекислоты с молибдатом аммония не мешают

обычно встречающиеся в силикатных материалах кальций, магний, алюминий, железо, марганец и др., а также цветные металлы (никель, кобальт, свинец, висмут, олово, медь, хром, цинк) и редкие элементы (цирконий, ванадий, редкоземельные элементы). Однако в присутствии в пробах соединений серебра, ртути, свинца, олова, меди, висмута, цинка, кадмия, мышьяка невозможно сплавление и прокаливание в платиновой посуде, так как в присутствии восстановителей эти металлы образуют с платиной легкоплавкие сплавы. Сера может образовать сернистую платину, а фосфор - фосфид платины[8]. Поэтому применимость метода ограничена породами и рудами, не содержащими заметных количеств указанных элементов.

Оптическую плотность раствора восстановленного кремнемолибденового комплекса измеряют на абсорбциометре ФАС-I, ФАС-2 (Анализ-I) или ФАС-М[x] при λ 640 нм[xx].

При содержании от 0,I до 35 - 40 % двуокись кремния определяют методом непосредственной фотометрии (обычный метод)[3], применяя в качестве раствора сравнения раствор глухого опыта, проведенного через все стадии анализа. Калибровочный график строят по пяти-шести стандартным образцам, содержащим до 40 % двуокиси кремния.

При содержании от 35 % и выше (до I00 %) двуокись кремния определяют методом полной дифференциальной (сравнительной) фотометрии[3]. Сущность дифференциальной фотометрии заключается в том, что оптическую плотность измеряют по отношению к раствору сравнения, оптическая плотность которого может быть как больше, так и меньше измеряемой. Это позволяет расширить диапазон определяемых содержаний. Для определения содержания кремнекислоты строят двусторонние графики. Если оптическая плотность исследуемого раствора

---

x) По наблюдениям М.А. Воронковой (ВИМС, I969г.) измерять оптическую плотность предпочтительнее на спектрофотометре СФ-4, СФ-4А и др.

xx) При определении больших количеств кремневой кислоты измерение оптической плотности при λ 8I0 нм, т.е. при большей чувствительности, не целесообразно.

меньше оптической плотности раствора сравнения, то результатам измерения присваивают отрицательный знак[2].

Для приготовления растворов сравнения используют один-три стандартных образца, содержащих приблизительно 20; 40; 60 % и более двуокиси кремния.

При построении калибровочных графиков и при анализе испытуемых растворов следует отбирать одинаковые объемы, пользуясь для этого одной и той же пипеткой.

Метод рекомендуется для определения двуокиси кремния при содержании ее от 0,1 % до максимально возможного в силикатах, карбонатах, рудах и минералах, содержащих не более 4 % фтора, 20 % бария, 3 - 5 % гидролизующихся элементов и не содержащих элементов, не допускающих сплавления пробы с содой и бурой в платиновых тиглях.

Допустимые расхождения[6]

Содержание двуокиси кремния, %	Допустимые расхождения, отн. %
60 - 69,99	1,9
50 - 59,99	2,3
40 - 49,99	2,8
30 - 39,99	3,6
20 - 29,99	5,4
10 - 19,99	8,5
5 - 9,99	14
2 - 4,99	19
1 - 1,99	26
0,5 - 0,99	34
0,2 - 0,499	47
0,1 - 0,199	68

Реактивы и материалы

1. Кислота соляная, разбавленная 1:3.

2. Кислота винная, 10%-ный раствор.

3. Аммоний молибденовокислый, 5%-ный раствор. 50 г молибденовокислого аммония растворяют при нагревании в

в 300-400 мл воды. По охлаждении раствор фильтруют и доливают водой до литра.

Для длительного хранения раствора следует пользоваться полиэтиленовой посудой.

4. Раствор для восстановления. 18 г натрия сернистокислого (Na_2SO_3) ч.д.а, 20 г метола ($C_{14}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$) бесцветного растворяют в литре воды. Раствор может храниться не более 8 - 10 дней.

5. Смесь для сплавления - бура и сода в отношении 1:2. Обезвоженную при 300-400° буру тщательно растирают с содой в агатовой или яшмовой ступке. Можно пользоваться фарфоровой ступкой, но тогда следует увеличить число глухих опытов для уточнения поправки на содержание двуокиси кремния в смеси. Смесь хранят в банке с притертой крышкой.

6. Стандартные растворы кремнекислоты для построения калибровочных графиков, содержащие от 0 до 0,2 мг/мл двуокиси кремния. Готовят, как указано в ходе анализа, серию растворов из стандартных образцов силикатов, руд, шлаков и других материалов, содержащих от 1 до 95 % двуокиси кремния с интервалами через 10 - 20 % и не содержащих мешающих элементов. Приготовленные растворы могут храниться 6 месяцев и более.

Для приготовления растворов можно использовать стандартные образцы 3в; 25-б; 55-а; 56; 60; 112; 194; 267; 278 и другие. Образец 56 можно использовать для приготовления нескольких стандартных растворов (навески 0,0700; 0,0800; 0,0900 и 0,1000г).

7. Вода дистиллированная (неоднократно перегнанная)

Ход анализа

А. Определение двуокиси кремния при содержании ее более 5 - 7 %

Навеску 0,1000 г исследуемого материала помещают в платиновый тигель, смешивают с 3 г смеси для сплавления платиновой или стеклянной палочкой; приставшие к палочке частицы счищают кисточкой. Покрывают тигель крышкой, помещают в нагретую до 950 - 1000°С муфельную печь и сплавляют содержи-

мое тигля в течение 15 - 20 минут. По охлаждении помещают тигель и крышку в полиэтиленовый стакан емкостью 250 - 300 мл[х)] и наливают столько горячей воды, чтобы полностью покрыть тигель, но не менее 100 мл. Сплав выщелачивают, перемешивая содержимое стакана полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. После разрушения сплава в раствор с остатком вливают при непрерывном перемешивании сразу 100 мл соляной кислоты 1:3 и продолжают энергично перемешивать до полного растворения осадка[хх)]. Раствор количественно переносят водой в мерную колбу на 500 мл, перемешивают, по охлаждении доливают до метки водой и снова перемешивают[ххх)].

Аликвотную часть полученного раствора 10 мл отбирают пипеткой и помещают в мерную колбу на 100 мл. Добавляют 50 - 60 мл дистиллированной воды и 5 мл раствора молибдата аммония, перемешивают и оставляют на 8 - 10 минут для развития желтой окраски кремнемолибденовой гетерополикислоты[хххх)] добавляют 5 мл раствора винной кислоты, перемешивают и через 1 - 2 минуты (не более) добавляют 20 мл раствора для восстановления, доливают водой до метки, перемешивают и оставляют на 20 минут (или более) для полного перехода желтого комплекса в синий. После добавления каждого реактива раствор перемешивают. Синяя окраска восстановленного комплекса устойчива в течение 15 - 20 часов.

Оптическую плотность раствора измеряют на приборе ФАС-1, ФАС-2 (Анализ-1) или ФАС-М с красным светофильтром

х) При отсутствии полиэтиленовой посуды можно использовать стаканы из жаростойкого стекла с неповрежденной поверхностью. В стеклянных стаканах следует выщелачивать не более 30 - 40 минут.

хх) Если осадок растворяется плохо, можно нагреть раствор (в стеклянном стакане), но не доводить до кипения.

ххх) При массовой работе кислоту не рекомендуется прибавлять одновременно во все растворы, а поочередно, по мере перемешивания и переведения предыдущей пробы в мерную колбу.

хххх) β - форма желтого кремнемолибденового комплекса устойчива не более 5 - 15 минут и затем переходит постепенно в α - форму, поэтому не следует одновременно приливать реактивы более чем к пяти растворам.

(λ = 640 нм) в кювете с толщиной слоя 5 мм.

При содержании двуокиси кремния не более 40 % оптическую плотность раствора измеряют по методу непосредственного фотометрирования, применяя в качестве раствора сравнения раствор глухого опыта, проведенного через все стадии анализа.

При содержании двуокиси кремния от 35 % до 100 % оптическую плотность раствора измеряют по методу дифференциального фотометрирования, используя в качестве растворов сравнения растворы, приготовленные из стандартных образцов 3-, 267, 55-а и др. Образцы сплавляют одновременно с анализируемой пробой и затем проводят через все стадии анализа.

При серийной работе растворы, подготовленные для фотометрирования, делят на группы, близкие по интенсивности окраски к раствору глухого опыта или к раствору того или иного стандартного образца. Оптическую плотность растворов измеряют не менее двух раз; разница между отсчетами не должна превышать 0,002 - 0,003. При этом следует пользоваться постоянными кюветами, из которых одна предназначена для испытуемого раствора, а другая для раствора сравнения. Кюветы должны быть помечены.

Построение калибровочного графика для непосредственного фотометрирования (обычный метод) при определении до 40 % двуокиси кремния

Готовят серию стандартных растворов, содержащих от 0,0 до 0,1 мг двуокиси кремния в 1 мл раствора. Навески по 0,1000 г стандартных образцов, содержащих от 2-3 % до 40 % двуокиси кремния (образцы 60-а, 3-в, 216, 194, 267 и др.), сплавляют со смесью для сплавления, приготовляют солянокислые растворы и переносят в мерные колбы на 250 мл (см. ход анализа). Параллельно ведут глухой опыт на реактивах.

По 10 мл полученных растворов отбирают пипеткой и помещают в мерные колбы на 100 мл; далее поступают как в ходе анализа.

Оптическую плотность растворов стандартных образцов измеряют по отношению к раствору сравнения, приготовленному на растворе глухого опыта (кюветы следует метить).

По полученным данным строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание в образце двуокиси кремния (%), по оси ординат - величину оптической плотности (рис. I, график I).

Построение калибровочного графика для полной дифференциальной (сравнительной) фотометрии при определении более 85% двуокиси кремния

Оптическую плотность растворов, содержащих от 0,7 до 2,0 мг двуокиси кремния в 100 мл, измеряют относительно растворов сравнения с определенным содержанием двуокиси кремния. для приготовления растворов сравнения можно использовать стандартные образцы 3-в, 267, 55-а с содержанием 19,10; 56,9; 58,57 % двуокиси кремния или другие.

Графики для полной дифференциальной фотометрии при положительном значении оптической плотности должны иметь тот же угол наклона к оси абсцисс, что и график для непосредственной фотометрии. Поэтому, отложив по оси абсцисс содержание двуокиси кремния (%) в стандартных образцах, из которых были приготовлены растворы сравнения, проводят линии, параллельные линии для непосредственной фотометрии. Угол наклона и правильность построения калибровочных графиков проверяют на стандартных образцах, содержащих от 5 до 100 % двуокиси кремния (3-в, 25-б, 56-а, 55-а, 112, 216, 278, 267 и др.). Навески по 0,1000 г стандартных образцов сплавляют со смесью для сплавления, приготовляют солянокислые растворы и переносят их в мерные колбы на 500 мл (см. ход анализа). Таким образом готовят серию стандартных растворов, содержащих до 0,2 мг двуокиси кремния в 1 мл, и 1 - 3 раствора, содержащих 0,04; 0,08; 0,12 мг двуокиси кремния в 1 мл. Отбирают пипеткой по 10 мл каждого раство-

ра, помещают в мерные колбы на 100 мл, проводят реакцию с молибдатом аммония и приготовляют растворы восстановленного кремнемолибденового комплекса, как описано в ходе анализа.

При измерении оптической плотности подготовленных для проверки калибровочного графика растворов с различным содержанием двуокиси кремния (С) относительно раствора сравнения с постоянным содержанием двуокики кремния (C_0) возможны два случая: 1 - содержание двуокиси кремния в измеряемом растворе больше содержания ее в растворе сравнения ($C > C_0$) и 2 - содержание двуокиси кремния в измеряемом растворе меньше содержания ее в растворе сравнения ($C < C_0$).

В первом случае ($C > C_0$) измерительный прибор устанавливают на 100%-ное пропускание при прохождении излучения через раствор сравнения (C_0), и величина оптической плотности имеет положительный знак; во втором случае прибор устанавливают на 100%-ное пропускание при прохождении излучения через измеряемый раствор (С), и величина оптической плотности имеет отрицательное значение. Если размеры кювет не совсем одинаковы, то при переходе от измерения оптической плотности растворов, в которых $C > C_0$, к измерению оптической плотности растворов, в которых $C < C_0$, угол наклона калибровочного графика ниже оси абсцисс может несколько измениться ($\angle \alpha \neq \angle \beta$, рис. 1, график 2).

Б. Определение двуокиси кремния при содержании ее менее 5-7 % (известняки, доломиты и другие материалы)

При анализе указанных материалов следует брать навеску 0,2500 г и измерять оптическую плотность раствора в кювете с толщиной слоя 10 мм. В остальном анализ выполняют в тех же условиях, что и анализ материалов, содержащих более 5 - 7 % двуокиси кремния.

Калибровочный график строят по растворам, приготовленным из стандартных образцов 59, 60, 190, 194, 216 и др., измеряя оптическую плотность их по отношению к раствору глухого опыта. Готовить растворы стандартных образцов и

измерять их оптическую плотность для построения графиков необходимо в тех же условиях, в каких выполняется анализ исследуемых образцов.

В. Расчет содержания двуокиси кремния.

Так как по ходу анализа построение калибровочных графиков и анализ образцов выполняют в одинаковых условиях, с одинаковыми навесками и объемами, то содержание двуокиси кремния находят непосредственно по калибровочному графику.

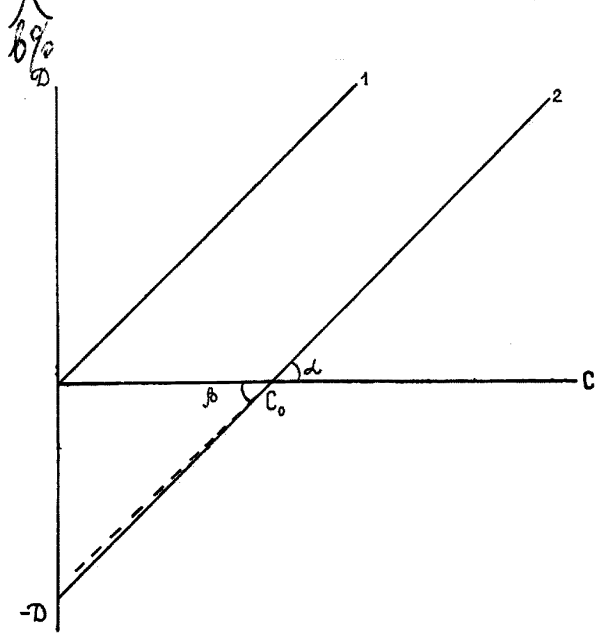


Рис. I. Калибровочный график для определения двуокиси кремния по методу непосредственной (I) и полной дифференциальной (2) фотометрии.

Литература

I. Бабко А.К., Евтушенко М.М. К вопросу о колориметрическом определении фосфора и кремния в виде восстановленных гетерополимолибдатов. Зав. лабор. 23,4, 423 (1957).

2. Бабко А.К. , Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ, Из-во "Химия", М., 1968, стр. 287.

3. Барковский В.Ф., Ганопольский В.И. Дифференциальный спектрофотометрический анализ. Из-во "Химия", М., 1969, стр. 11.

4. Богданова И.В., Нещадимова Н.М., Массильон Т.К. Фотометрические и другие экспрессные методы анализа цементных материалов для контроля производства. ЦИНИС АС и А СССР, М., 1961.

5. Егорова Е.Н. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. Из-во АН СССР, 1959.

6. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях министерства геологии СССР, 1968.

7. Поттер Г.В. Кремний. Глава II в кн. "Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов". ИЛ, 1968.

8. Правила пользования лабораторной посудой и изделиями из драгоценных металлов. Госгеолтехиздат, 1956, стр. 10.

9. Тихонов В.Н., Чернышева А.Н. Дифференциальное спектрофотометрическое определение кремния в материалах титанового производства. Ж. анал. химии 20,4,487 (1965).

10. Фогельсон Е.И., Кавачкова Ф.С. Фотоколориметрическое определение кремния в высокопроцентном и среднепроцентном ферросилиции. Зав. лабор. 23, I,24 (1957).

11. Kratochvil V. Problémy fotometrického stanovení křemíku. Chemické listy 59, N 6, 672 (1965).

12. Morrison I.R., Wilson A.L. The absorptiometric determination of silicon in water. Analyst 88, N 1074, 446 (1963).

13. Mullin J.B., Riley J.P. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural waters. Anal.Chim.Acta, 12, N 2, 162 (1955).

14. Riley J.P., Williams H.P. The microanalysis of silicate and carbonate minerals. Mikro-Chimica Acta, N 6,804 (1959).

Сдано в печ.23/IУ-70г.Подп.к печ. 20/УШ-70 г.
Л-100118 Заказ 26.Уч.изд.л.0,6.Тираж 1000

Ротапринт ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
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