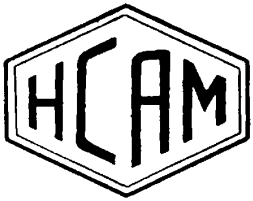
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 5-Х

ЖЕЛЕЗО

М О С К В А - 1965 г.

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы
Инструкция № 5 - Х

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(В И М С)
Москва, 1965 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г.инструкция № 5 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб.

(Протокол № I от 25.XII.64 г.)

Председатель В.Г.Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов К.С.Пахомова

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 5 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического Комитета СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № I от 25.XII.64г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/ УП-65г.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ[x/]

Сущность метода

Метод основан на способности железа (Ш) образовывать с сульфосалициловой кислотой в аммиачном растворе при pH 8,5-II,5 внутрикомплексное соединение, окрашенное в желтый цвет. Если в растворе присутствует железо (П), то оно, по-видимому, окисляется в щелочной среде кислородом воздуха и интенсивность окраски комплекса будет пропорциональна общему содержанию железа (1,4). Окраска возникает практически мгновенно и остается устойчивой в течение 2-3 месяцев. Максимум поглощения света раствором сульфосалицилового комплекса железа - около 424 мкк. Окраска раствора подчиняется закону Бера в нешироком интервале концентраций железа, преимущественно при малых их значениях.

Определению железа этим методом не мешают ионы фосфата, фторида, умеренные количества марганца, а также сульфат-, хлорид и нитрат-ионы. Для подавления диссоциации окрашенного комплекса и для исключения влияния алюминия, бериллия, кальция, магния, тория, редкоземельных элементов, уменьшающих концентрации свободной сульфосалициловой кислоты в растворе (5,6), необходимо применять не менее, чем 50-кратный избыток последней.

Медь, никель, кобальт, хром (Ш), уран (УI) при значительном их содержании мешают определению, образуя с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде окрашенные соединения. В присутствии значительных количеств титана (свыше 5% двуокиси титана) возникающая в растворе слабая желтая окраска устраняется при добавлении избытка аммиака. Напротив, в присутствии больших количеств кальция или магния (I0-I5%) следует воздерживаться от прибавления большого избытка аммиака во избежание ослабления окраски. Наиболее надежно при анализе материалов, содержащих значительные количества кальция, магния и меди, предвари-

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМС, 1964 г.

тельно выделить гидроокись железа аммиаком. Марганец и церий в аммиачных растворах окисляются кислородом воздуха, образуя бурые гидраты окисей (коричнево-красное окрашивание). При небольших количествах их влияния можно избежать прибавлением в раствор соли гидроксиламина. Большие количества марганца необходимо предварительно отделять (5,6).

Недопустимо присутствие в растворе перекиси водорода и персульфата, так как они влияют на окраску растворов.

В зависимости от характера исследуемого материала применяются различные методы разложения.

Для пород, содержащих железо в кислоторастворимой форме, достаточно обработки соляной кислотой или смесью соляной и азотной кислот. Силикатные породы с невысоким содержанием кремнекислоты можно непосредственно сплавлять с пиросульфатом калия. Высококремнеземистые материалы разлагаются фтористоводородной и серной кислотами.

В ходе полного анализа для определения железа отбирают аликвотную часть раствора после отделения кремневой кислоты или после сплавления суммы полуторных окислов с пиросульфатом калия и растворения сплава в разбавленной серной кислоте (2).

Метод позволяет определять от 0,05 до 5% окиси железа.

Допустимые расхождения (3)

Содержание окиси железа, %	Допустимые расхождения, отн.%
I - 5	I5 - 9
0,I - I	40 - I5
0,05 - 0,I	50 - 40

Реактивы

I. Кислота азотная, d I,4[x/]

2. Кислота серная, d I,84, разбавленная I:I и I:I9.

3. Кислота соляная, d I,I9 и разбавленная I:4

4. Кислота фтористоводородная, 40%-ный раствор

5. Кислота сульфосалициловая, 25%-ный раствор. В отсутствие сульфосалициловой кислоты готовят I5%-ный раствор сульфосалицилово-кислого натрия.

---

x/ d -относительная плотность.

6. Аммиак, 25%-ный раствор.
7. Гидроксиламин сернокислый.
8. Калий пиросернокислый (пиросульфат калия).
9. Натрий углекислый, безводный (сода).
10. Стандартный раствор железа. 0,1000 г окиси железа х.ч. (для титра) растворяют при слабом нагревании в 20 мл соляной кислоты, разбавленной 1:1 или перегнанной. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доливают водой до метки. 1 мл раствора содержит 0,1 мг окиси железа.

Стандартный раствор железа можно также приготовить из железо-аммонийных квасцов. Для этого 0,6039 г невыветрившихся кристаллов железо-аммонийных квасцов х.ч. растворяют в 100-150 мл серной кислоты 1:19 и доводят объем до 1 л.водой.

Для установления титра раствора отбирают две аликвотные части по 25 мл, переносят их в стаканы, прибавляют немного обеззоленной бумажной массы, нагревают до кипения и приливают аммиак до явного запаха. Осадки отфильтровывают, промывают горячим 2%-ным нейтральным раствором азотнокислого аммония, помещают во взвешенные тигли, высушивают, озоляют фильтры при хорошем доступе воздуха и остатки прокаливают в муфельной печи при 950-1000°С до постоянного веса. Средний из двух вес осадка, деленный на 25, составляет содержание окиси железа в 1 мл стандартного раствора.

Ход анализа

А. Разложение материала

1. Растворение в соляной и азотной кислотах.

Навеску 0,1-1,0 г (в зависимости от предполагаемого содержания железа) помещают в стакан, смачивают несколькими каплями воды, добавляют 10-20 мл соляной кислоты d 1,19, нагревают и слабо кипятят. Если порода при этом не разлагается, то добавляют 5-7 мл азотной кислоты d 1,4 и продолжают кипячение. Спустя 30-40 минут содержимое стакана разбавляют водой. Признаком полного разложения материала служит отсутствие темных частиц в нерастворимом остатке.

В случае неполного разложения осадок отфильтровывают, промывают 3-4 раза горячей водой, фильтр озоляют и остаток сплав-

ляют в платиновом тигле с 0,5-1,0 г соды. Сплав растворяют в соляной кислоте (1:4) и присоединяют к основному раствору. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

При анализе пород, содержащих большие количества кальция, магния, меди, марганца, после полного разложения материала раствор осторожно нейтрализуют 25%-ным аммиаком до выделения осадка гидроокисей железа и алюминия (частично захватывающих марганец). Реакцию раствора проверяют, смешивая на фарфоровой крышке 2 капли испытуемого раствора с 1 каплей метилового красного: окраска должна быть желтой. Быстро фильтруют через фильтр средней плотности, осадок промывают 3-4 раза горячей водой, смывают с фильтра обратно в стакан, промывают фильтр соляной кислотой 1:4 , нагревают до растворения, и полученный раствор переводят в мерную колбу.

2. Сплавление с пиросульфатом калия.

Навеску 0,1-1,0 г помещают в платиновый или фарфоровый тигель, прибавляют 10-кратное количество пиросульфата калия и осторожно нагревают на горелке. Пиросульфат плавится и смачивает навеску. Температуру нагревания постепенно повышают, доводя до темно-красного каления, и выдерживают до получения прозрачного сплава. Если при продолжительном сплавлении сплав начинает густеть и затвердевать, то тигель охлаждают, добавляют еще некоторое количество пиросульфата калия, несколько капель серной кислоты d 1,84 и продолжают сплавление. Сплав извлекают из тигля горячей серной кислотой 1:19 , нагревают до растворения, охлаждают, раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

3. Обработка фтористоводородной и серной кислотами

Навеску 0,1-1,0 г в платиновой чашке смачивают водой, приливают 10 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты, 10 мл серной кислоты 1:1 , нагревают на плитке и, изредка перемешивая, упаривают до появления густых паров серной кислоты. В случае неполного разложения материала прибавляют еще 5 мл фтористоводородной кислоты и снова упаривают. После охлаждения смывают стенки чашки водой и вновь упаривают до полного удаления серной кислоты. Остаток в чашке сплавляют на горелке с достаточным количеством пиросульфата калия. Тигель охлаждают, сплав извлекают в стакан горячей серной кислотой 1:19 , нагревают до растворения, раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Б. Определение железа

Раствор, полученный одним из указанных выше способов, фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан и отбирают для определения железа аликвотную часть в мерную колбу емкостью 50 мл. Прибавляют 0,5-1,0 г сернокислого гидроксиламина (при незначительном содержании марганца гидроксиламин можно не добавлять) и выдерживают 30 мин. Прибавляют 10 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты (или 15 мл 15%-ного раствора сульфосалицилового кислого натрия), перемешивают, приливают 25%-ный аммиак до появления желтого окрашивания и затем добавляют 5 мл избытка аммиака. Раствор охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Одновременно готовят нулевой раствор, не содержащий железа. Для этого в мерную колбу емкостью 50 мл вносят гидроксиламин (если он прибавлялся в испытуемый раствор) и сульфосалициловую кислоту в количествах, указанных выше, разбавляют водой, прибавляют аммиак до слабого запаха и избыток его 5 мл, доводят до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57 с светофильтром № 3 в кювете с толщиной слоя 10 мм, по отношению к нулевому раствору.

Параллельно анализу ведут глухой опыт с теми же реактивами.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл отмеривают микробюреткой 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,1 мг окиси железа в 1 мл (0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,40; 0,50 мг окиси железа); в каждую колбу наливают по 10 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты (или по 15 мл 15%-ного раствора сульфосалицилового кислого натрия) аммиак до появления желтой окраски и по 5 мл избытка его. Раствор охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов по отношению к нулевому раствору.

Строят график, откладывая по оси абсцисс содержание железа в мг, по оси ординат - величину оптической плотности.

Вычисление результатов анализа

Содержание окиси железа в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$Fe_2O_3 = \frac{A \cdot O}{B \cdot H \cdot 10^3} \cdot 100,$$

где: A – количество окиси железа, найденное по калибровочному графику, мг;

O – общий объем испытуемого раствора, мл;

B – объем аликвотной части испытуемого раствора, взятой для определения, мл;

H – навеска, г.

Литература

1. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. М.-Л. Госхимиздат, 1951.

2. Васильев П.И. Методы ускоренного анализа силикатов. М., Госгеолтехиздат, 1951.

3. Изменения и дополнения к "Временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР", 1962.

4. Коренман И.М. Быстрое микроопределение железа. Ж. прикл. хим. 7,6,1092 (1934).

5. Кузнецов В.И. О колориметрическом определении железа с сульфосалициловой кислотой. Зав.лаб.12, 3, 278 (1946).

6. Финкельштейн Д.Н., Борецкая В.А. Методы анализа минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр.91.

Подписано к печати 25/IX-63г.
Заказ 176 Уч.изд.л.0,4 Л103646 Тираж 800

Ротапринт ВИМСа

gost.e-ecolog.ru