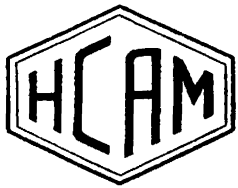
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 4-Х

ЖЕЛЕЗО

М О С К В А - 1965 г.

gost.e-ecolog.ru

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 4 – 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 № 4 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № I от 25.XII.64 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/УШ-65 г.

ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ В ВИСМУТОВОМ РЕДУКТОРЕ[x/]

Сущность метода

Метод основан на восстановлении трехвалентного железа до двухвалентного металлическим висмутом в растворе, 5%-ном по серной кислоте, с последующим оксидиметрическим титрованием закиси железа раствором двухромовокислого калия в присутствии фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора (2, 5, 6).

При определении железа этим методом мешают молибден, уран, ванадий и медь при содержании ее выше 0,5% (I).

От молибдена и меди железо можно отделить, осаждая его в виде гидроокиси аммиаком. В присутствии ванадия и молибдена можно применить осаждение гидроокиси железа едкой щелочью или сплавление материала с содой; в присутствии урана - обработку осадка гидроокиси железа 10%-ным раствором соды. Присутствием в растворе I мг пятиокиси ванадия можно пренебречь.

Титан при указанной кислотности не восстанавливается металлическим висмутом и определению железа не мешает. Это является большим преимуществом метода.

Платина, переходящая в раствор при работе с платиновой посудой, цементируется на металлическом висмуте и определению железа не мешает.

В ходе полного анализа железо обычно определяется из прокаленного осадка гидроокисей трехвалентных металлов (3,5). При определении железа из отдельной навески применяют разложение фтористоводородной и серной кислотами, соляной и серной кислотами и другие методы (I, 3, 5), обеспечивающие полное переведение железа в раствор.

---

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

Метод применим для определения железа в железных рудах, бокситах, силикатных породах и других природных материалах при содержании окиси железа о' 3% и выше.

Допустимые расхождения (4)

Содержание окиси железа, %	Допустимые расхождения, отн.%
30 - 50	2 - 1,5
10 - 30	4 - 2
5 - 10	9 - 4
1 - 5	15 - 9

Реактивы и материалы

1. Кислота серная, разбавленная 1:1 и 1:19

2. Кислота фтористоводородная, 40%-ный раствор.

3. Калий пиросернокислый (пиросульфат калия).

4. Висмут металлический, ч.д.а. или ч.

5. Стандартные 0,1 н. и 0,05 н. растворы двухромовокислого калия. Соответственно 4,9038 и 2,4519 г трижды перекристаллизованного двухромовокислого калия растворяют в воде и объем раствора доводят до 1 л.

1 мл 0,1 н.раствора соответствует 0,007985 г окиси железа.

1 мл 0,05 н. раствора соответствует 0,0039925 г. окиси железа.

6. 0,1%-ный раствор фенилантраниловой кислоты в 0,1%-ном растворе карбоната натрия, 0,1 г безводного карбоната натрия растворяют в 30 мл горячей воды, прибавляют 0,1 г фенилантраниловой кислоты, по растворении ее разбавляют раствор водой до 100 мл и, если нужно, фильтруют.

Аппаратура

Редуктор для восстановления трехвалентного железа до двухвалентного состоит из стеклянной трубки (собственно редуктора) диаметром 18–20 мм и длиной около 200 мм. В нижней части трубка суживается и переходит в кран, как в бюретке.

Ниже крана трубка имеет диаметр 6-8 мм и длину около 100 мм. В верхней части трубка расширяется и образует стаканчик емкостью 75 мл (3, 7).

Для заполнения редуктора 100 г металлического висмута, ч.д.а. или ч. измельчают в фарфоровой ступке до крупности зерна 1-3 мм.

В нижнюю часть редуктора помещают достаточно плотный слой стеклянной ваты. Редуктор заполняют водой и постепенно вводят в него металлический висмут, следя за тем, чтобы в колонке не было пузырьков воздуха. Редуктор заполняют до начала расширения в верхней части.

Перед употреблением металлический висмут активируют, пропуская через редуктор 200 мл серной кислоты 1:19 , нагретой до 40-50°С. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости в редукторе не опускался ниже поверхности висмута. Если будет допущено соприкосновение висмута с воздухом, редуктор надо перезарядить, так как в этом случае образуется перекись водорода, искажающая результаты анализа.

По окончании работы редуктор заполняют водой и закрывают пробкой от попадания в него пыли (7).

Ход анализа

Разложение фтористоводородной и серной кислотами

Навеску 0,2-0,5 г (в зависимости от содержания железа) помещают в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 10 мл фтористоводородной кислоты, 5 мл серной кислоты 1:1 и, изредка перемешивая, нагревают на плитке до полного разложения. Раствор упаривают до появления густых паров серной кислоты охлаждают, смывают стенки чашки водой и вновь упаривают до полного удаления избытка серной кислоты. Сухой остаток сплавляют с 2-3 г пиросульфата калия, плав охлаждают, извлекают из тигля горячей серной кислотой (50 мл, 1:19) в стакан емкостью 100 мл и нагревают до растворения.

Разложение соляной кислотой .

Навеску 0,2 г железной руды помещают в фарфоровый тигель и прокаливают в муфеле при низкой температуре. Прокаленную на-

веску переносят в стакан емкостью 100-200 мл, приливают 15-20 мл соляной кислоты d 1,19[x], закрывают стакан стеклом и умеренно нагревают (не до кипения). Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой, и затем 2-3 раза – чистой водой. Фильтр с остатком помещают в платиновую чашку или тигель, озоляют, приливают 1 мл серной кислоты 1:1 , 5 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Остаток в тигле сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия, выщелачивают плав горячей водой, подкисленной соляной кислотой, и раствор присоединяют к основному фильтрату. Раствор нагревают почти до кипения, нейтрализуют 25%-ным аммиаком до явного запаха и дают осадку скоагулироваться на водяной бане. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности и промывают осадок водой с несколькими каплями аммиака. Осадок растворяют на фильтре в 100-150 мл серной кислоты 1:19 , собирая фильтрат в стакан, в котором производилось осаждение.

Раствор, полученный одним из указанных выше способов, охлаждают до 50-60°С и вливают в воронку редуктора, заполненного металлическим висмутом (активированным, как описано выше). Открывают кран и дают раствору стекать со скоростью 2-3 капли в секунду. Жидкость собирают в коническую колбу емкостью 300 мл. При этом необходимо следить, чтобы уровень восстанавливаемого раствора не опускался ниже поверхности висмута. В случае высокого содержания железа раствор возвращают обратно в воронку редуктора и операцию восстановления железа повторяют. Обмывают стакан и воронку редуктора небольшим количеством серной кислоты 1:19 , и, открыв кран, дают жидкости стечь до поверхности висмута. Затем содержимое редуктора промывают (три раза по 20-30 мл) серной кислотой 1:19 , собирая промывные воды в колбу с основным раствором. Закончив восстановление, прибавляют 4 капли раствора фенилантраниловой кислоты в растворе карбоната натрия и титруют 0,1 н. или 0,05 н. раствором двухромовокислого калия. Когда в растворе начинает появляться трудноисчезающее красное окрашивание, добавляют еще 4 капли раствора фенилантра-

---

x/ d – относительная плотность.

ниловой кислоты и продолжают титрование. Под конец раствор титруют медленно. Появление неисчезающего красного окрашивания указывает на конец титрования.

Параллельно анализу ведут глухой опыт с теми же рактивами.

Вычисление результатов анализа

Содержание окиси железа в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$\% Fe_2O_3 = \frac{T \cdot B}{H} \cdot 100,$$

где: T - титр раствора двухромовокислого калия, выраженный в граммах окиси железа (Fe_2O_3);

B - количество раствора двухромовокислого калия, пошедшее на титрование, с поправкой на глухой опыт, мл;

H - навеска, г.

Литература

1. Анализ минерального сырья. Госхимиздат, 1956.

2. Бабко А.К. Применение твердых восстановителей. Зав.лаб. 6, 8, 950 (1937).

3. Гиллебранд В.Ф., Ландель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.

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

5. Пономарев А.Н. Методы химического анализа минералов и горных пород, т.2. М., изд.АН СССР, 1955.

6. Сочеванов В.Г.,Пахомова К.С., Бродская В.М. Методы ускоренного анализа бокситов. Сборник "Методические указания по сокращенным анализам". М., Госгеолтехиздат, 1950.

7. Сырокомский В.С. Методы анализа железных руд. Свердловск-Москва, Металлургиздат, 1950.

Подписано к печати 25/IX-65г.
Заказ 179 Уч.изд.л. 0,4 Л103645 Тираж 800
Ротапринт 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