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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 51 - Х

ЖЕЛЕЗО

МОСКВА - 1966 г.

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 № 51 - Х

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА С α, α' -ДИПИРИДИЛОМ ИЗ МАЛЫХ НАВЕСОК

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)
Москва, 1966 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г инструкция № 51 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 5 от 25.I.66г.)

Председатель НСАМ — В.Г.Сочеванов

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

Ученый секретарь — Р.С.Фридман

Инструкция № 51 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР №229 от 18 мая 1964 г Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 5 от 25.I.66г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие

с 1 октября 1966г.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА С α, α' - ДИПИРИДИЛОМ ИЗ МАЛЫХ НАВЕСОК[x)]

Сущность метода

Двухвалентное железо образует с органическим основанием α, α' - дипиридилом растворимое комплексное соединение, окрашенное в интенсивный красный цвет[1,2,4].

Окрашенное комплексное соединение образуется в интервале pH 3-9, устойчиво по отношению к кислороду воздуха и не изменяется в течение длительного времени. Окраска развивается быстро и строго подчиняется закону Беера в широких пределах концентрации железа II.

Максимум светопоглощения раствора окрашенного комплекса лежит в интервале длин волн 524-526 ммк.

Бо́льшая часть элементов, входящих в состав обычных силикатных пород (кальций, магний, алюминий, титан и др.), дают с α, α' - дипиридилом неокрашенные соединения и поэтому не мешают колориметрическому определению закиси железа; но так как на них расходуется реактив, то количество его соответственно увеличивают.

Определению закиси железа могут мешать элементы, имеющие собственную окраску.

x) Внесена в НСАМ микрохимической лабораторией ВИМСа, 1966 г.

Серебро и висмут образуют с α, α'- дипиридилом осадки.

Некоторые двухвалентные металлы, например, кадмий, ртуть, цинк, образуют с реактивом малорастворимые комплексы и этим уменьшают интенсивность окраски, вызванной железом II. Их влияние можно устранить добавлением большого избытка реактива[5].

В зависимости от концентрации элемента в анализируемом растворе, pH среды и других факторов могут мешать ртуть I, большие количества меди, марганца, кобальта, никеля, хрома, а также бериллий, молибден и вольфрам[5].

Чтобы железо III в отсутствие восстановителей не мешало определению, его маскируют добавлением фосфата перед прибавлением α, α' - дипиридила. При одновременном присутствии в исследуемом материале трехвалентного железа и четырехвалентного урана в результате их взаимодействия при разложении материала образуется эквивалентное количество закисного железа, и результаты определения завышаются. То же происходит в присутствии сульфидных минералов: выделяющийся при разложении сероводород восстанавливает трехвалентное железо до двухвалентного.

Фосфаты при содержании до 20 мкг/мл пятиокиси фосфора и фториды при содержании до 500 мкг/мл не мешают определению. При очень высокой концентрации сульфат- и хлорид-ионов уменьшается растворимость комплексного соединения в воде; в таких случаях наблюдается выделение красного осадка.

Силикатные породы и минералы вскрывают смесью фтористоводородной и серной кислот. Карбонаты, сульфаты, фосфаты и арсенаты разлагают только серной кислотой.

Величина pH раствора, равная 3-9, устанавливается

раствором тетрабората натрия, который, нейтрализуя минеральную кислоту, создает нужную концентрацию ионов водорода. Кроме того, бор связывает ионы фтора, замедляя окисление закиси железа кислородом воздуха[x].

Метод позволяет определять от 0,05 до 4,0% закиси железа из навески 20-5 мг.

Допустимые расхождения[xx]

Содержание железа, %	Допустимые расхождения, отн. %
I - 5	I5 - I9
0,I - I	40 - I5
0,05- 0,I	50 - 40

Реактивы и материалы

I. Кислота серная, разбавленная прокипяченой водой I:I и I:3.

2. Кислота фтористоводородная, 40%-ная, дважды перегнанная.

3. Натрий тетраборнокислый (бура), насыщенный раствор. Приготовляется растворением перекристаллизованной соли в прокипяченой воде.

4. α,α' - дипиридил, 0,5%-ный раствор. 0,5 г реактива растворяют при нагревании в нескольких каплях разбавленной серной кислоты и затем добавляют I00 мл прокипяченой воды. Раствор сохраняют в склянке из полиэтилена (во избежание выщелачивания закисного железа из стекла).

5. Буфер ацетатный, раствор. I00 мл 2%-ного раствора уксусной кислоты смешивают с I00 мл 3%-ного раствора уксуснокислого натрия, не содержащего железа. Растворы готовят на прокипяченой воде.

x) При разложении только серной кислотой вместо раствора буры можно применить ацетатный буфер.

xx) Условно приняты допустимые расхождения, установленные для окиси железа[3].

6. Стандартный раствор закиси железа. Раствор А. Навеску 0,5460 г свеже перекристаллизованной и высушенной на воздухе соли Мора (железо II - аммоний сернокислое) растворяют в 100 мл прокипяченой воды, содержащей 2 мл серной кислоты 1:19, и разбавляют водой до 1л. 1 мл раствора А содержит 100 мкг закиси железа (FeO).

Титр раствора проверяют титрованием ванадатом аммония в присутствии фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора. Проверку повторяют каждый раз при построении калибровочного графика и при приготовлении разбавленного рабочего раствора.

Раствор Б (рабочий). 10 мл раствора А переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки прокипяченой дистиллированной водой. 1 мл раствора Б содержит 10 мкг (0,01 мг) FeO.

7. Тимоловый синий, 0,04%-ный раствор в этиловом спирте.

Аппаратура

1. Платиновый тигель емкостью 12-15 мл для разложения навески серной и фтористоводородной кислотами.

2. Крышка к платиновому тиглю из кислотоустойчивой пластмассы с двумя отверстиями (рис. 1). Через отверстие диаметром 6,5 мм прибавляют фтористоводородную кислоту и выводят пары во время кипячения жидкости. В отверстие диаметром 4 мм вмонтирована пластмассовая трубка для пропускания двуокиси углерода.

Новую крышку для очистки нагревают сначала в концентрированной соляной кислоте, а затем в смеси фтористоводородной кислоты и разбавленной 1:3 серной кислоты. Обработку кислотами повторяют до тех пор, пока сливаемая жидкость перестанет давать реакцию на железо.

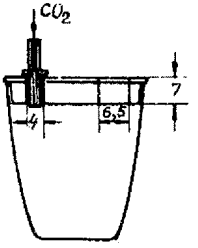

Рис. 1. Крышка к платиновому тиглю из кислотоустойчивой пластмассы с двумя отверстиями

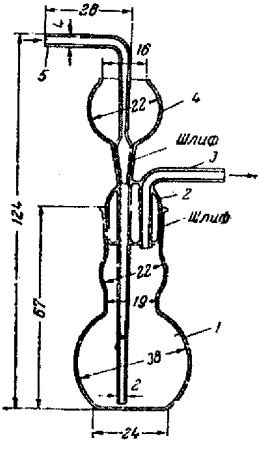

Рис. 2. Прибор для разложения пробы серной кислотой

3. Прибор для разложения навески серной кислотой (рис. 2), состоящий из колбы (I) с пришлифованной пробкой (2), через которую проходит воронка для вливания серной кислоты (4), трубка для введения углекислого газа (5), вставляемая в воронку, и трубка для выхода углекислого газа (3).

4. Прибор для получения углекислого газа (рис. 3), состоящий из аппарата Киппа (I) с приспособлением, предохраняющим от попадания воздуха (2); $\sqrt{}$ - образной трубки со стеклянными бусами и бикарбонатом натрия (3); $\sqrt{}$ - образной трубки с пемзой, пропитанной сернокислой медью (4); склянки с раствором соли хрома II или титана III (5); склянки с серной кислотой для счета пузырьков (6).

Ход анализа

I. Разложение минералов и горных пород фтористоводородной и серной кислотами

Навеску 5-20 мг (в зависимости от предполагаемого содержания закиси железа) помещают в платиновый тигель емкостью I2-I5 мл, смачивают I мл воды[x)], содержимое перемешивают, вращая тигель, и добавляют 0,5 мл серной кислоты I:I. Тигель закрывают специальной крышкой из пластмассы и устанавливают в кольцо штатива. Через трубку в крышке в течение 5 минут пропускают ток углекислого газа со скоростью 2-3 пузырька в секунду. Тигель нагревают горелкой, пламя которой регулируют так, чтобы жидкость в тигле равномерно кипела. Когда жидкость закипит, нагревание прекращают, через отверстие в крышке прибавляют I-2 мл фтористоводородной кислоты, снова нагревают жидкость до кипения и продолжают кипятить в течение 7-8 минут - время, достаточ-

x) Дистиллированную воду кипятят для удаления кислорода и охлаждают.

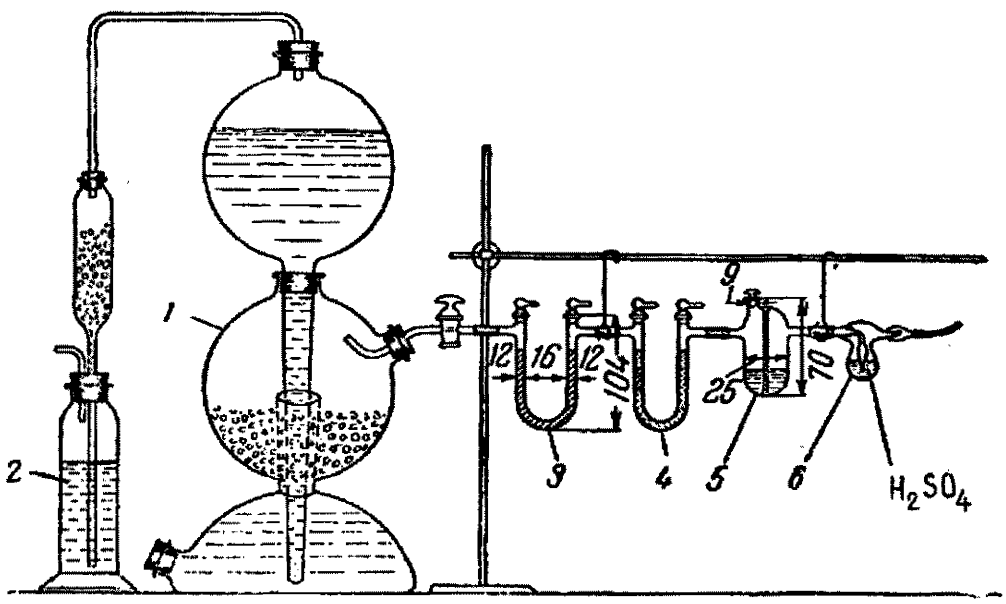

Рис. 3. Прибор для получения углекислого газа.

ное для полного разложения материала. Более длительное нагревание может повлечь за собой частичное окисление железа II.

По окончании разложения нагревание прекращают и через отверстие в крышке тигля приливают из пипетки 3 мл насыщенного раствора тетрабората натрия. Снимают крышку и быстро переносят жидкость в мерную колбу на 50 мл x). Тигель и крышку смывают небольшим количеством прокипяченой воды.

2. Разложение минералов серной кислотой

Навеску 5-20 мг (в зависимости от содержания закиси железа) помещают в колбу прибора для разложения емкостью 50 мл (рис. 2), смачивают 2-3 мл прокипяченой воды и пропускают углекислый газ в течение 5 минут. Не прекращая тока газа, нагревают до кипения на небольшом пламени горелки. Горелку отставляют, в воронку наливают 2 мл серной кислоты I:3 и, осторожно приподнимая трубку, закрывающую воронку, вводят кислоту небольшими порциями в колбу. При анализе некарбонатных минералов кислоту прибавляют сразу. Нагревают, не прекращая тока углекислого газа, до растворения навески.

В присутствии бария и больших количеств кальция, а также свинца образуется осадок сульфатов, который не мешает дальнейшему определению.

По окончании растворения колбу погружают в стакан с холодной водой, усиливая одновременно ток газа, чтобы избежать попадания воздуха в колбу.

Остывший раствор быстро переносят в мерную колбу на 50 мл x), пробку и колбу смывают небольшим количеством прокипяченой воды.

x) При определении больших содержаний закиси железа (2-4%) берут колбы на 100 мл и увеличивают вдвое количество реактивов.

3. Определение закиси железа

К раствору в колбе, полученному одним из двух описанных методов, прибавляют I каплю тимолового синего и раствор буры до тех пор, пока фиолетовая окраска индикатора не перейдет в бледно-желтую. Перемешивают, немедленно прибавляют 2 мл раствора α,α'- дипиридила, перемешивают, охлаждают до комнатной температуры, доливают водой до метки и снова перемешивают. Через 30-40 минут измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭКН-57 с зеленым светофильтром № 4 в кювете с толщиной слоя 20 мм по отношению к нулевому раствору.

Нулевой раствор в объеме 50 мл содержит 0,5 мл серной кислоты I:I, I каплю тимолового синего, раствор буры (до перехода окраски индикатора) и 2 мл раствора α,α'- дипиридила.

По ходу анализа ведут глухой опыт на реактивах. Содержание закиси железа в растворе определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы на 50 мл отмеривают из микробюретки 0; 2; 4; 6; 8; I0 мл стандартного раствора Б, содержащего 0,0I мг FeO в I мл (0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,I мг FeO). Прибавляют 0,5 мл серной кислоты I:I, немного воды, I каплю тимолового синего и далее, как описано в ходе анализа.

По полученным результатам строят график, откладывая по оси абсцисс содержание закиси железа в мг в 50мл раствора, по оси ординат- величину оптической плотности.

Вычисление результатов анализа. Содержание закиси железа в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$\% FeO = \frac{(X - X_I) \cdot A}{H \cdot 50} \cdot 100$$

где: X – количество закиси железа в испытуемом растворе, найденное по калибровочному графику, мг;

X_I – количество закиси железа, найденное в растворе глухого опыта, мг;

A – объем испытуемого раствора, мл (50 или 100);

50 – объем растворов шкалы;

H – навеска, мг.

Литература

I. Алимарин И.П. Количественный микрохимический анализ минералов, руд и горных пород. II. Определение закиси железа в минералах и горных породах. Зав. лаб. 9, 5-6,545 (1940).

2. Алимарин И.С., Фрид Б.И. Количественный микрохимический анализ минералов и руд. М., Госхимиздат, 1961,стр. 154.

3. "Временная инструкция по внутрилабораторному контролю ИГ и ОН СССР", 1962.

4. Казаринова-Окнина В.А. Фотоколориметрический метод определения закисного железа в природных фосфатах. Зав. лаб. 7,10, 1106 (1938).

5. Сендэл Е.Б. Колориметрическое определение следов металлов. М., Госхимиздат, 1949, стр. 222.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Н.Т.Осипенко

Сдано в печать 10/IX-66г. Подписано к печати 20/XI-66г.
М81773 Заказ № 138 Уч.изд.л.0,58 Тираж 900

Москва, Старомонетный пер.,29. ОНП ВИМСа

Исправления к инструкции № 5I-Х

"ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА С α, α' - ДИПИРИДИЛОМ ИЗ МАЛЫХ НАВЕСОК"

I. Стр. 5. После строки 6 сверху вставить: "Метод рекомендуется для анализа силикатных горных пород и минералов, не содержащих органических веществ, сульфидов, элементов с переменными валентностями (напр., урана IУ, ванадия У, марганца Ш и IУ), а также труднорастворимых минералов (турмалина, сподумена, топаза, ставролита и др.)".

2. Стр. I2, § 5 в списке литературы. Напечатано: Госхимиздат, I949, стр. 222. Дополнить: Изд. "Мир", Москва, I964, стр. 470.

gost.e-ecolog.ru