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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 15-Х

АЛЮМИНИЙ

МОСКВА
1968

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 № 15-Х

УСКОРЕННОЕ АЦИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ФТОРИДНЫМ МЕТОДОМ В ГЛИНАХ КАОЛИНАХ И БОКСИТАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 15-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб-Ш категория.

/ Протокол № 13 от 6 июня 1968 г. /

Председатель НСАМ — В.Г. Сочевенов

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

Ученый секретарь — Р.С. Фридмен

Инструкция № I5-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от I8 мая I964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № I3 от 6 июня I968 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с I7 июля I968 г.

УСКОРЕННОЕ АЦИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ФТОРИДНЫМ МЕТОДОМ В ГЛИНАХ, КАОЛИНАХ И БОКСИТАХ[x/]

Сущность метода

Метод определения алюминия основан на его способности образовывать винокислые и фторидные комплексы, обладающие различной прочностью. При взаимодействии ионов алюминия с винокислым натрием или с сегнетовой солью в нейтральном растворе алюминий вытесняет ионы водорода из оксигрупп винной кислоты и образует алюмотартратный комплекс. Раствор становится кислым. Если при этом нейтрализовать освобождающиеся ионы водорода щелочью, то реакция образования винокислого комплекса пойдет практически до конца. Если затем к нейтрализованному раствору добавить нейтральный раствор фторида калия, то, благодаря образованию фторидного алюминиевого комплекса, более прочного, чем винокислый, реакция пойдет в обратную сторону, и раствор станет щелочным. Количество образующейся щелочи пропорционально содержанию алюминия в растворе: поэтому, оттитровав щелочь кислотой, можно определить содержание алюминия [5]. Величины pH в первой точке нейтрализации и в точке нейтрализации при титровании щелочи кислотой влияют на устанавливающиеся равновесия. Теоретически в первой точке нейтрализации значение pH должно быть близко к 9, во второй точке / при титровании щелочи кислотой/ - близко к 7. Если в обоих случаях применять один и тот же

---

x/ Внесена в НСАМ ЦЛ Западно-Сибирского и Красноярского Геологических Управлений, I967 г.

индикатор / например, фенолфталеин с точкой перехода при pH = 8,2 , как рекомендуется в данном методе / и рассчитывать содержание алюминия, используя теоретический титр соляной кислоты по алюминию, то результаты получатся приблизительно на I0% ниже истинных. Чтобы исключить эту ошибку, при расчете пользуются эмпирическим титром соляной кислоты по алюминию, который устанавливают, определяя данным методом алюминий в стандартном образце с известным его содержанием[I,4]

Ионы железа Ш, как и ионы алюминия, образуют комплексные соединения с тартратом и фторидом, однако, в противоположность алюминиевым комплексам, фторидный комплекс железа менее прочен, чем виннокислый. Эта особенность позволяет определять алюминий в присутствии железа / до 20% Fe_2O_3 /. Но так как избыток фторида, согласно закону действующих масс, частично разрушает виннокислый комплекс железа, то в ходе анализа не следует в один прием вносить большой избыток фторида калия: его вносят при титровании щелочи кислотой небольшими порциями по 0,5-I,0 мл из вспомогательной бюретки.

При содержании железа более 20% Fe_2O_3 и при повышенном содержании титана / более I% TiO_2 / их предварительно отделяют избытком щелочи: алюминий остается в растворе в виде алюмината, а железо и титан выпадают в осадок в виде гидроокисей[3].

В присутствии в растворе более 0,4% марганца появляется бурая окраска, мешающая титрованию: ее можно обесцветить несколькими каплями перекиси водорода.

Определению алюминия мешает кремнекислота и ее соли, а также углекислые и аммонийные соли, увеличивающие буферную емкость раствора.

Если сегнетову соль прибавляют к сильно кислому раствору соли алюминия, то образуется трудно растворимый кислый тартрат калия. Это вызывает постепенное обесцвечивание индикатора в конце титрования и вносит ошибку в определение алюминия. Осаждения кислой соли можно избежать, прибавляя сегнетову соль после нейтрализации большей части свободной кислоты 30% - ным раствором едкой щелочи. Если осаждение тем не менее произошло, то выделившийся осадок следует раст-

ворить в 2-3 мл едкой щелочи при нагревании до 60-70°С и только после этого продолжать анализ.

По методу, описанному в настоящей инструкции, навеску разлагают сплавлением с едким кали в никелевом тигле и определяют алюминий в фильтрате после выделения кремнекислоты с желатиной[1].

Навеску можно также разложить фтористоводородной и серной кислотами: присутствие в растворе сульфатов не мешает определению алюминия .

Метод рекомендуется для определения алюминия в глинах, каолинах и бокситах при содержании Al_2O_3 от 5 до 50%.

Таблица I.

Допустимые расхождения[2]

Содержание окиси алюминия, %	Допустимые расхождения, отн. %.
20- 50	5-2
5- 20	9-5

Реактивы и материалы

I. Кислота соляная d I,I9[x/] и разбавленная I:I и 3:97.

2. Кали едкое кристаллическое или натр едкий кристаллический .

3. Натр едкий, спиртовый раствор, насыщенный.

4. Натр едкий , 30%-ный раствор, не содержащий углекислой соли. 500 г едкого натра растворяют в 500 мл воды. Раствор оставляют на две три недели для просветления/ выделение в осадок углекислой соли/. Прозрачный раствор декантируют и 50 мл его доливают водой до I00 мл.

5. Натр едкий, I5%-ный и 2%-ный растворы. Приготовляют из 30%- ного раствора разбавлением водой, свободной от углекислоты.

---

x/ d - относительная плотность.

6. Калий- натрий виннокислый / сегнетова соль/, 20%-ный раствор. 20 г соли растворяют в 80 мл воды.

7. Калий фтористый, 25%-ный раствор .25 г фтористого калия растворяют в 75 мл воды. Прозрачный раствор нейтрализуют раствором едкой щелочи до появления слабой окраски в присутствии фенолфталеина.

8. Серебро азотнокислое, I%-ный раствор. Хранят в склянке из темного стекла.

9. Пергидроль.

I0. Алюминий хлористый, 0,I н. стандартный раствор. Навеску 0,8990 г металлического алюминия х.ч. растворяют в I00 мл соляной кислоты I:I, раствор переносят в мерную колбу на I л и доливают водой до метки. I мл раствора соответствует 0,00I699 г окиси алюминия.

II. Соляная кислота ,0,I н. и 0,05 н. растворы. 8,2 мл и соответственно 4,I мл соляной кислоты d. I,I9 разбавляют водой до I л. При анализе однородных материалов/ глин, каолинов, бокситов / титр раствора соляной кислоты устанавливают по стандартному образцу, близкому по составу к анализируемым материалам, с определенным содержанием окиси алюминия. Образец разлагают и титруют как описано в ходе анализа. Титр раствора соляной кислоты вычисляют по формуле:

$$T_{HCl/Al_2O_3} = \frac{C.H.25}{I00.250.M},$$

где С - содержание Al_2O_3 в стандартном образце, %;

Н - навеска стандартного образца,г;

М - объем раствора соляной кислоты, пошедшего на титрование аликвотной части / 25 мл / раствора стандартного образца / 250 мл/, мл.

Если не имеется стандартного образца, то для установления титра соляной кислоты по окиси алюминия в коничес - кую колбу вносят пипеткой I0 или I5 мл стандартного раствора хлористого алюминия и подготавливают и титруют его так же, как и испытуемый раствор при определении алюминия в присутствии не более 20% окиси железа/ см. Ход анализа /.

Титр раствора соляной кислоты /Т/, выраженный в г/мл окиси алюминия, вычисляют по формуле:

$$T = \frac{P \cdot O}{M},$$

где Р - содержание Al_2O_3 в I мл стандартного раствора,г,

О - объем стандартного раствора хлористого алюминия, взятого для титрования, мл;

М - объем С,I н.раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование,мл. Подобным же образом отдельно устанавливают титр 0,05 н. раствора соляной кислоты.

I2. Натр едкий, 0,I н. и 0,05 н. растворы. Приготовляют из 30% - ного раствора разбавлением в 200 или соответственно в 400 раз водой, свободной от углекислоты. Для установления соотношения концентраций растворов соляной кислоты и едкого натра /К/ в коническую колбу помещают 25 мл 0,0I/ 0,05 / н. раствора соляной кислоты, прибавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина и при непрерывном помешивании приливают из бюретки 0,I/ 0,05 / н. раствор едкого натра до появления розового окрашивания.

$$K = \frac{25}{A},$$

где 25 - количество соляной кислоты, взятой для титрования мл;

А- количество едкого натра, пошедшего на титрование,мл.

I3. Индикаторная бумага конго.

I4. Индикатор фенолфталеин, I%-ный раствор. I г фенолфталеина растворяют в 60 мл этилового спирта и прибавляют 40 мл воды.

I5. Желатина, I%-ный раствор, свежеприготовленный. Iг желатины растворяют в I00 мл воды, нагретой до 70°С.

Ход анализа

Навеску тонкоизмельченного материала / глины, каолина, боксита / I,000 г прокаливают в фарфоровом тигле для уда -

ления органических веществ. В никелевом тигле расплавляют 5 г едкого кали / едкого натра /[x] и в остывший тигель переносят прокаленную навеску.

Если анализируемый материал не содержит органических веществ, навеску сразу помещают в никелевый тигель с едким кали / едким натром/ , не обжигая ее . Чтобы облегчить сплавление, навеску следует смочить I-2 каплями спиртового раствора едкого натра.

Не закрывая тигель крышкой, нагревают его на слабом пламени газовой горелки. Когда расплавленная масса в тигле начнет вновь затвердевать , тигель закрывают крышкой, усиливают пламя горелки, постепенно повышая температуру до темно-красного каления/ 500°С/, и выдерживают при такой температуре 20-25 минут [xx]/.

В остывший тигель вливают немного воды и слегка нагревают на плитке до полного распадения сплава. Содержимое тигля переносят в стакан емкостью 250-300 мл. Отмыв тигель и высушив его, расплавляют в нем кусочек щелочи и полученным расплавом смачивают стенки тигля. В остывший тигель наливают немного воды, нагревают до растворения сплава и полученный раствор присоединяют к основному раствору. Закрыв стакан часовым стеклом, приливают через носик стакана 20 мл соляной кислоты d I,I9 и несколько капель пергидроля. Содержимое стакана нагревают до прекращения выделения пузырьков газа, снимают стекло, смывают его и стенки стакана водой и упаривают раствор на водяной бане до влажных солей. Если раствор упарится досуха, приливают несколько миллилитров соляной

х/ Навеску можно сплавить с шестикратным количеством соды в платиновом тигле. В этом случае предварительного прокаливания для окисления органических веществ не требуется.

хх/Следует по возможности избегать нагревания никелевых тиглей выше 500°С, так как при этом в раствор переходит большое количество никеля, и тигли скорее изнашиваются.

кислоты d I,I9, нагревают и вновь упаривают только до влажных солей.

В стакан с влажными солями приливают 5 мл соляной кислоты I:I, перемешивают , через 5 минут добавляют I0 мл I%-ного свежеприготовленного раствора желатины, вновь тщательно перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 5 минут. Прибавляют 30 мл горячей воды для растворения солей, дают осесть кремневой кислоте и фильтруют раствор через небольшой фильтр средней плотности / с белой лентой /. С помощью кусочков обеззоленного фильтра тщательно очищают приставшие к стенкам стакана частицы кремневой кислоты и промывают осадок на фильтре I5 раз теплой соляной кислотой 3:97 при полном стекании жидкости / промытый осадок может быть использован для определения двуокиси кремния/. Фильтрат и промывные воды от осадка кремневой кислоты, если нужно, упаривают для сокращения объема, переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

В тех случаях, когда не нужно определять кремнекислоту, применяют другой способ разложения. Навеску пробы 0,500–I,000 г помещают в платиновую чашку, приливают I мл воды и осторожно I мл концентрированной фтористоводородной кислоты. Выпаривают на плитке досуха, вносят 3-5 г фторида калия, осторожно нагревают до плавления и жидкий сплав выдерживают 2-3 минуты. К остывшему сплаву прибавляют I-2 г пиросульфата калия/ $K_2S_2O_7$ / и снова сплавляют. Сплав распределяют по стенкам чашки, смачивают 3 мл серной кислоты d I,84 нагревают до появления в сплаве пузырьков. Во избежание разбрызгивания сплав быстро охлаждают и снова нагревают. Если в сплаве видны неразложившиеся частицы,добавляют двойное количество пиросульфата калия и снова сплавляют. После того, как проба полностью разложилась, сплав продолжают нагревать до удаления большей части серной кислоты. Оставшиеся в чашке соли растворяют в 20 мл соляной кислоты I:I и кипятят I5 минут для растворения сульфатов. Полученный раствор переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают водой до метки и тщательно перемешивают.

Определение алюминия при содержании окиси железа до 20 %.

В коническую колбу отбирают пипеткой 25 мл раствора, полученного после отделения кремневой кислоты/ в мерной колбе на 250 мл/, бросают в колбу кусочек бумажки конго, осторожно приливают 30%- ный раствор едкого натра до начала покраснения конго и затем прибавляют 25-30 мл 20% - ного раствора сегнетовой соли. Приливают 5-I0 капель раствора фенолфталеина и снова нейтрализуют по каплям 30%- ным раствором едкого натра до появления розовой окраски . Добавляют из капельницы соляную кислоту I:I до слаборозовой окраски / или до исчезновения розовой окраски/. Если раствор обесцветился, добавляют до появления слаборозовой окраски 0,I н. раствор едкого натра и затем нейтрализуют 0,I н. раствором соляной кислоты точно до обесцвечивания[x/].

Если в растворе присутствует марганец и при нейтрализации появляется бурая окраска, добавляют несколько капель пергидроля до обесцвечивания, после чего доводят до конца нейтрализацию.

К нейтрализованному раствору добавляют из бюретки I мл 25%- ного раствора фтористого калия и 5-I0 капель раствора фенолфталеина и титруют раствор соляной кислотой до обесцвечивания. Добавляют еще I мл раствора фторида калия / при этом раствор снова окрашивается / и вновь титруют до обесцвечивания . Добавление фторида калия / по I мл/ и титрование повторяют до тех пор, пока последняя добавка фторида уже не вызовет покраснения раствора.

---

x/ Если предполагается , что содержание окиси алюминия во взятом объеме раствора меньше 0,0I г, то пользуются 0,05 н. растворами кислоты и щелочи.

Если при титровании прибавлено избы - точное количество кислоты, ее оттитровывают обратно соответствующим раствором щелочи. Число миллилитров раствора щелочи, пошедшего на обратное титрование, умножают на коэффициент К/см. реактивы и материалы п.I2 / и полученную величину вычитают из объема кис - лоты, пошедшей на титрование.

Параллельно определению ведут глухой опыт со всеми реактивами , применяемыми в ходе анализа.

Определение алюминия с предварительным отделением окиси железа при содержании ее более 20%

В стакан на I00 мл отбирают пипеткой 25 мл раствора, полученного после отделения кремневой кислоты/ в мерной колбе на 250 мл/ и нейтрализуют I5%- ным раствором едкого натра до появления устойчивой мути, которую растворяют в нес - кольких каплях соляной кислоты d I,I9. Подготовленным таким образом раствор вливают в стакан, содержащий 30 мл I5%-ного раствора едкого натра, перемешивают и слегка нагревают для лучшей коагуляции. Раствор фильтруют x/ в коническую колбу на 300 мл, в которую налито 40 мл соляной кислоты I:I.

Осадок промывают 6-8 раз горячим 2%- ным раствором едкого натра. Фильтрат и промывные воды упаривают до объема 60-70 мл. В колбу с раствором бросают кусочек бумаги конго, нейтрализуют соляной кислотой до перехода цвета бумаги в бурый, добавляют 25-30 мл 20% - ного раствора сегнетовой соли и продолжают анализ как при определении алюминия без отделения железа.

---

x/ Фильтр предварительно промывают несколько раз горячим 2% -ным раствором едкого натра, промывные воды отбрасывают.

Вычисление результатов анализа.

Содержание окиси алюминия вычисляют по формуле:

$$\% Al_2O_3 = \frac{T./A-Б/O}{P.H} \cdot 100 ,$$

где Т - титр раствора соляной кислоты, выраженный в граммах окиси алюминия;

А - объем раствора соляной кислоты, пошедшего на титрование аликвотной части испытуемого раствора, мл;

Б - объем раствора соляной кислоты, пошедшего на титрование раствора глухого опыта;

О - общий объем испытуемого раствора, мл;

Р - объем аликвотной части испытуемого раствора, взятой для титрования, мл;

Н - навеска пробы.

Литература

I. Васильев П.И., Бочарова А.П., Подвальная Р.Л. Методы ускоренного анализа силикатов. В кн."Методические указания по сокращенным анализам." Госгеолиздат, 1950, стр. 10.

2. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960 г. и изменения и дополнения к ней, 1962 г.

3. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат. Москва, 1957 г., стр. 101.

4. Сочеванов В.Г., Пахомова К.С. Методы ускоренного анализа бокситов. В кн."Методические указания по сокращенным анализам." Госгеолиздат, 1950, стр. 28.

5. Wiebock F., Brecher C. Arch. Pharm. 270, 114 (1932).

Сдано в печ. 18/УП-68г. Подп. к печ. 28/X-68г.
Л52263 Заказ №75 Тираж 1000

Опытно-экспериментальное предприятие 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