

**министерство
геологии с с с р
всесоюзный
институт
минерального
сырья /в и м с/**

**методические
материалы
для лабораторий
геологических
организаций**

москва 1971

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

548.543

МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ЛАБОРАТОРИЙ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ
ОРГАНИЗАЦИЙ

5798
548.543
54039

Москва, 1971



Редколлегия: *О. В. Коваленко, В. И. Малышев, К. С. Пахомов,
А. К. Русанов, Г. А. Сидоренко, Н. М. Собинян,
И. В. Сорокин, А. Л. Якубович*

Главный редактор *Г. В. Остроумов*

Зам. главного редактора: *Л. В. Зверев, В. И. Кузьмин,
В. Г. Сочеванов*

Ученый секретарь *Н. А. Степанова*

Зам. ученого секретаря *Л. Т. Мартынова*

СОДЕРЖАНИЕ

I. Анализ железных руд с применением анионного обмена и комплексометрии (Л.Н.Гавришенок)	4
2. Ускоренное полярографическое определение олова в рудах сложного состава (С.В.Нумеров)	14
3. Химико-спектральный метод определения бария в природных водах (Э.И.Галицина, В.А.Поляков)	18
4. Количественное спектральное определение скандия в рудах, горючих породах и минералах (Г.С.Галкина, А.П.Синёва)	28
5. Методика рентгенографического полуколичественного анализа магнетитовых руд (Л.И.Баладина, Г.А.Сидоренко, Р.Г.Умнова)	28
6. Количественное определение минералов бокситов рентгеноструктурным методом (И.П.Тибукин)	38
7. Дифференциальный термический анализ минералов из микронавесок (Л.И.Рыбакова)	45
8. Методы и приемы ИК-спектроскопии, применяемые при количественном анализе минеральных объектов (Л.С.Солнцева, Е.В.Лихонина, Б.П.Солнцев)	58
9. Прямое фотометрическое определение алюминия с ксиленоловым оранжевым в продуктах технологической переработки бериллиевых концентратов (Н.А.Степанова, Т.А.Буткина, В.С.Воскресенская)	64
10. Определение кремнекислоты в бериллиевых материалах (М.А. Воронкова)	76
II. Применение фотоколориметрического метода определения кремневой кислоты по синему комплексу к природным водам сложного состава (железистым, сероводородным, высокоминерализованным, окрашенным органическими веществами и др.) (Ф.А. Рудяк)	79

АНАЛИЗ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД С ПРИМЕНЕНИЕМ АНИОННОГО ОБМЕНА И КОМПЛЕКСОМЕТРИИ^{х)}

(Центральная лаборатория Иркутского ГУ)

Большое содержание железа усложняет определение алюминия, титана, марганца, кальция и магния в железных рудах. Обычный анализ этих руд по силикатной схеме требует применения длительных и трудоемких приемов осаждения и пересаживания; в ходе определения некоторых компонентов встречаются и дополнительные трудности. Присутствие цинка и кадмия, которые часто встречаются в железных рудах, мешает применению комплексометрических методов определения кальция и магния. Значительно проще и эффективнее проводить анализ железных руд с использованием ионообменных смол для отделения железа от всех других компонентов. На основании литературных данных /1,2,5,6,8 / были найдены оптимальные условия поглощения хлоридного комплекса железа высокоосновными анионитами. Для сорбции железа был выбран АВ-17, как наиболее доступный и обладающий большой емкостью.

В 7н соляной кислоте (высота слоя анионита 20 см, диаметр колонки 1,2 см) железо в виде хлоридного комплекса полностью сорбируется на смоле и таким образом отделяется от алюминия, титана, марганца, кальция, магния, бария, свинца, хрома, кобальта, никеля, меди и других элементов, которые в этих условиях хлоридных комплексов не образуют и индифферентны к аниониту. В условиях сорбции железа анионитом АВ-17 сорбируются еще цинк и кадмий. Железо с колонки вымывают пропуская 200-250 мл 0,1н соляной кислоты. Таким образом получают два раствора: в одном находится железо с цинком и кадмием, которые определяют любым объемным методом, в другом - содержатся все остальные компоненты.

Переводя последний на объем и отбирая соответствующие аликвотные определяют: алюминий с алюминоном или комплексометрически, марганец - фотометрически с формальдоксимом, титан - с диантипирилметаном, кальций и магний комплексометрически или фотометрически.

Новый вариант разложения железных руд состоит из предварительного обжига и последующего спекания с минимальным количеством сухой

^{х)}Материал представил Л.Н.Гаврюшенков.

сода (равным навеске руды) при 1000° в течение 5 минут. Предлагаемая схема анализа железных руд была проверена на нескольких стандартных образцах и на ряде производственных проб. Некоторые результаты приведены в табл. 1, 2, 3.

Таблица 1

Содержание основных компонентов в стандартных образцах

№ стандартного образца	х)	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO
194а	А	53,80	12,64	6,55	0,11	0,21	0,20	-
	Б	54,00	12,50	6,45	0,14	0,23	0,18	0,07
		53,85	12,55	6,50	0,11	0,20	0,19	0,08
195	А	52,68	18,30	1,15	1,50	3,46	0,04	-
	Б	52,60	18,20	1,07	1,60	3,50	0,04	0,12
		52,55	18,25	1,10	1,52	3,50	0,04	0,13

- х) А - паспортное содержание определяемого компонента;
 Б - установленное предлагаемым методом.

Р е а к т и в ы

1. Кислота соляная уд.в. 1,19 и разбавленная 1:1.
1% раствор, 7н (650 мл кислоты уд.в. 1,19 разводят до 1 л. водой)
0,1н - (9,3 мл кислоты уд.в. 1,19 разводят до 1 литра водой).
2. Кислота серная, разбавленная 1:1.
3. Кислота фтористоводородная.
4. Аммиак, разбавленный 1:1.
5. Уротропин - 20% водный раствор.
6. Кали едкое - 20% водный раствор.
7. Натрий углекислый (сода) х.ч., сухая.
8. Желатина - 1% раствор.
9. Пиросульфат калия.
10. Сульфосалициловая кислота - 20% раствор.
11. Триэтаноламин - 15% раствор х.ч.
12. Гидроксиламин - 1% раствор.
13. Надсернокислый аммоний.
14. Сахароза.
15. Натрий фтористый - насыщенный раствор.

Содержание основных компонентов в богатых железных рудах

Метод А, Б ^{х)}	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO
А	63,8-63,9	16,4-16,4	5,0-4,85	4,3-4,2	9,3-8,2	0,64-0,62	0,05-0,05
Б	63,8-63,8	16,4-16,5	5,1-5,00	4,4-4,2	9,4-9,1	0,60-0,60	0,04-0,04
А	81,8-81,5	7,3-7,2	0,55-0,70	1,3-1,2	0,78-0,63	0,14-0,19	0,11-0,12
Б	81,2-81,4	7,3-7,2	0,57-0,65	1,3-1,2	0,78-0,70	0,14-0,15	0,10-0,11
А	59,2-59,6	3,6-3,6	0,74-0,60	0,54-0,70	0,31-0,40	0,13-0,18	0,04-0,04
Б	60,0-59,6	3,8-3,6	0,68-0,71	0,90-0,80	0,30-0,30	0,21-0,20	0,05-0,06
А	56,1-56,4	6,1-6,0	0,80-0,70	0,43-0,60	0,58-0,45	0,11-0,15	0,13-0,12
Б	56,5-56,3	6,2-6,2	0,80-0,73	0,40-0,40	0,45-0,50	0,09-0,08	0,15-0,15
А	57,4-57,1	5,6-5,6	4,6-4,4	1,1-1,3	5,9-5,7	0,10-0,08	0,33-0,34
Б	57,2-57,1	5,6-5,5	4,6-4,5	1,2-1,1	6,0-6,1	0,08-0,07	0,40-0,38
А	58,8-58,9	5,3-5,3	4,0-3,8	0,50-0,60	6,4-6,4	0,15-0,15	0,34-0,34
Б	58,6-58,5	5,5-5,4	4,0-4,1	0,70-0,50	6,4-6,3	0,09-0,10	0,40-0,37
А	60,0-59,8	4,3-4,3	3,7-3,6	0,61-0,63	6,6-6,7	0,09-0,10	0,38-0,37
Б	60,3-60,0	4,2-4,1	4,0-3,8	0,80-0,60	6,8-6,6	0,07-0,08	0,40-0,35

х) А - содержание компонентов, установленное методом, не содержащим отделения железа на анионите;
 Б - предлагаемый вариант метода.

Содержание основных компонентов в железных рудах

Me-/ ГОД А, Б ^х)	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO
А	33,1-33,2	34,3-34,2	7,5-7,3	12,1-12,0	8,1-8,3	1,4-1,4	0,09-0,11
Б	33,2-33,1	34,3-34,3	7,7-7,5	12,1-12,2	8,1-7,9	1,4-1,5	0,08-0,09
А	41,1-41,2	29,7-29,8	5,0-4,7	12,5-12,6	10,2-10,2	0,50-0,42	0,05-0,05
Б	40,0-39,8	29,6-29,6	5,1-4,8	12,6-12,4	10,1-10,1	0,50-0,50	0,06-0,06
А	20,1-20,3	37,5-37,6	8,6-8,9	17,5-17,7	9,0-9,4	1,7-1,6	0,11-0,11
Б	20,1-20,0	37,5-37,4	8,5-8,9	17,4-17,5	9,0-8,7	1,7-1,6	0,11-0,11
А	40,8-41,1	53,8-53,5	1,1-1,1	0,32-0,40	0,41-0,38	0,17-0,18	0,04-0,04
Б	41,0-40,7	53,4-53,6	1,0-1,1	0,36-0,31	0,39-0,33	0,17-0,16	0,04-0,03
А	42,5-42,8	18,2-18,0	5,0-4,8	4,7-4,9	9,6-9,4	0,50-0,45	0,05-0,04
Б	42,7-42,5	18,0-18,1	5,2-5,3	4,9-4,8	9,9-9,7	0,50-0,52	0,06-0,06
А	27,3-27,5	29,4-29,2	8,3-8,1	10,7-10,4	10,2-10,0	1,6-1,5	0,09-0,08
Б	27,1-27,2	29,2-29,3	8,0-8,1	10,4-10,3	9,8-9,9	1,6-1,6	0,10-0,11
А	42,1-41,8	14,0-13,9	5,9-5,7	6,9-7,2	8,5-8,2	0,59-0,58	0,06-0,06
Б	41,9-41,7	14,0-14,1	6,0-6,1	7,3-7,0	8,15-8,10	0,62-0,60	0,10-0,09

х) А - содержание основных компонентов, установленное методом, не содержащим отделения железа на анионите;

Б - предлагаемый вариант метода.

16. Раствор алюминона в ацетатном буфере: 500 г ацетата аммония растворяют в литре теплой воды, добавляют 80 мл ледяной уксусной кислоты, перемешивают и фильтруют в мерную колбу емкостью 2 литра. Растворяют 1 г алюминона в 50 мл воды в присутствии 2 - 3 капель аммиака (1:2) и сразу же фильтруют через складчатый фильтр средней плотности в ту же мерную колбу. Растворяют 2 г бензойной кислоты в 20 мл спирта и вливают через тот же фильтр в уферный раствор, после чего смесь разбавляют до 2-х литров водой и тщательно перемешивают (раствор А). 10 г желатин растворяют в 300 мл воды при 55° и фильтруют через складчатый фильтр средней плотности в мерную колбу на 1 л и разбавляют водой до метки (раствор Б).

Растворы А и Б смешивают в бутылки, обернутой черной бумагой, и хранят в темном месте. Раствор годен к употреблению через 3 дня. Срок хранения его в темноте 3 - 4 месяца.

17. Титановый желтый - 0,15 % водный раствор.

18. Раствор формальдоксима: 4 г солянокислого гидроксил-амина растворяют в небольшом количестве воды, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 мл 40 % формалина и доводят до метки водой.

19. Сульфид натрия - 10 % водный раствор.

20. Медь сернокислая - 5 % водный раствор.

21. Диантипирилметан - 5 % раствор в 1н соляной кислоте, готовится в день употребления.

22. Комплексон III - 0,02 М раствор. 8 г комплексона растворяют в 1 л воды, титр раствора по алюминию устанавливают по стандартному образцу шамота, для железа - по железной руде, для кальция по стандартному образцу известняка, для магния - расчетным путем.

23. Комплексон III - 0,05 М раствор. 18,7 г комплексона растворяют в 1 л воды.

24. Цинк уксуснокислый - 0,05 М раствор. 11 г соли растворяют в 1 л воды. Устанавливают соотношение (К) между растворами комплексона и ацетата цинка. Для этого берут 3 аликвотных комплекса по 20 мл, разбавляют водой до 200 мл, добавляют ксиленоловый оранжевый и титруют раствором цинка в тех условиях, которые приведены в ходе анализа при определении алюминия.

25. Флуорексон - 1 % смесь сухого реагента с хлористым калием.

26. Тропеолин 0 - 0,1 % водный раствор.

27. Крезолфталексон - 0,1 % водный раствор.

28. Пентаметаксикрасный - 0,1 % спиртовой раствор.

29. Ксиленоловый оранжевый - 0,5 % водный раствор.

30. Бумага конго.

31. Метилорадж - 0,1 % водный раствор.

32. Эриохромчерный (хром - черный специальный ЕТ-00).

1% смесь сухого реагента с хлористым калием.

33. Аскорбиновая кислота - 5 % свежеприготовленный водный раствор.

34. Аммиачный буферный раствор с $pH = 10$; 54 г хлористого аммония растворяют в воде, добавляют 275 мл конц. аммиака и доводят объем водой до 1 литра.

35. Ацетатный буферный раствор с $pH = 5$; 100г уксуснокислого аммония растворяют в воде и доводят объем до 1 литра водой; pH раствора корректируют по универсальной индикаторной бумаге, добавляя уксусную кислоту.

36. Стандартный раствор алюминия, содержащий 10 мгк Al_2O_3 в 1 мл; 0,5291 г метал. алюминия растворяют в 50 мл соляной кислоты и разводят водой до 1 литра (раствор А); 10 мл раствора А переносят в мерную колбу на 1 литр, прибавляют 2 мл конц. соляной кислоты и доводят водой до метки.

37. Стандартный раствор марганца: 10 мл 0,05М раствора $KMnO_4$ (фиксаналя), содержащего 0,7094 мг MnO в 1 мл, помещают в мерную колбу емк 100 мл, разбавляют водой до ~ 60 мл, прибавляют 3 - 4 капли конц. соляной кислоты, 2 - 3 капли пергидроля, перемешивают, при этом раствор должен полностью обесцветиться, и доводят водой до метки. Полученный раствор содержит 0,00007094г MnO в 1 мл.

38. Стандартный раствор титана, содержащий 0,0001 г TiO_2 в 1 мл; 0,1 г прокаленной TiO_2 сплавляют с пиросульфатом калия, выщелачивают при нагревании 100 мл серной кислоты (1:1), переводят в мерную колбу емк. 1 литр, прибавляют еще 100 мл серной кислоты (1:1) и доводят до метки водой. Разбавляя вышеуказанный раствор 10 % серной кислотой в десять раз, получают типовой раствор, содержащий 0,00001 г TiO_2 в 1 мл.

39. Стандартный раствор кальция: 0,0899 г углекислого кальция (особо чистый) растворяют в 30 мл соляной кислоты (1:1), переводят в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят водой до метки. 1 мл раствора содержит 100 мкг - CaO .

40. Стандартный раствор магния: 0,6080г чистого метал. магния растворяют в разбавленной соляной кислоте (0,01 н) и разбавляют водой до 1 литра. 1 мл полученного раствора содержит 1 мг MgO . Для построения калибровочного графика - 2 мл этого раствора разбавляют водой до 100 мл. 1 мл полученного раствора содержит 20 мкг MgO .

41. Анионит АВ-17. Продажный препарат измельчают в ступке и просеивают через сито с отверстиями величиной 0,5 мм и 0,25 мм. Для работы используют часть, которая остается на сите с отверстиями 0,25 мм. Анионит заливают в стакане водой, перемешивают и отделяют от пыли отмучиванием и декантацией. Затем заливают 10 % соляной кислотой, размешивают и декантируют. Повторяя операцию 3 - 4 раза удаляют большую часть железа. Затем переносят анионит в колонку диаметром 1,2 см, наполняют до отметки 20 см и отмывают до полного удаления железа 0,1 н соляной кислотой. Для удаления органических примесей через анионит пропускают 5 - 7 раз 2 % раст-

вор едкого натра, а потом отмывают водой до нейтральной реакции. Перед работой колонку промывают 150 - 200 мл 7н соляной кислоты и только после этого приступают к пропусканию исследуемого раствора.

Ход анализа

1г железной руды обжигают при 500° 15 мин. в платиновом тигле. Прибавляют 1 г соды, размешивают и спекают 5 мин. при 1000°. Спек растворяют в 50 мл концентрированной соляной кислоты, раствор выпаривают до влажных солей, выделяют кремневую кислоту обычным методом с желатиной. По разности в весах до и после обработки плавиковой кислотой весовым методом определяют кремневую кислоту. Остаток доплавают с минимальным количеством пиросульфата, присоединяют к основному фильтрату и доводят водой объем до 250 мл.

Определение железа

Аликвотную 25 мл разбавляют водой до 100 мл в стакане емк 500мл, нейтрализуют аммиаком (1:1) до pH = 1,5 - 2,0, прибавляют 2 мл 20% сульфосалициловой кислоты, нагревают до 60° и титруют 0,02 М комплексном до перехода фиолетовой окраски в желтую.

Отделение железа на анионите АВ-17

Аликвотную 100 мл (0,4 г) выпаривают в стакане до 5 мл, прибавляют 50 мл 7н соляной кислоты и пропускают через колонку с АВ-17 со скоростью 3 - 4 мл в минуту, собирая фильтрат в стакан емкостью 500 мл. Через колонку пропускают еще 100 мл 7н соляной кислоты. Солянокислый фильтрат выпаривают до 20 мл и водой доводят объем до 250 мл. Отбирая отдельные аликвотные, определяют алюминий (?), титан, марганец, кальций и магний.

Определение алюминия. Аликвотную 50 мл помещают в стакан емкостью 300 мл, добавляют 20 мл 0,05 М комплексона и кипятят 5 мин. Нейтрализуют аммиаком (1:1) по метилоранжу до перехода окраски в желтый цвет, прибавляют 25 мл ацетатного буферного раствора с pH=5, снова нагревают до кипения и охлаждают. Добавляют 3 - 4 капли 0,5% ксиленолового оранжевого и оттитровывают избыток комплексона 0,05М уксуснокислым цинком до перехода окраски из желтой в оранжево-красную. Добавляют 30 мл насыщенного раствора фтористого натрия, кипятят 5 мин. и оставляют на ночь. Выделившийся связанный с алюминием комплекс оттитровывают 0,05М цинком, а сам алюминий остается связанным в криолит

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Т.К.} \cdot 100 (\text{А-В})}{\text{В}}, \quad \text{где:}$$

Т - титр 0,05 М раствора комплексона, выраженный в г/мл;

К - коэффициент пропорциональности между раствором цинка и комплексом;

А - число мл 0,05 М раствора цинка, пошедшее на титрование суммы алюминия и титана;

Б - количество мл 0,05M раствора цинка, соответствующее содержанию титана в 50 мл испытуемого раствора - 1 мг TiO_2 соответствует 0,25 мл 0,05 M комплексона.

Если содержание алюминия в исследуемой железной руде $> 2\%$, его определяют фотометрическим методом с алюминоном (9). Для этого аликвотную часть 1-5 мл помещают в стакан емк. 100 мл и доводят объем соляной кислотой до 20 мл. Прибавляют 3 мл аскорбиновой кислоты, 3 капли 0,1 % пентаметоксикрасного и нейтрализуют осторожно аммиаком (1:2) до обесцвечивания, а затем добавляют точно 3 мл 0,2N соляной кислоты и до 40 мл воды. Выдерживают 5 мин. на кипящей водяной бане, прибавляют быстро из бюретки 15 мл раствора алюминона и ставят на кипящую водяную баню на 3 мин. Быстро охлаждают и доводят водой объем до 100 мл. Фотометрируют на ФЭК-М с зеленым светофильтром в кювете с толщиной рабочего слоя 10 мм.

Построение калибровочного графика. В стаканы емкостью 100 мл вносят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 10,0 мл стандартного раствора, содержащего 10 мкг Al_2O_3 в 1 мл, разбавляют соляной кислотой (1:2) до 20 мл и далее поступают, как при анализе проб.

Определение титана. В мерную колбу емкостью 100 мл отбирают аликвотную 10 - 20 мл, добавляют 25 мл серной кислоты (1:1), 2 капли 5 % сернокислой меди и 10 мл раствора диантипирилметана. Доводят водой до метки и через 3 часа фотометрируют на ФЭК-М с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя 50 или 10 мм по отношению к нулевому раствору.

Построение калибровочного графика: в мерные колбы емкостью 100 мл отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 ... 10,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,0001 г TiO_2 в 1 мл, прибавляют 25 мл серной кислоты (1:1), разбавляют водой до 60 мл и далее поступают, как описано в ходе анализа. Для более высоких содержаний строят график из стандартного раствора с содержанием 0,0001 г TiO_2 в 1 мл и работают при толщине слоя 10 мм.

Определение кальция. Аликвотную 50 мл помещают в стакан емкостью 500 мл, прибавляют 5 мл триэтилоламина, 5 капель 1 % гидроксидламина, 10 - 15 мл 20% едкого кали, 10 - 20 мг флуорексона и титруют 0,02 M комплексоном до исчезновения зеленой флуоресценции и получения розового окрашивания.

При содержании CaO менее 0,2 % его определяют фотометрически с арсеназо I (10,11). Для этого 5-20 мл помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 мл триэтилоламина, 10 мл едкого кали и 5 мл 0,1 % арсеназо I, доводят до метки и фотометрируют на ФЭК-М с нейтральным светофильтром, дополненным жидкостным. В две кюветы с толщиной слоя 10 мм наливают 20% раствор азотнокислой меди и в две других - 15% раствор бихромата калия и помещают их попарно в прибор. Фотометрируют в кювете с толщиной слоя 30 мм по отношению к холостому опыту. Аликвотная холостого должна соответствовать аликвотной испытуемого раствора.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 100 мл отбирают 0,0; 0,1; 0,2... 1,0; 1,1; 1,2 мл стандартного раствора окиси кальция с содержанием 100 мкг CaO в 1 мл, разводят до 20 мл водой, добавляют все реактивы, как указано выше в ходе анализа.

Определение магния. В аликвотной определяют сумму кальция и магния, а затем по разности магний. К аликвотной 50 мл прибавляют 5 мл триэтаноламина, 5 капель 1 % гидроксилamina, 25-35 мл аммиачного буферного раствора с pH = 10, 2 капли 1% тропеолина, 5 капель 0,1 % крезолфталексона и титруют 0,02 М комплексоном до перехода окраски из фиолетовой в желтую.

$$\% \text{MgO} = \frac{T \cdot 100 (v-a)}{n}, \text{ где}$$

T - титр комплексона по MgO;

v - число мл комплексона, взятое для титрования суммы кальция и магния;

a - число мл комплексона, взятое для титрования кальция с флуорексоном;

n - навеска в г с учетом разведения и взятой аликвотной.

Примечание: 1) при содержании марганца больше 2 % его необходимо предварительно отделить в аммиачной среде персульфатом;

2) в присутствии значительных количеств бария в аликвотной его необходимо осадить 10% раствором серноокислого калия, иначе он титруется вместе с кальцием;

3) при содержании магния менее 1 % его определяют фотометрически с титановым желтым. Для этого аликвотную 5-10 мл в стакане емкостью 100 мл нейтрализуют аммиаком (1:1) до pH = 2-3 и осаждают полуторные окислы 5 мл 20%-ного раствора уротропина. Слегка нагревают и фильтруют через маленький фильтр в мерную колбу емкостью 50 мл. Промывают стакан и фильтр два раза горячей водой так, чтобы объем раствора в мерной колбе не превышал 25 мл. Прибавляют 5 мл 5 % солянокислого гидроксилamina, 5 мл 4 % желатини и 1 мл 0,15 % титанового желтого. Перемешивают, добавляют 10 мл 20% раствора едкого натра и доводят водой до метки. Фотометрируют на фотокolorиметре ФЭК-М с зеленым светофильтром в кювете с толщиной рабочего слоя 30мм относительно нулевого раствора.

Содержание MgO рассчитывают по калибровочному графику, построенному на стандартном растворе, содержащем 0,0002 г MgO в 1 мл в тех же условиях.

Определение марганца. Метод основан на образовании окрашенного соединения вишнево-красного цвета с формальдоксимом. Закон Бера соблюдается в интервале содержаний от 10 до 200 мкг MnO в 100 мл раствора. Метод очень чувствителен и дает надежные результаты.

В мерную колбу емкостью 100 мл отбирают аликвотную 10 - 25 мл,

нейтрализуют аммиаком (1:1) до начала покраснения бумаги конго, разбавляют водой до 70 мл, прибавляют 5 мл аммиака (1:1), 2 мл раствора формальдоксима и доводят до метки водой. Через 15 мин. фотометрируют на фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром в кювете с $l = 20$ мм по отношению к нулевому раствору.

$$\% \text{MnO} = \frac{0,00007094 \cdot 100 \cdot a}{b}$$

Построение калибровочного графика: в мерные колбы емкостью 100 мл отбирают стандартный раствор марганца в количестве 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; ... 2,25; 2,5; 3,0 мл, разбавляют водой до 60 мл, прибавляют 5 мл аммиака (1:1), 2 мл формальдоксима и доводят водой до метки.

Л и т е р а т у р а

1. Красюкова Н.Г., Хализова В.А. Бюллетень научно-технической информации М., 1967-3.
2. Головатый Т.Н. Укр.хим.журнал, т. 24, 1958.
3. Инструкция по экспрессному объемно-трилометрическому методу анализа силикатных и карбонатных пород. Госгеолтехиздат, М., 1962.
4. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. Анализ минерального сырья. Гостехиздат, Л., 1959.
5. Комлев А.Н., Хомацкая А.А. Укр. хим.журнал № 1, 1960.
6. Цитович И.К. Журн.всес.хим. общ-ва им. Менделеева, вып.6, 1961.
7. Хализова В.А. и др. "Методы химич. анализа минерального сырья", 9, 1965.
8. Самуэльсон О. Применение ионного обмена в аналитической химии. ИЛ, 1955.
9. Долаберидзе Л.Д., Политова Ю.В., Гвелесиани Л.Т., Джалиашвили А.Г. Труды КИМСа, вып. У (7), 1963.
10. Лунина Г.Е. Зав. лаб. № II, 1968.
11. Поляк Л.Я. Зав. лаб. № 7, 1961.

УСКОРЕННОЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В РУДАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА ^{х)}

(Ц.Л.Центрально-Казахстанского ГУ)

Полярнографическое определение олова (П) на фоне соляной кислоты описано в литературе (3, 4, 5) и широко используется для анализа руд. На фоне соляной кислоты полярнографическая волна Sn(II) хорошо выражена, потенциал полуволны равен - 0,5I в (НКЭ).

I) При полярнографическом определении олова необходимо применять внешний анод, так как ртутный анод внутри раствора приобретает потенциал Sn(II) → Sn(IV) вследствие способности Sn(II) восстанавливать каломель.

Олово (IV) восстанавливают металлическим железом, при этом одновременно происходит и восстановление кислорода.

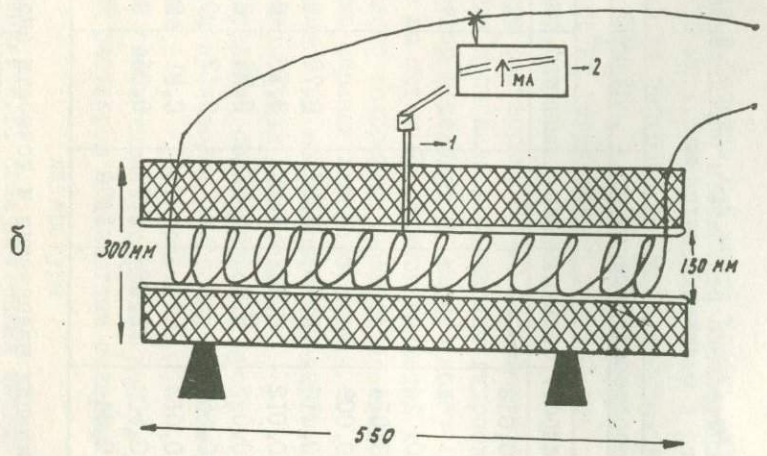
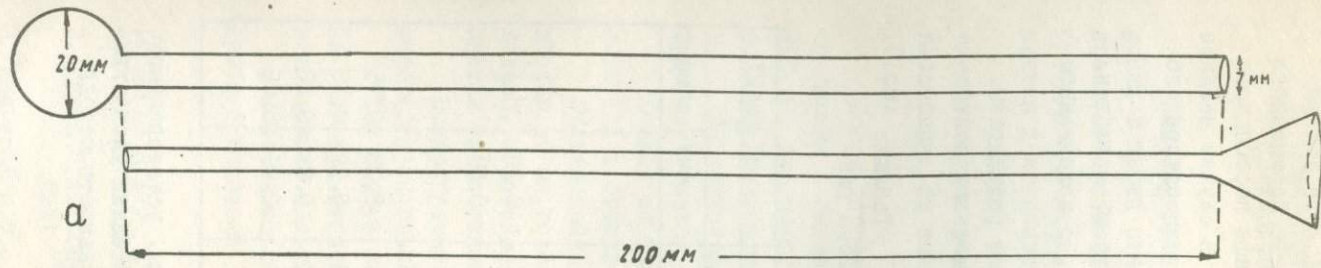
Полярнографическому определению олова на этом фоне мешают многие элементы (2). Необходимость отделения мешающих элементов повышает трудоемкость полярнографического определения олова, особенно при анализе руд сложного состава.

Полное вскрытие оловянных руд обычно достигается сплавлением с перекисью натрия.

В настоящей методике для вскрытия руды, отделения от мешающих элементов и концентрирования олова применено йодирование руды йодистым аммонием. Оно проводится в стеклянной трубке диаметром 7 мм, длиной 200 мм с шариком диаметром 20 мм на одном конце и открытой на другом (см.рис.) при нагревании в печи.

В шарик помещают навеску анализируемого материала и йодистый аммоний с примесью серноокислого аммония (I); затем шарик нагревают в печи при температуре 550°, образующийся при этом йодид олова возгоняется и конденсируется на стенках трубки вне зоны нагрева, образуя локальное кольцо концентрата.

^{х)} Материал представил С.В.Нумеров.



U - 220 в
 1.-термопара группы ХА
 2.- микроамперметр
 регулирующийся МРШ, Пр-54

Рис. а) Эскиз трубки и воронки; б) схема электрической печи.

По окончании отгонки трубку отрезают, йодистое олово растворяют в 1,5 н соляной кислоте, затем соосаждают с гидроокисью железа.

Промытые гидроокиси растворяют в 6н соляной кислоте и переносят в мерную колбу. Олово определяют на полярографе переменного тока КАП-225У. Если измерение проводят на полярографе постоянного тока, то в раствор предварительно вводят желатину. В случае анализа сульфидных руд, пробу предварительно обжигают при температуре около 600°.

Метод применим к анализу руд, содержащих вольфрам, молибден, ниобий, тантал, висмут, сурьму, медь, свинец и др., с содержанием олова от 0,03 до 3%.

Метод позволяет получать хорошо воспроизводимые результаты. Данные анализа хорошо согласуются с результатами внешнего контроля (см. таблицу).

Таблица
Сравнительные результаты определения олова различными методами

Испытуемый материал	Лаборатория Иргиредмет			ЦЛ ЦКТУ		ЦЛ УзбГУ	
	%			%		%	
	полярог.	спектр.	хим.	спектр.	хим.	химич.	объемн.
СО 136	0,39±0,012						
СО 136 обожж.	0,41±0,014						
КО-1	0,27±0,014					0,28	
КО-2	0,08±0,009					0,09	
КО-3	0,68±0,016	0,70	0,67	0,70	0,64		
ЗО-3	0,22±0,012	0,21	0,25	0,20	0,17		
КО-5	0,38±0,017	0,36	0,35	0,35	0,36	0,33	0,35
КО-6	0,11±0,009			0,12	0,13	0,12	0,13
КО-7	0,20±0,013			0,21	0,18	0,22	0,20
КО-8	0,05±0,009	0,06	0,07	0,064	0,07	0,06	0,06
КО-9	1,85±0,04		1,84				

По классификации назначения и точности анализа, установленной Научным советом по аналитическим методам ВИМСа, методика удовлетворяет требованиям точности III категории. Производительность метода 25 определений в смену.

Реактивы

1. Соляная кислота 6н - чда
2. Соляная кислота 1,5н - чда
3. Аммиак водный 25% раствор - чда
4. Железо, восстановленное водородом, реактивное

5. Железо хлорное 5% раствор
6. Смесь йодистого и серноокислого аммония 20:1

Аппаратура

1. Полярграф переменного тока КАП-225У
2. Электрическая печь (рис.).

Ход анализа

Навеску руды 100 мг крупностью 0,07 мм помещают с помощью воронки в шарик стеклянной трубки (см. рис.), добавляют 3-х кратное количество (по весу) тонкоистертой смеси 6, перемешивают и вносят шарик в печь, разогретую до 550°. Образующийся йодид олова возгоняется и конденсируется на стенках трубки.

Кольцо конденсата олова перемещают по длине трубки, продвигая последнюю в зону нагрева. Прекращают продвижение трубки, когда расстояние от кольца конденсата до конца трубки будет не менее 8-10 см.

После нагревания в течение 3-5 минут трубку охлаждают, отрезают от шарика и смывают 50 мл 1,5 н соляной кислоты в стакан емкостью 100 мл, добавляют 0,5 мл раствора хлорного железа, подогревают и осаждают гидроокиси аммиаком, как обычно, до слабого запаха аммиака.

Гидроокиси фильтруют через фильтр с белой лентой (7,5 см) и промывают осадок водой, содержащей аммиак.

Осадок на фильтре растворяют 30-40 мл подогретой соляной кислоты 1:1 в стакан, где проводилось осаждение гидроокисей.

Охлажденный раствор переводят в мерную колбу (цилиндр) емкостью 50 мл, доводят до метки 6н соляной кислотой и вводят порошок железа, восстановленного водородом. Полнота восстановления определяется по исчезновению окраски хлорного железа.

Полярограмму снимают на полярографе КАП-225У, применяя электродлизер с насыщенным каломелевым электродом.

При работе с визуальным полярографом в пробу добавляют 1 мл 1% раствора желатинны и производят измерения методом двух отсчетов в интервале напряжений - 0,3 - 0,7 вольта.

Содержание олова рассчитывают, сравнивая высоту его волны в пробе с высотами волн растворов с известным содержанием олова.

Литература

1. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. Госхимиздат, М., 1956.
2. Гурин П.А. Вопросы геологии и изучения вещественного состава руд. "Недра", М., 1966.
3. Кольтгоф И.М., Лингейн Дж.Дж. Полярография, Госхимиздат, М., 1948.
4. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. Госхимиздат, 1959.
5. Книпович Ю.И., Морачевский Ю.В. Анализ минерального сырья, Госхимиздат, М., 1956.



ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БАРИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ^{х)}

(ВСЕГИНТЕО)

В периодической печати опубликовано много методов определения бария в различных природных объектах. Большая часть этих работ посвящена определению бария в рудах, минералах и водах. Чувствительность этих методов невысока. Химические методы определения предполагают предварительное концентрирование бария различными способами (1, 6, 10), разделение бария, кальция, стронция, магния и получение нерастворимого осадка в виде $BaSO_4$ либо $BaCrO_4$. Методы довольно трудоемкие и применяются лишь при высоком содержании бария в исследуемых объектах (> 1 мг в пробе).

Чувствительность определения бария спектральными и пламенно-фотометрическими методами (2, 3, 4, 5, 9) также недостаточна ($1 \cdot 10^{-3}\%$ весовых).

Отсюда следует, что ни один из этих методов не обеспечивает полного изучения гидрохимии бария. Для решения этой задачи необходимо располагать методами:

1) концентрирования, обеспечивающего высокое обогащение пробы; 2) спектрального анализа концентрата.

Чувствительность определения должна быть не ниже 50 мкг/л при концентрировании бария из 0,5 л природной воды.

Для достижения такой чувствительности нами было предложено использовать для концентрирования бария из природных вод окисленный уголь, который находит применение в аналитической практике для очистки реактивов от примесей тяжелых металлов, в том числе и бария (7, 8).

х) Материал представили: Галицина Э.И., Поляков В.А.

Сущность метода

Метод основан на адсорбции бария окисленным углем с последующим озолением концентрата и спектральным определением бария в золе. Метод применим для анализа вод с минерализацией до 1 г/л. При анализе вод с большей минерализацией проба разбавляется бидистиллятом до 1 г/л. Чувствительность метода лимитируется загрязнением барием оксиугля. Абсолютная чувствительность метода 0,0п мкг/л. Однако присутствие загрязнений в угле не позволяет определять барий в количестве менее 5 мкг/л.

Для устранения влияния состава и улучшения условий съемки в пробы, не содержащие кальция, а также в эталоны добавляют 0,5 г/л хлористого кальция. Раствор хлористого кальция освобождается от бария двукратной очисткой с оксиуглем.

Ход анализа

а) Концентрирование бария

В литр исследуемого раствора добавляют 500 мг оксиугля^{х)}, тщательно встряхивают в течение трех минут и отфильтровывают в концентраторе. Если анализируют одновременно большую партию проб, то раствор оставляют на ночь, затем воду удаляют сифоном, а осадок переносят на фильтр "синяя лента", промывают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу на фильтре, после чего переносят с фильтра в тигель и озоляют при температуре 600–800°С. Озолять вместе с фильтром нельзя, так как в фильтрах есть барий.

б) Спектральный анализ концентрата

Озоленную пробу помещают в кратер графитового электрода глубиной три миллиметра и сжигают в дуге постоянного тока силой 15–16 ампер в течение двух с половиной минут. В качестве спектрального прибора лучше использовать ДФС-13 (можно вести анализ и на приборах средней дисперсии: ИСП-22, ИСП-28, ИСП-30). Спектр фотографируют на пластинках "спектральные", тип Ш. Устанавливают диафрагму 0,5. Определение бария ведут по линиям, расположенным в видимой области спектра 4534 и 4900 Å, которые позволяют определять очень малые содержания бария. Применение узкой щели, малой промежуточной диафрагмы и прибора с высокой разрешающей способностью позволяет значительно уменьшить фон в анализируемой области спектра и вести анализ по высокочувствительным линиям.

х) Приготовление оксиугля проводится следующим способом. Уголь ОУ-кислый кипятят в течение часа с концентрированной азотной кислотой, после чего промывают на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивают при температуре 105–110°С.

Исследование аналитических линий бария показало, что использовать для количественной оценки бария линию 2335,27 Å нецелесообразно, так как усиление почернения этой линии с увеличением концентрации бария в пробе очень малое (т.е. график имеет пологий наклон, что увеличивает ошибку определения). Этой линией можно пользоваться лишь для полуколичественной оценки содержания бария, поэтому нами и были проведены исследования по возможности использования длинноволновых линий бария и указано условие, обеспечивающее эту возможность. Использование для анализа высокочувствительных линий дало возможность определять очень малое количество бария в пробе, 5 мкг, что позволяет концентрировать барий из небольших объемов воды средней и высокой минерализации, где содержание бария свыше 500 мг/л. При анализе таких вод пробу предварительно разбавляют дистиллированной водой до минерализации не более 1 г/л. Разбавление проб с минерализацией >1 г/л рекомендуется для того, чтобы избежать насыщения угля другими компонентами (Fe, Cu, Al, Zn, Mn и др.), содержание которых возрастает с ростом минерализации.

Для стабилизации состава концентратов и условий горения пробы в дуге в эталоны и воды, не содержащие кальция, добавляют перед началом концентрирования любые растворимые соли кальция, не загрязненные барием, в количестве 0,5 г/л исследуемого раствора. Особенно важно введение кальция в хлоридно-натриевые воды, т.к. в противном случае при озолении концентрата образуется расплав нитрата натрия, плотно прилипающий ко дну тигля.

Количественную оценку бария ведут по градуировочному графику, построенному в координатах ΔS ; $\lg C$, где ΔS - разность почернения аналитической линии в фоне возле нее. Применение логарифмов интенсивности линий нецелесообразно, так как диапазон исследуемых концентраций лежит в области нормального почернения характеристической кривой.

В условиях описанного выше метода концентрирования степень адсорбции бария близка к 100%, однако, для разных концентраций бария и при разных составах вод возможны небольшие отклонения (5-10%)^{х)}. Во избежание ошибки, связанной с неполнотой адсорбции, рекомендуется эталонные растворы готовить соосаждением (как описано выше для проб воды), добавляя в раствор соль кальция 0,5 г/л.

Методика концентрирования и определения бария проверена на природных водах различной минерализации. Результаты определения бария в пробах с добавками и параллельных пробах приведены в таблицах 1 и 2.

Средняя квадратичная ошибка единичного измерения составляет 4,5% (отн.), допустимые расхождения при анализе параллельных проб не превышают 15% (отн.).

х) Исследование проводилось на искусственных смесях солей кальция и натрия.

Таблица I

Результаты определения бария в водах методом добавок

Формула Курлова	Содер. Ва в пробе, мкг/л	Введе-на до-бавка, мкг/л	Должно быть определено, мкг/л	Опреде-лено после добав-ки, мкг/л	Ошибка, % отн.
$M_{0,03} \frac{HCO_3^3 Cl_{127} F_5}{(Na+K)_{80} Ca_{17} NH_3^4}$	72	40	112	110	1,8
$M_{0,02} \frac{HCO_3^3 Cl_{117} F_{14}}{(Na+K)_{80} Ca_{17} NH_3^4}$	170	40	210	200	4,4
$M_{0,03} \frac{HCO_3^3 Cl_{127} F_5}{(Na+K)_{73} Ca_{27}}$	150	40	190	200	5,1
$M_{0,06} \frac{HCO_3^3 Cl_{123} F_6}{(Na+K)_{51} Ca_{34} Mg_{14}}$	220	40	260	250	3,9
$M_{0,07} \frac{HCO_3^3 Cl_{123} F_6}{(Na+K)_{56} Ca_{29} Mg_{12}}$	190	40	230	220	4,4
$M_{201,2} \frac{Cl_{99} SO_4^4}{(Na+K)_{80} Ca_{12} Mg_8}$	37	40	77	80	3,8
$M_{320,7} \frac{Cl_{98} SO_4^4}{(Na+K)_{100}}$	28	40	68	70	2,9
$M_{36,7} \frac{Cl_{78} SO_4^4}{(Na+K)_{65} Mg_{28} Ca_{17}}$	32	40	72	70	2,8
$M_{29} \frac{Cl_{95} SO_4^4}{(Na+K)_{86} Ca_8 Mg_6}$	110	40	150	160	6,4
$M_{11,4} \frac{Cl_{80} SO_4^4}{(Na+K)_{95} Ca_3 Mg_2}$	32	40	72	68	5,7

Таблица 2

Результаты определения бария в параллельных пробах

Формула Курлова	Содерж. Ва мкг/л I опр.	Содерж. Ва мкг/л 2 опр.	Ошибка %	Примечание
$M_{205,2} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)_{89}Ca_6Mg_5}$	660000	600000	9,5	с разбавл. в 200 раз
$M_{4,7} \frac{Cl_{67}SO_{28}^4 HCO_5^3}{(Na+K)_{63}Mg_{27}Ca_{10}}$	5100	5000	4,8	в 5 раз
$M_{275,7} \frac{Cl_{100}}{(Na+K)_{94}Mg_4Ca_2}$	1250	1300	3,9	в 300 раз.

Литература

1. Афанасьева Л.И., ЖАХ, № 6, 1963.
2. Боровик-Романова Т.Ф. Количественное спектроскопическое определение бария в золе растений. Труды биохимической лаборатории, вып. 175, 1939.
3. Катченков С.М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Гостоптехиздат, труды ВНИГРИ, Ленинград, 1959.
4. Лебедев В.И., Вайнштейн Э.Б., ЖАХ, № 2, т.16, 1961.
5. Подуектов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. Изд-во "Химия", Москва, 1967.
6. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. Госгеолтехиздат, Москва, 1963.
7. Тарковская И.А., Горбенко Ф.П., ЖАХ, 20, II, 1965.
8. Тарковская И.А., Горбенко Ф.П., Емельянов В.Б., Олевинский М.И. Концентрирование микропримесей при помощи окисленного угля. В сб. "Методы концентрирования веществ в аналитической химии". АН СССР. Труды комиссии по аналитической химии. Изд-во "Наука", М., 1965.
9. Фабрикова Е.А., Исаева А.Г., ЖАХ, 18, № 3, 1963.
10. Юрасова Г.М., Зиновьева Л.Д. Опыт комплексометрического определения бария в баритовых рудах. Тр. Всес. н.-и. и гор.-нометаллург. ин-та цветн. метал., № 9, М., 1965.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ В РУДАХ, ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ^{х)}

(Центральная лаборатория Центрально-Казахстанского ГУ)

В литературе описан ряд методик определения скандия. Большинство авторов пользуются полуколичественным методом.

Прямые количественные методы определения скандия в минералах, силикатных породах и золах углей (1, 5, 7, 9, 10) позволяют работать с чувствительностью $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}\%$.

Для определения скандия в различных рудах и минералах по одной серии стандартов применяют методы химической обработки проб (9), что удлиняет ход анализа и вносит дополнительные трудности.

Настоящая методика дает возможность определять скандий прямым методом в гранитах, кварцитах и рудах с чувствительностью $5 \cdot 10^{-5}\%$, а также в биотитах, мусковитах, бериллах с чувствительностью $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}\%$ в широком интервале концентраций. Нижний предел определяемых концентраций в минералах ограничен содержанием скандия в основе.

Основой для приготовления эталонов служит исследуемый материал с минимальным содержанием скандия, которое в нем определяют методом добавок. Использование одной серии эталонов невозможно вследствие различного химического состава анализируемого материала (табл.1).

Исследуемый материал смешивают с угольным порошком в соотношении 2:1. Элементом сравнения служит лантан, который как правило в анализируемом материале поступает в пламя дуги одновременно со скандием. Лантан вводят в угольный порошок в виде окиси в количестве 0,25; 0,5% в зависимости от интервала определяемых концентраций скандия (табл.2).

х) Материал представили: Г.С.Галкина, А.П. Финёва.

Таблица 2

Условия проведения анализа на скандий в исследуемых объектах

Анализируемый материал	Интервал определения концентracji в %	Разбавление. Буферный порошок, внутренний стандарт	Прибор, шкала, длина волны	Фотоматериал	Сила тока	Щель пром. диафр.	Размерн угольн. электрод.	Экспозиция	Аналитическая линия	Корректирующий коэффициент	Коэффициент гармонизации в %
Исходная руда слюди-то-кварцевого состава	0,0001-0,001	2:1 угольн. порошок $La_2O_3 - 25,0\%$	ДФС-13 I порядок - 410 -	Фотопласт. СП Тип П, 22 ед. ГОСТ эмульсион. I054	Ток перемен. 16а	Щель-12μ диафр. 3,2 мм	Диаметр канала - 2,5 мм глубина 8 мм	2'14"	Sc 4246, 8A La 4263, 58 A	$lg \frac{Sc}{La} / lg C$ с учетом фона	10
	0,001-0,02	2:1 угольн. порошок $La_2O_3 - 0,5\%$	ДФС-13 I порядок - 315 -	"	"	"	"	2'15"	Sc 3353, 7A La 3376, 33A	"	11,2
Гранит	0,00005-0,001	2:1 угольн. порошок $La_2O_3 - 0,25\%$	ДФС-13 I порядок - 410 -	"	"	"	"	"	Sc 4246, 8 A La 4263, 58 A La 4269, 50 A	"	"
	0,001-0,01	2:1 угольн. порошок $La_2O_3 - 0,5\%$	ДФС-13 I порядок - 315 -	"	"	"	"	"	Sc 3353, 7 A La 3376, 33A	"	"
Кварциты, кварцевые порфиры	0,0004-0,003	2:1 угольн. порошок $La_2O_3 - 0,25\%$	ДФС-13 I порядок - 410 -	Фотопласт. тип П, 22 ед. ГОСТ, эмульсион. I284	"	"	"	2'40"	Sc 4246, 8 A La 4263, 58A La 4269, 50A	"	"
Мусковит	0,0004-0,003	2:1 угольн. порошок $La_2O_3 - 0,25\%$	ДФС-13 I порядок - 410 -	Фотопласт., тип П, 22 ед. ГОСТ, эмульс. I054	"	Щель-15μ диафр. 5 мм	"	2'	Sc 4246, 8 A La 4263, 58A	"	"
	0,001-0,01	2:1 угольн. порошок $La_2O_3 - 0,5\%$	ДФС-13 I порядок - 315 -	"	"	"	"	2'	Sc 3353, 7A Sc 3368, 9 A La 3376, 33A	"	9,4
Биотит	0,0008-0,016	2:1 угольн. порошок $La_2O_3 - 0,5\%$	ДФС-13 I порядок - 310 -	"	"	Щель-11μ пром. диафр. 3,2 мм	"	2'30"	Sc 3353, 7 A La 3245, 1 A	$\Delta S / lg C$	9,3
	0,0018-0,032	"	"	"	"	"	"	"	Sc 3368, 9 A La 3245, 1 A	"	"
Берилл	0,0015-0,11	1:1 угольн. порошок $Sc_2O_3 - 1\%$	ИСП-28	СП, тип I чувст. I ед. ГОСТа, эмульс. 359	ток переменный 15а	Щель-11μ пром. диафр. 5 мм	"	2'30" 3'	Sc 2552, 4 A Sc 2658, 9 A Sc 2661, 7A	$lg \frac{Sc}{Sc} / lg C$	"

Условия получения спектрограмм для различных видов пород и минералов несколько отличаются друг от друга. В табл.2 приведены основные данные, характеризующие условия проведения анализа.

Регистрация спектра производится с помощью дифракционного спектрографа ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм в I порядке. Источником возбуждения спектра служит дуга переменного тока от дугового генератора ДГ-2, сила тока 16а. Осветительная система - трехлинзовая, промежуточная диафрагма меняется от 3,2 до 5 мм, а щель спектрографа от 14 до 15 μ в зависимости от анализируемого материала. Время экспозиции 2-2,5 минуты.

В работе использовались фотопластины спектральные тип П, чувствительность 22 ед. ГОСТа; угольные электроды, размером: диаметр канала - 2,5 мм, глубина - 3 мм.

Анализ на скандий осложняется тем, что содержание его в исследуемых объектах колеблется в широких пределах от $5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-2}\%$. Поэтому в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}\%$ используются следующие пары линий:

Sc II 4246,83 \AA - La 4263,58 \AA либо La 4269,49 \AA .

При определении скандия в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}\%$ используются другие, менее чувствительные линии скандия Sc II 3353,73 \AA , Sc II 3368,95 \AA и линии лантана La II 3376,33 \AA и La 3245,12 \AA (табл.2).

Исключением является определение скандия в берилле (табл.2). В этом случае производится разбавление угольным порошком в соотношении I:I. Элементом сравнения служит хром, который вводят в количестве I%. Спектрограф ИСП-28^{х)}, фотопластины СП тип I, чувствительность I ед.ГОСТА.

Градуировочные кривые для определения скандия строят в координатах $\lg \frac{I_{Sc}}{I_{La}} / \lg C$ с учетом фона, либо в координатах $\Delta S / \lg C$ в зависимости от анализируемого объекта и интервала концентраций. Коэффициент вариации колеблется от 9 до 11% в зависимости от состава анализируемого материала. Он вычислен по результатам текущих измерений 20%-ного внутрилабораторного контроля.

х) Работа по определению скандия в бериллах проводилась на спектрографе ИСП-28 ввиду отсутствия в то время в лаборатории дифракционного спектрографа.

Литература

1. Алексеева В.М., Русанов А.К. ЖАХ, 15, 1, 1960.
2. Борисенко Л.Ф. Скандий. Изд-во АН СССР, 1961.
3. Борисенко Л.Ф., Лизунов Н.В. Геохимия, № 2, 222, 1958.
4. Боровик С.А., ДАН СССР, 40, III, 1943.
5. Боровик-Романова Т.Ф., Бедряев Ю.М. и др. Спектральное определение редких и рассеянных элементов. Изд-во АН СССР, 1962.
6. Калинин С.К., Файн Э.Е. Спектральный анализ минерального сырья. Изд-во АН Казахской ССР, 1962.
7. Кульская О.А., Вдовенко О.Ф. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. Изд. Львовского ун-та, 1958.
8. Сборник переводов под редакцией Л.Н. Комиссаровой, М., 1961.
9. Солодовник С.М., Русанов А.К., ЖАХ, 12, 3, 1957.
10. Kvalheim A., Streck L. Spectrochim. Acta 1, 221, 1939

МЕТОДИКА РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА МАГНЕТИТОВЫХ РУД^{х)}

(В И М С)

Оценка содержания в породе ценного минерального компонента и сопутствующих ему других минеральных фаз - фазовый анализ - чрезвычайно важна, т.к., во-первых, "делает" породу рудной - лишь при определенных содержаниях полезного компонента порода идет на переработку, во-вторых, парагенетические ассоциации определяют пути технологической переработки руды. Качественный фазовый анализ, включающий диагностику минеральных фаз в руде, стал делом прошлым. Он сравнительно легко осуществляется с помощью как традиционной оптической микроскопии, так и современных средств диагностики: рентгенографии, термографии и пр. На повестке дня стоит вопрос разработки методов количественного фазового анализа. Для решения этой задачи привлекается все та же оптика - минералогический анализ, химия - фазовый химический анализ и в последнее время рентгенография, термография и даже ИК-спектроскопия.

Минералогический количественный анализ крайне несовершенен и необъективен, основан на подсчете числа зерен каждой минеральной фазы на единицу площади и исключает учет фаз с размером кристаллитов меньше 10μ , так как они оптически изотропны.

Химический фазовый анализ основан на селективной растворимости минеральных фаз, а разработка методики анализа определяется успешным подбором растворителей на каждый минеральный компонент руды. Переменный фазовый состав руды, непостоянство состава минералов и, как следствие, их физических и химических свойств и даже агрегатное состояние - все это усложняет химический фазовый анализ и подчас делает его информацию сомнительной.

^{х)} Материал представили: Д.И.Баландина, Г.А.Сидоренко, Е.Г.Умнова.

Более объективны физические методы количественного фазового анализа руд и горных пород. На первое место выступает рентгенография. Термография, особенно термовесовой анализ, также может быть использована при количественной оценке фазового состава руд, но применение метода несколько ограничено, т.к. из числа анализируемых фаз выпадают минералы термочувствительные. Однако для определенных конкретных руд и пород, например, бокситов, карбонатитов этот вид анализа весьма перспективен.

Попытки разработки рентгенографического количественного фазового анализа делались еще в 40-е годы, однако, при фоторегистрации рентгеновской дифракционной картины и необходимости объективной оценки интенсивности дифракционных максимумов достичь положительных результатов было сложно. Развитие дифрактометрии открыло богатейшие возможности, и ряд лабораторий уже начал разрабатывать методики рентгенографического количественного фазового анализа. Анализ, прежде всего, дает объективную информацию, а его автоматизация обеспечивает экспрессность анализа. Однако он имеет и ряд ограничений, обусловленных спецификой рентгеноанализа вообще: 1) из числа объектов исключаются рентгеноаморфные фазы, т.е. фазы, величина кристаллитов которых менее $0,01 - 0,02 \mu$; 2) анализ не выявляет фаз низкого содержания, и в то же время этот нижний предел (чувствительность) зависит как от природы компонента (его строения, степени дисперсности, совершенства структуры, состава - рудный, нерудный), так и от фазового состава исследуемой руды (в одном сочетании, например, с легкими или аморфными компонентами может быть обнаружено ~1% рудного минерала; с другими рудными фазами или при высоком содержании низкосимметричного, но хорошо отражающего минерала типа амфибола или пироксена, даже 5-10% фазы могут оставаться незамеченными).

Однако в руде содержание полезного минерального компонента, как правило, значительно, поэтому рентгеновский фазовый анализ становится весьма перспективным. Он успешно применен для определения содержания кварца в рудничных пылях и горных продуктах (4) и анализа горных пород на содержание слюд и глинистых минералов (2).

Сделаны попытки использовать метод при анализе бокситов (1).

Целью данного исследования являлась разработка метода количественного дифрактометрического анализа руд на магнетит с качественной оценкой содержания прочих минеральных фаз.

Работа предусматривала разработку экспрессного анализа содержания магнетита в кварцитах, т.е. в руде, основным компонентом которой является кварц. Предварительным качественным рентгенографическим анализом было установлено, что 5% магнетита в руде четко фиксируется по дифрактограмме в смеси с кварцем, а породы с более низким содержанием магнетита уже не являются рудой.

Однако, при переходе к конкретным природным объектам выяснилось, что они не так просты по своему минеральному составу, а именно: со-

держат значительное количество амфибола (куммингтонит, рибекит), эгирина, кварца, гематита, стильпномелана.

Это усложняло исследование, так как оно становилось анализом содержания магнетита в многокомпонентных системах.

В процессе разработки такой методики необходимо было решить следующее:

I. Выбор среди известных методов количественного анализа метода, наиболее пригодного для решения поставленной задачи.

II. Выбор оптимальных условий работы аппаратуры при количественных определениях магнетита.

III. Выбор аналитических отражений магнетита.

I. Выбор метода анализа

Количественный рентгеновский фазовый анализ основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания соответствующей фазы в многофазном кристаллическом образце.

Существует много методов количественного рентгеновского фазового анализа, каждый из которых имеет определенные рамки применения при исследовании того или иного вещества. Таковы методы: эталонных смесей, внутреннего стандарта, добавок, внешнего эталона, измерения массового коэффициента поглощения в образце и другие.

Для количественного определения магнетита в железистых кварцитах нами рассмотрены возможности применения следующих методов.

Метод эталонных смесей может быть использован, в основном, только для исследования двухфазных систем. При многофазных эталонных смесях возникают ошибки уже при их приготовлении, в связи с чем погрешность определения искомой фазы возрастает. Следовательно, этот метод не может быть использован для анализа многокомпонентных магнетитовых руд.

Метод внутреннего стандарта заключается в подмешивании к исследуемой руде определенного количества эталонного вещества. Сопоставление интенсивности линий определяемой фазы и введенного эталона позволяет определить содержание исследуемого компонента.

Опыты показали, что данный метод не может быть применен для количественной оценки магнетитовых руд, так как анализируемые руды являются сложными по минеральному составу (магнетит, кварц, гематит, рибекит, куммингтонит, стильпномелан, железомagneзиальные слюды), поэтому отражение вводимого эталонного вещества, как правило, накладывается на отражение присутствующих в руде минералов, а его интенсивность является суммарной.

Метод добавок заключается в последовательном подмешивании разных количеств определяемой фазы к анализируемому образцу, в результате чего происходит увеличение интенсивности отражений исследуемой фазы.

Нами этот метод опробован на трех искусственных смесях из кварца и магнетита с содержанием последнего 15,25 и 30% весовых.

В полученные смеси добавляли 10, 20 и 30% вес. магнетита и каждый раз измеряли интенсивность отражений 333 и 440 магнетита.

Как показали исследования, метод добавок дает хорошую сходимость результатов при содержании магнетита не выше 25% (точность определения магнетита 1,5 - 2%).

На рис. I в качестве примера приведен график, где по оси абсцисс отложены значения добавок магнетита в процентах к смеси, содержащей 25% магнетита и 75% кварца, а по оси ординат - отношение интенсивностей линий магнетита и кварца (J_{333}/J_{2131} и J_{440}/J_{2131})

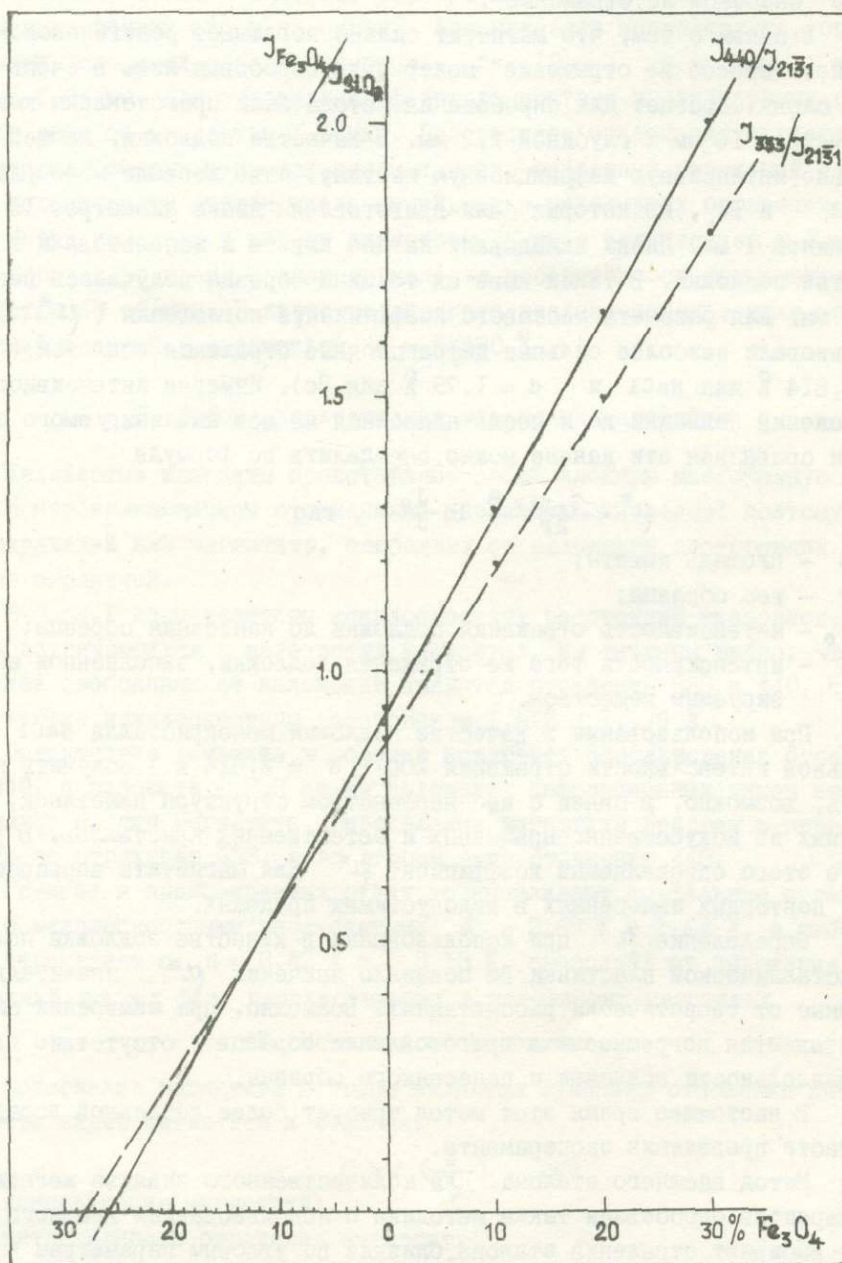


Рис. I

до и после домешивания. Продолжение прямой до пересечения оси абсцисс отсекает отрезок, соответствующий процентному содержанию магнетита в пробе, определяемому данным методом (26% по J_{440}/J_{2131} и 28% по J_{333}/J_{2131}).

Как показали результаты, точность метода снижается для проб с высоким содержанием магнетита (больше 25%), поэтому для магнетитовых руд метод добавок является малоэффективным.

Метод измерения массового коэффициента поглощения (μ^*) в образце сводится к определению μ^* либо "способом на прохождение", либо "способом на отражение".

В связи с тем, что магнетит сильно поглощает рентгеновское излучение, "способ на отражение" может быть опробован лишь в очень тонких слоях образца. Для опробования метода были приготовлены кюветы диаметром 10 мм и глубиной 1,2 мм. В качестве подложки, дающей довольно интенсивную дифракционную картину, использовали монокристалл NaCl и Be, из которых были приготовлены диски диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Диски вкладывали на дно кюветы и использовали в качестве подложки. В таких кюветах толщина образца получалась равной 0,2 мм. Для расчета массового коэффициента поглощения (μ^*) использовали наиболее сильные дифракционные отражения подложек ($d = 2,814 \text{ \AA}$ для NaCl и $d = 1,79 \text{ \AA}$ для Be). Измеряя интенсивность отражений подложки до и после нанесения на нее анализируемого образца и сравнивая эти данные, можно определить по формуле

$$\mu^* = \frac{S \cdot \sin \theta}{2P} \ln \frac{J_0}{J}, \text{ где}$$

S — площадь кюветы;

P — вес образца;

J_0 — интенсивность отражения подложки до нанесения образца;

J — интенсивность того же отражения подложки, заполненной анализируемым веществом.

При использовании в качестве подложки монокристалла NaCl стабильной интенсивности отражения 200 ($d = 2,814 \text{ \AA}$) получить не удалось, возможно, в связи с несовершенством структуры пластинок, вырезанных из искусственно выращенных и естественных кристаллов. В результате этого определяемый коэффициент μ^* для магнетита варьировал при повторных измерениях в недопустимых пределах.

Определение μ^* при использовании в качестве подложки поликристаллической пластинки Be показало значения μ^* значительно отличные от теоретически рассчитанных. Возможно, при измерении сильно сказываются погрешности в приготовлении образца и отсутствие идеальной параллельности подложки и нанесенного образца.

В настоящее время этот метод требует более детальной доработки в части проведения эксперимента.

Метод внешнего эталона. Для количественного анализа железистых кварцитов опробована также методика с использованием внешнего эталона. Выбирают отражения эталона, близкие по угловым параметрам к отраже-

ниям исследуемой фазы. По отношению интенсивности отражений определяемой фазы и эталона строится график, где по оси абсцисс откладывается процентное содержание исследуемой фазы, а по оси ординат - отношение интенсивностей отражений.

Метод внешнего эталона положен в основу настоящего исследования.

II. Выбор оптимальных условий работы аппаратуры

Измерения проводили на дифрактометре УРС-50 И на железном фильтрованном излучении. В качестве фильтра использовали окись марганца, нанесенную тонким слоем на бумагу. Как показали исследования, оптимальными условиями работы являются: $J = 10 \text{ ма}$; $U = 35 \text{ кв}$; щели I-I-0,25 мм. Для определения фазового состава анализируемых руд запись вели со скоростью $1^\circ/\text{мин}$. Для расчета содержания магнетита в эталонных смесях и пробах интенсивность выбранных отражений измеряли механическим счетом числа импульсов в максимумах отражений.

Пробу помещали в кювету диаметром 15 мм с углублением 0,2 мм.

Образец во время съемки вращался в плоскости оси гониометра со скоростью 60 об/мин. В качестве внешнего эталона использовали металлический кремний с параметром $a = 5,430 \text{ \AA}$.

III. Выбор аналитических отражений магнетита

Железистые кварциты представляют собой сложную многофазную систему с перекрывающимися отражениями различных минералов; поэтому выбор отражений для магнетита, свободных от наложения посторонних фаз, весьма ограничен.

В табл. I даны величины межплоскостных расстояний минералов, чаще всего встречающихся в железистых кварцитах. Из таблицы видно, что наиболее свободными от наложений являются отражения 333 и 440, соответствующие межплоскостным расстояниям $1,612$ и $1,479 \text{ \AA}$.

Присутствие гематита в образце исключает использование отражения 440, а рибекита - 333 из-за наложения дифракционных пиков этих минералов на пик магнетита. Определение магнетита ведется в первом случае по отражению 333, а во втором - по отражению 440.

Гематит в анализируемых рудах устанавливают по сильным отражениям с межплоскостными расстояниями $d = 2,69 \text{ \AA}$ и $1,84 \text{ \AA}$, а рибекит - по отражениям с $d = 8,42 \text{ \AA}$ и $3,13 \text{ \AA}$, свободных от наложения отражений других фаз, присутствующих в железистых кварцитах.

IV. Методика исследования

Содержание магнетита в пробе является функцией отношения интенсивности линий магнетита и эталона:

$$C = f \left(\frac{J}{J_0} \right), \text{ где}$$

C - концентрация магнетита;

J - интенсивность отражения магнетита;

J_0 - интенсивность отражения кремния.

Таблица I

Магнетит		Кварц		Гематит		Кумингтонит		Эггерин		Рисбекит		Стильдомелан		
hkl	J	a(Å)	J	a(Å)	J	a(Å)	J	a(Å)	J	a(Å)	J	a(Å)	J	a(Å)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	11,9
-	-	-	-	-	-	6	8,32	-	-	10	8,42	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4	6,54	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I	6,03
III	1	4,85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I	4,74
-	-	-	2	(4,69)	-	2	4,65I	-	-	-	-	-	-	-
200	I	4,2I	5	4,24	-	-	-	4	4,50	8	4,5I	2	(4,476)	-
-	-	-	-	-	-	2	4,152	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	I	4,045	-	-	6	4,045	-
-	-	-	-	-	-	4	3,87I	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	5	(3,68)	3	3,65	-	I	3,675	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	2	3,602	-	-	-	-	2	3,566	-
-	-	-	-	-	-	5	3,45	-	-	-	-	-	-	-
220β	3	(3,3I)	10	3,34	-	-	-	-	-	4	3,34	2	(3,349)	-
-	-	-	-	-	-	7	3,26I	-	-	6	3,27	-	-	-
-	-	-	-	-	-	5	3,073	-	-	10	3,13	-	-	-
-	-	-	-	-	-	4	(3,049)	10	3,012	-	-	5	3,036	-
220	6	2,99	-	-	2	(2,98)	2	2,990	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	7	2,916	-	-	-	-	-
311β	5	(2,807)	-	-	-	-	-	-	-	5	2,8I	2	(2,83I)	-
-	-	-	2	(2,70)	-	-	10	2,759	-	-	-	9	2,72	-
-	-	-	-	-	10	2,694	-	-	-	-	-	-	3	2,694
-	-	-	-	-	-	9	2,623	-	-	3	2,60	-	-	-
311	10	2,54I	2	(2,5I)	10	2,513	9	2,513	10	2,545	3	2,54	5	2,549
-	-	-	5	2,45	-	-	-	-	6	2,483	-	-	I	2,48I
222	3	2,428	-	-	3	2,438	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	2	(2,34I)	-	-	2	(2,415)	-	-	2	2,38	I	2,418
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	2,33	4	2,34I	-
400β	3	(2,310)	-	-	-	8	2,30I	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	5	2,280	-	-	-	1	2,287	-	-	-	-	-
-	-	-	4	2,23I	-	2	2,229	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	6	2,203	-	4	2,208	-	-	-	-	-
-	-	-	I	(2,176)	-	9	2,189	-	-	5	2,18	I	2,188	-
440	7	2,098	5	2,123	-	4	2,099	4	2,199	-	-	3	2,109	-
-	-	-	4	(2,000)	I	(2,030)	4	2,038	4	2,033	4	2,03	-	-
-	-	-	4	1,975	-	4	1,956	1	1,942	-	-	1	1,964	-
422β	2	(I,884)	-	-	-	2	1,877	1	1,900	-	-	3	I,888	-
-	-	-	I	(I,839)	7	1,842	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	I	1,820	-	-	-	-	-
333β	4	(I,785)	9	I,813	-	-	-	-	-	5	I,809	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	3	1,729	-	-	-	-	-
422	5	I,710	3	(I,696)	8	I,692	2	I,69I	-	2	I,684	3	I,686	-
-	-	-	5	I,668	-	7	I,66I	-	-	6	I,66I	-	-	-
-	-	-	2	I,656	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
440β	2	(I,652)	-	-	2	(I,638)	4	I,632	-	3	I,639	-	-	-
333	9	I,612	-	-	-	-	-	-	-	6	I,619	-	-	-
-	-	-	-	-	3	(I,602)	3	I,598	-	2	I,594	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	I,576	-
-	-	-	-	-	-	-	I	I,560	4	I,562	-	4	I,56I	-
-	-	-	9	I,539	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	2	(I,52I)	-	7	1,519	4	I,52I	-	-	3	I,519	-
-	-	-	3	(I,512)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4	I,497	6	I,504	-	-	-
440	9	I,479	-	-	7	1,48I	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	4	I,450	7	I,455	2	I,463	I	I,468	2	I,458	-	-
533β	2	(I,41I)	2	(I,416)	-	10	I,407	-	-	-	-	2	I,416	-
-	-	-	8	I,380	-	4	I,385	3	I,385	-	-	I	I,397	-
-	-	-	9	I,372	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	I	(I,352)	3	I,353	-	-	-	-	-	I	I,359	-
-	-	-	-	-	-	3	I,333	-	-	-	-	2	I,339	-
620	3	I,325	I	(I,320)	-	-	-	-	-	I,327	-	I	I,322	-
-	-	-	-	-	2	I,308	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	2	I,304	-	-	-	-	I	I,305	-
-	-	-	-	-	-	9	I,300	2	I,294	-	-	-	-	-
-	-	-	6	I,2852	-	-	-	-	-	-	-	I	I,287	-
533	5	I,277	-	-	-	4	I,279	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	I	(I,2696)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
622	2	I,264	-	-	3	I,258	2	I,257	2	I,26I	-	-	-	-
-	-	-	7	I,2535	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	5	I,2260	-	3	I,229	2	I,227	-	-	I	I,228	-

Для построения градуировочного графика были приготовлены искусственные смеси, состоящие из кварца, куммингтонита и этирина с содержанием магнетита 10; 30; 50; 70 и 85% весовых.

Каждую эталонную смесь измеряли с трехкратной перенабивкой пробы и находили среднюю интенсивность для каждого отражения. Затем рассчитывали отношение интенсивности линий 330 и 440 магнетита к интенсивности отражения 311 кремния, последнюю измеряли регулярно до и после промера интенсивности образца. На основании полученных отношений строили графики, показанные на рис. 2, по которым определяли содержание магнетита для анализируемых руд. Точность определения магнетита для приготовления эталонных смесей 2-3% абсолютных.

Построенный график можно считать постоянным для выбранного режима аппаратуры и юстировки прибора. При изменении условий измерения проб график надо строить вновь. Предлагаемая методика дает количественную оценку содержания магнетита в рудах (погрешность порядка 3-5% вес.), так как в эталонных смесях соотношение компонентов (кварца, куммингтонита и этирина), введенных искусственно, не отвечает действительному составу анализируемых руд. В связи с этим в результатах, приведенных в табл. 2, имеется погрешность в определении процентного содержания магнетита. В дальнейшем необходима разработка методики, основанной на измерении массового коэффициента поглощения в образце, которая повысит точность определения содержания магнетита и даст возможность оценить содержание всех компонентов руды.

IV. Применение методики к природным объектам

Методика опробована на шести пробах железистых кварцитов, минералогическое определение содержания магнетита в которых приведено в табл. 2, в сопоставлении с данными рентгеновского анализа.

Таблица 2

Содержание магнетита в железистых кварцитах (%)

№ № п.п	По рентгенографическим данным	По минералогическим данным
1	16,0	26,3
2	24,0	35,1
3	29,0	32,2
4	23,0	38,9
5	24,5	38,6
6	20,5	27,9

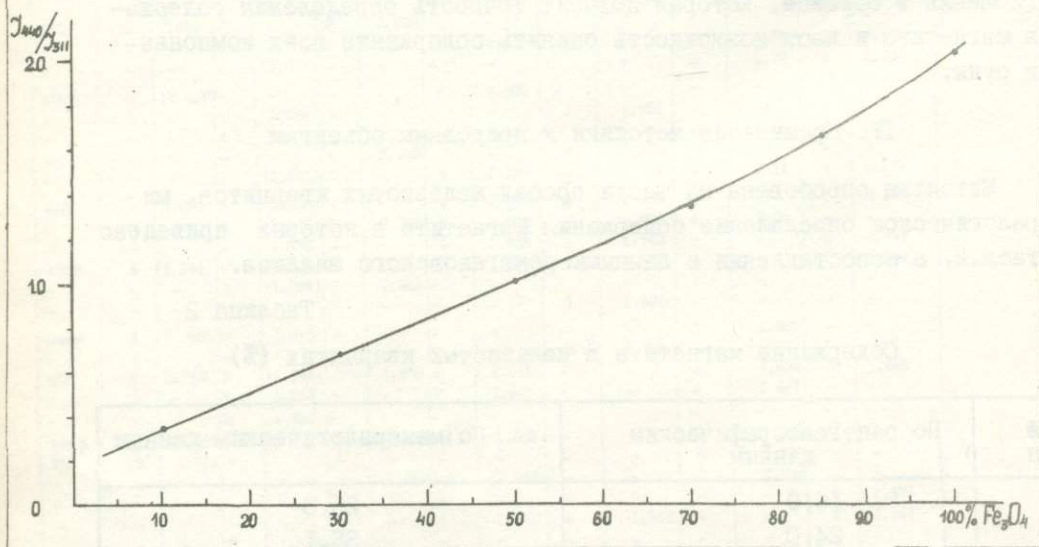
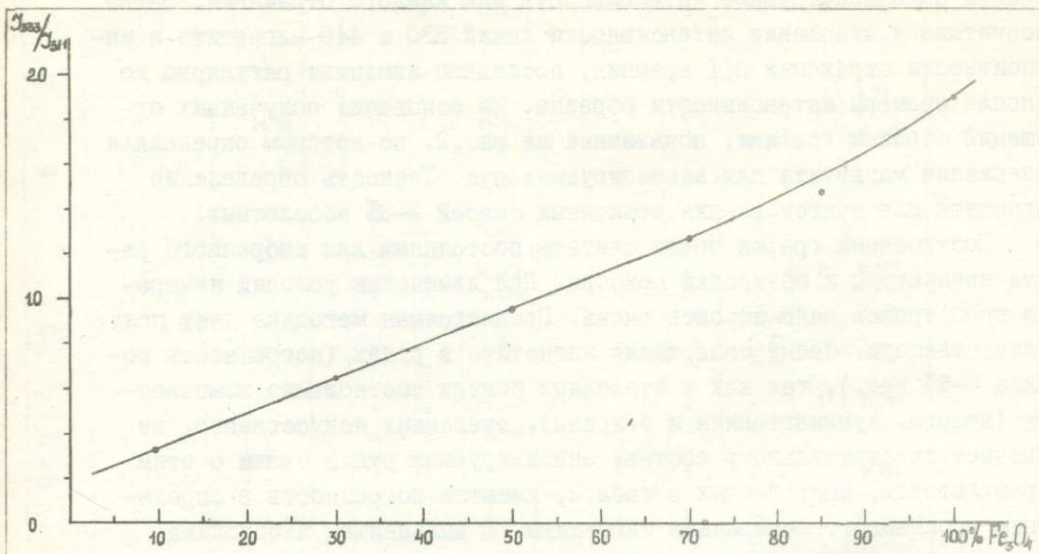


Рис. 2

Таблица показывает существенные расхождения, однако, объективность и воспроизводимость рентгеновских данных позволяет отнести эти расхождения за счет неточности минералогического анализа.

Заключение

В результате проведенного исследования установлено, что многокомпонентный (фазовый, минеральный) характер магнетитовых руд не позволяет использовать для определения содержания в них магнетита простейшие методы рентгенографического количественного фазового анализа, например, метод эталонной смеси и др. Наиболее универсальным следует считать измерения массового коэффициента поглощения образца, что позволит оценивать содержание магнетита независимо от состава руды. Однако для полуколичественной оценки с точностью 3-5% можно рекомендовать метод внешнего эталона, который при использовании дифрактометра является высокопроизводительным и объективным для оценки содержания магнетита в руде.

Литература

1. Бардоши Д. Литология и полезные ископаемые, № 6, 1968.
2. Дьяконов Ю.С. Рентгенография минер. сырья, № 3, Госгеолтехиздат, 1963.
3. Завьялова Л.Л., Ивойлов А.С., Васильев Е.К. Рентгенография минерального сырья, № 4, 1964.
4. Ивойлов А.С., Денисова Л.Л. Рентгенография минерального сырья, № 2, Госгеолтехиздат, 1962.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, М., 1961.
6. Тибукин И.П. Количественное рентгенометрическое определение корунда, диаспора и бёмита в бокситах (отчет по методической работе). Ташкент, 1968.
7. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. М., 1963.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОВ БОКСИТОВ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫМ МЕТОДОМ ^{х)}

(Центральная лаборатория Министерства геологии
Узб.ССР)

В основе рентгеноструктурного количественного метода определения минералов лежат следующие положения:

- 1) дифракционная картина, т.е. расположение и интенсивность линий на рентгенограмме, характеризует данное кристаллическое вещество;
- 2) каждое кристаллическое вещество (фаза, минерал) дает свою дифракционную картину независимо от других веществ, присутствующих в смеси;
- 3) интенсивность линий той или иной фазы в первом приближении пропорциональна процентному содержанию фазы в смеси с поправкой на поглощение.

Известны различные методы количественного определения минералов: внутренних стандартов, добавок, внешних эталонов и ряд других. Регистрация дифракционной картины проводится фотографическим методом или записью на ленту с помощью дифрактометра.

Нами разрабатывалась методика на базе рентгеновского дифрактометра УРС-50-И.

Метод внутренних стандартов предусматривает введение в изучаемую пробу эталонного вещества. Бокситы имеют сложный многокомпонентный состав с большим числом близко расположенных пиков отражений. Введение дополнительных веществ еще больше усложнит дифракционную картину и вызовет дополнительные искажения. Поэтому, хотя этот метод и наиболее прост в исполнении, нами он не применялся.

Метод добавок также прост в исполнении, но он пригоден лишь для узкого интервала небольших содержаний определяемого компонента.

Как показали опыты Ивойлова А.С. и Л.Л.Денисовой (2) при разработке методики определения кварца в минеральных смесях, если внес-

^{х)} Материал представил И.П.Тибукин

ти в основную формулу, найденную Александером и Клугом,

$$c = \frac{J_1}{J_0} \cdot \frac{u_{\text{сн}}^{\text{жк}}}{u_0^{\text{жк}}} \quad (I)$$

соответствующие поправки. То результаты анализа дают весьма близкие к истинным значения.

Этот метод сопоставления интенсивности отражений определяемой фазы в пробе с интенсивностью отражений чистого минерала с поправкой на степень поглощения рентгеновских лучей анализируемой пробой и положен нами в основу разработки количественного определения минералов бокситов.

Выбор аналитических отражений определяемых минералов

Бокситы представляют собой сложную многофазную систему, в которую входят различные минералы, имеющие подчас очень близкие межплоскостные расстояния, что приводит к искажению отдельных пиков на дифрактограмме или даже полному их наложению; поэтому выбор отражений, свободных от наложения посторонних фаз, для интересующих нас минералов (диаспора, гиббсита, бёмита, корунда, каолинита и кварца) весьма ограничен.

Выбор аналитических пиков проводится путем сравнения таблиц межплоскостных расстояний минералов, присутствующих в бокситах, и последующих проверок их записью на дифрактограмму искомого минерала с различным количеством мешающих минералов.

Для диаспора аналитическим выбран пик, соответствующий $d=3,9$. Он практически свободен от наложения пиков других минералов, однако может быть искажен, если в боксите присутствует хлорит в количестве больше 30%, кварц и каолинит — более 40% и гётит — более 30%.

Для бёмита пик — с $d = 6,23$. Пик не искажается другими минералами и свободен от наложения, за исключением лепидокрокита — минерала редкого и легкорастворимого в HCl.

Для гиббсита аналитическим нами выбран пик, соответствующий $d = 4,85$. Он практически свободен от наложений и может искажаться присутствием хлорита — шамозита и гётита больше 50%, а также хлоритовида больше 20%, но этот минерал в таком количестве встречается в бокситах крайне редко.

Для корунда практическое значение в качестве аналитических имеют пики, соответствующие $d = 3,43$ и $d = 1,59$.

Первый практически свободен от наложения, а искажение может ввести лишь значительное (больше 50%) содержание маргарита и слюды, но ввиду малой интенсивности отражения (3 в десятибальной оценке) чувствительность определения корунда мала (10%). На пик, соответствующий $d = 1,59$, налагаются пики слабых отражений диаспора и гиббсита. Однако при содержании корунда более 5%, диаспора и гиббсита — меньше 30% этим наложением можно пренебречь. Существенные искажения в этот пик вносят слюды и каолинит в количестве 20% и выше,

а также кальцит, самая сильная линия которого $d = 1,60$ почти налагается на отражение корунда. В последнем случае необходимо растворение кальцита.

Для каолинита наиболее приемлемым в качестве аналитического является пик, соответствующий $d = 7,15$, однако, в этом случае возможны наложения отражений шамозита, хлорита и слюд. В первом случае необходимо растворение шамозита и хлорита в HCl ; во втором в результате анализа будет получена сумма каолинита и слюд. При этом будет некоторая ошибка в сторону занижения сумм, тем большая, чем больше присутствует слюды, так как интегральная интенсивность пика чистого каолинита выше, чем пика слюд при равном их содержании.

Для кварца наиболее целесообразно использовать пик, соответствующий $d = 3,34$. Наложение линий гиббсита $d = 3,31$, гётита $d = 3,3$ и каолинита $d = 3,36$ может оказать заметное влияние в присутствии более 40% каолинита и гиббсита, более 50% гётита при содержании кварца около 3-5%. Более точное определение кварца можно произвести после прокаливании пробы при температуре 700° .

Как показали многочисленные опыты на бокситах различных месторождений порог чувствительности различных минералов значительно колеблется в зависимости от величины массового коэффициента поглощения рентгеновских лучей бокситами; так, для корунда и диаспора он варьирует от 5 до 10%, а для гиббсита, каолинита и бёмита - от 2 до 10%.

Основными компонентами, увеличивающими поглощение рентгеновских лучей в бокситах при медном излучении являются минералы, содержащие железо. Кроме того, гидроокислы железа значительно повышают уровень общего фона и искажают его форму.

Для уменьшения влияния Fe на результаты анализа пробы обрабатывали кислотой. Учитывая растворимость различных минералов в соляной кислоте, нами была принята следующая схема анализа: анализ исходной пробы - и после отмывки соляной кислотой путем кипячения в течение 10 мин. в 10%-ном растворе HCl . Увеличение концентрации кислоты или времени обработки нецелесообразно, т.к. может вести к частичному растворению бокситовых минералов.

Во время опыта применялся рентгеновский дифрактометр УРС-50-И с гониометром ГУР-5. В качестве гониометрической головки использовалась головка, которая позволяет осуществлять вращение пробы в плоскости оси гониометра и измерять коэффициенты поглощения рентгеновских лучей исследуемой пробой.

Опыты проводили при одинаковой ширине всех трех щелей, 0,5 мм, фильтр-никелевую фольгу, толщиной 0,15 мм - вставляли перед счетчиком.

Режим работы трубки во всех опытах оставался постоянным - 35 кв, 10 ма.

Большое влияние на точность результатов, естественно, оказывает способ нахождения интенсивности отражения чистого минерала и минерала в пробе, стандартность приемов их определений.

Простой подсчет импульсов на максимуме пика отражения положительных результатов не дал, так как в этом случае очень трудно найти величину фона.

Запись на ленту дифрактограммы позволяет достаточно уверенно провести уровень фона и уже от него отсчитывать интенсивности отражения, хотя в этом случае значительно падает производительность анализа, особенно при малокомпонентных бокситах.

Известно, что высота пика чистого минерала из разных месторождений различна, это в особенности относится к минералам глин, в данном случае к каолиниту. Однако площадь пика (интегральная интенсивность) менее подвержена таким колебаниям, т.к. одновременно с уменьшением высоты пика наблюдается его расширение. Поэтому нами было принято выражение интенсивности пика через его площадь в мм² (в дальнейшем просто "величина пика").

Площадь пика подсчитывали как площадь треугольника, построенного на линии уровня фона по ширине и высоте пика.

Значительные искажения в результаты количественных определений может внести преимущественная ориентировка кристаллов определяемых минералов при заполнении чашечки прободержателя. При анализе бокситов это приобретает особое значение для определения количества каолинита по отражению, соответствующему $d = 7,15$.

В работе (1) рекомендуется для ликвидации преимущественной ориентировки пробу, впрессованную в прободержатель, протереть с поверхности тонкой наждачной бумагой.

Такой способ в наших условиях оказался наиболее приемлемым, но наждачная бумага была заменена стеклом, обработанным с одной стороны грубым наждачным порошком на шлифовальном станке.

Как указывалось выше, за основу расчета содержания искомого минерала принято уравнение (1). Однако как показали исследования Ивойлова А.С. и Л.Л.Денисовой (2) в это уравнение необходимо внести поправки, вызванные в основном условиями эксперимента.

Нами полностью применена рекомендованная в указанной работе методика введения такой поправки.

Этой методикой предусматривается построение графика зависимости

$$\lg \frac{J_{\text{выч.}}}{J_{\text{экс.}}} = f \left(\lg \frac{\mu_{\text{см}}^*}{\mu_0^*} \right), \quad \text{где}$$

$J_{\text{выч.}} = \frac{J_T}{J_0}$ - отношение, вычисленное из уравнения (1);

$J_{\text{экс.}} = \frac{J_{\text{оп.}}}{J_0}$ - отношение, найденное из опыта;

J_T - величина пика теоретическая;

$J_{\text{оп.}}$ - величина пика, найденная опытным путем;

J_0 - величина пика чистого минерала;

$\mu_{\text{см}}^*$ - массовый коэффициент поглощения смеси;

μ_0^* - то же чистого минерала.

Для диаспора и бемита подобные графики строили по 10 точкам каждый.

Однако, если учесть, что приготовление эталонных смесей дело очень трудоемкое, а главное, требующее большого количества чистого минерала, то можно для практических целей при построении графика обойтись 6 точками. Важно, чтобы эти точки были возможно достоверными. Для каждой смеси величины μ^* и J определяли по 10 раз и выводили среднеарифметические величины, по которым и вели в дальнейшем все вычисления.

Уравнения прямых на графиках имеют вид:

$$\text{для диаспора} \quad \lg \frac{J_{\text{выч.}}}{J_{\text{экс.}}} = -0,83 \lg \frac{\mu_{\text{см.}}^*}{\mu_0^*} + 0,008;$$

$$\text{для корунда} \quad \lg \frac{J_{\text{выч.}}}{J_{\text{экс.}}} = -0,36 \lg \frac{\mu_{\text{см.}}^*}{\mu_0^*} + 0,007;$$

$$\text{для бемита} \quad \lg \frac{J_{\text{выч.}}}{J_{\text{экс.}}} = -0,33 \lg \frac{\mu_{\text{см.}}^*}{\mu_0^*} - 0,014;$$

$$\text{для гиббсита} \quad \lg \frac{J_{\text{выч.}}}{J_{\text{экс.}}} = -0,18 \lg \frac{\mu_{\text{см.}}^*}{\mu_0^*} - 0,065;$$

$$\text{для каолинита} \quad \lg \frac{J_{\text{выч.}}}{J_{\text{экс.}}} = -0,17 \lg \frac{\mu_{\text{см.}}^*}{\mu_0^*} - 0,095;$$

$$\text{для кварца} \quad \lg \frac{J_{\text{выч.}}}{J_{\text{экс.}}} = -0,56 \lg \frac{\mu_{\text{см.}}^*}{\mu_0^*} - 0,014.$$

Из уравнения (1) и последовательно из вышеприведенных находим формулу для подсчета содержания искоемых минералов.

В нашем случае они имеют вид:

$$\text{для диаспора} \quad \lg C = 0,17 \lg \frac{\mu_{\text{см.}}^*}{\mu_0^*} + \lg \frac{J_{\text{оп.}}}{J_0} + 0,008;$$

$$\text{корунда} \quad \lg C = 0,64 \lg \frac{\mu_{\text{см.}}^*}{\mu_0^*} + \lg \frac{J_{\text{оп.}}}{J_0} + 0,007;$$

$$\text{бемита} \quad \lg C = 0,67 \lg \frac{\mu_{\text{см.}}^*}{\mu_0^*} + \lg \frac{J_{\text{оп.}}}{J_0} - 0,014;$$

$$\text{гиббсита} \quad \lg C = 0,82 \lg \frac{\mu_{\text{см.}}^*}{\mu_0^*} + \lg \frac{J_{\text{оп.}}}{J_0} - 0,065;$$

$$\text{каолинита} \quad \lg C = 0,83 \lg \frac{\mu_{\text{см.}}^*}{\mu_0^*} + \lg \frac{J_{\text{оп.}}}{J_0} - 0,095;$$

$$\text{кварца} \quad \lg C = 0,44 \lg \frac{\mu_{\text{см.}}^*}{\mu_0^*} + \lg \frac{J_{\text{оп.}}}{J_0} - 0,014.$$

При этом следует отметить, что они несут в себе суммарную поправку к теоретической формуле, слагающаяся из всех особенностей опыта и аппаратуры и, следовательно, действительны лишь для данных конкретных условий.

При смене условий опыта необходимо вывести новые формулы.

Интенсивность первичного и прошедшего через образец рентгеновского излучения определяли числом импульсов по пересчетной схеме. Интенсивность прошедшего через образец излучения можно измерять непосредственно. Интенсивность первичного излучения должна быть максимально большей, при этом возможны большие ошибки подсчета импульсов,

обусловленные нестабильностью работы приборов. Поэтому интенсивность первичного излучения приходится определять косвенным путем.

Были опробованы два метода косвенного определения его величины:

а) методом, описанным в работе (3), т.е. с применением алюминиевых фильтров и дальнейшего расчета по формуле:

$$J_0 = \frac{(J_n)^{n+1}}{(J_{n+1})^n}, \quad \text{где}$$

J_0 - интенсивность первичного рентгеновского излучения в имп/мин;

J_n - интенсивность рентгеновского излучения, прошедшего через n слоев алюминиевой фольги в имп/мин.

J_{n+1} - интенсивность рентгеновских лучей, прошедших через $n+1$ слой фольги в имп/мин;

б) решением обратной задачи, по известному массовому коэффициенту поглощения и интенсивности прошедшего излучения нахождение интенсивности первичного рентгеновского излучения.

В качестве эталонного образца может быть использован любой материал с надежно проверенным значением μ , например, порошок кварца или кварцевая пластинка.

Оба эти метода определения интенсивности первичного рентгеновского излучения дали очень близкие значения и могут быть применены с одинаковой достоверностью.

Опыты проводили при следующих условиях.

Пробу в ковчеге размером $5 \times 16 \times 0,2$ мм помещали в специальный держатель на пути рентгеновского луча, отраженного от кварца в гониометре ГУР-3.

Входные щели были равны 2 мм, а щель счетчика с никелевым фильтром в виде фольги толщиной 0,15 мм, шириной 0,5 мм.

Режим работы рентгеновской трубки 35 кв, 10 мм; анод медный.

Интенсивность рентгеновского излучения измеряли пересчетной схемой и массовый коэффициент поглощения рассчитывали по уравнению:

$$\mu^* = \frac{S}{P} \ln \frac{J_1}{J_2}, \quad \text{где}$$

S - площадь ковчег;

P - вес пробы в ковчеге;

J_1 - интенсивность первичного излучения в имп/мин;

J_2 - " - прошедшего через образец излучения в имп/мин.

Вышеописанные опыты проводили, а результаты их проверяли на искусственных смесях и природных образцах бокситов разных месторождений, имеющих различный минералогический состав, возраст и геологические условия залегания.

Анализировали как породу, так и отдельные фракции различного удельного веса.

В таблице приведено среднее отклонение в определениях по интервалам содержания.

Таблица

Интервал содерж. в %	Диаспор	Гиббсит	Бёмит	Каолинит	Корунд	Кварц
< 20,0	4,5	7,0	5,6	5,0	3,4	5,6
20 - 50	3,5	3,0	2,8	2,9	} 2,6	} 1,9
Больше 50	1,8	1,5	2,4	1,5		
Среднее	3,0	3,7	4,5	3,6	2,9	4,2

Из таблицы видно, что с уменьшением содержания увеличивается ошибка отдельных измерений, однако, для всех минералов и всех интервалов содержаний она остается вполне допустимой. Характерно, что величины погрешности очень близки для различных минералов в идентичных интервалах содержаний. Это указывает на то, что данная методика обладает вполне надежной воспроизводимостью для всех определяемых минералов.

Выводы

В результате проведенных экспериментальных работ и анализа более 200 проб природных бокситов различных месторождений СССР разработана и внедрена в производство в нашей лаборатории рентгеноструктурная методика количественного фазового анализа бокситов. По этой методике определяют следующие минералы бокситов: диаспор, бёмит, гиббсит (гидраргиллит), корунд, каолинит и кварц.

Из вышеизложенного видно, что чувствительность метода и воспроизводимость результатов анализа вполне достаточны.

Метод позволяет получать надежную количественную оценку основных минералов в бокситах.

Метод прост, и любая рентгеноструктурная лаборатория, имеющая дифрактометр, способна выполнять количественный фазовый анализ бокситов.

При массовом выполнении анализов, в особенности однотипных бокситов, метод может дать значительный экономический эффект по сравнению с другими количественными методами.

Литература

1. Бардоши Д. Литология и полезные ископаемые, № 5, 1968.
2. Ивойлов А.С., Денисова Л.Л. Рентгенография минерального сырья, № 2, Госгеолтехиздат, 1962.
3. Ивойлов А.С., Денисова Л.Л., Зав.лаб. № 5. Металлургия, 1968.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ ИЗ МИКРОНАВЕСОК^{х)}

(В И М С)

В числе методов исследования и определения минерального состава термографический анализ является одним из ведущих как в научно-исследовательских, так и производственных геологических организациях. Анализ быстро выполняем, обладает высокой чувствительностью, дает наглядные результаты и возможность определять состав тех видов минерального сырья, к которым другие методы оказываются неприменимыми, поэтому методика его непрерывно совершенствуется.

В последнее время разработана и внедрена в практику лабораторий методика скоростного термографического анализа. Исследования, направленные на ускорение анализа, показали, что оно тесно связано с величиной навески. Оказалось, что чем меньше навеска, тем большую скорость необходимо брать для анализа, что между скоростью нагревания и массой исследуемого минерала существует обратно пропорциональная зависимость, которая имеет линейный характер (1,2). Вместе с этим было выяснено, что для записи качественной термограммы необходимо сохранять оптимальное соответствие между массой минерального объекта и скоростью нагревания, изменение которого возможно только в узких пределах. Проведенные в ВИМСе исследования (3) позволили найти количественное выражение оптимального соотношения величины навески и скорости нагревания, которое отвечает формуле:

$$t = kw, \text{ где}$$

t - продолжительность записи при нагреве от комнатной температуры до 1000°, мин.;

w - навеска изучаемого минерала, мг;

k - константа.

^{х)} Материал представила Л.И.Рыбакова.

С достаточной для практики точностью установлено значение константы ($K = 0,3$). Правильный подбор скорости нагревания для заданной величины навески позволяет решить и другие очень важные для термографической практики вопросы. При этом хорошо выявляются реакции с малым тепловым эффектом, разделяются термические эффекты, близкие по температуре, и снижается перегрев.

Методика скоростного термографического анализа позволяет использовать для анализа навески весом не менее 50 мг.

Однако в последнее время в связи с необходимостью диагностики трудновыделяемых минералов, малораспространенных и редких минеральных видов уменьшение навески для термографического анализа снова стало актуальной задачей, поставленной перед методистами. На решение этой задачи были направлены исследования, проведенные в кристаллохимической лаборатории. В результате была разработана методика термографического анализа с использованием навесок меньше 50 мг. Основная особенность ее заключается в том, что микронавеску минерала концентрируют на спайе термпары, между двумя слоями свежепрокаленного глинозема, а термограмму записывают с оптимальной скоростью нагревания.

Описываемая ниже методика позволила использовать навеску 25–10 мг. Для записи термограмм применяли пирограф конструкции Ф.В.Сыромятникова и металлический блок, состоящий из 3-х деталей (рис. 1, 2, 3). В собранном виде две детали блока представляют собой цилиндр высотой 26 мм и диаметром 17 мм. Третья деталь блока (а) — крышка имеет толщину 3 мм. Верхняя часть блока (деталь в) является съёмной для удобного удаления исследуемого вещества после опыта. Диаметр отверстий в блоке для образца и эталона составляет 2,5–3 мм. Термопара-хромель алюмелевая диаметром 0,5 мм. Двухканальная изоляционная трубочка термпары закреплена у нижней торцевой поверхности схемной части блока и служит дном, на которое насыпают инертное вещество. Спаи термпары находятся выше нижней торцевой поверхности на 5–6 мм и расположены в центре цилиндрических отверстий. Инертное вещество (свежепрокаленный глинозем) насыпают несколько выше спаев термпары и плотно утрамбовывают стеклянной палочкой. Металлической иглой вскрывают спай термпары и в образовавшееся в глиноземе углубление насыпают исследуемый образец, а сверху инертное вещество, и также утрамбовывают.

Термограммы записывались с переменными скоростями нагрева. Хорошо воспроизводимые термограммы, на которых регистрировались малые термические эффекты, отчетливо разделялись близкие по температуре эффекты и снижался перегрев, получали со скоростью нагревания 66 о/мин. (эквивалентная продолжительность нагрева равна 15 мин), рис. 4, 4а, 4б. Для минералов, у которых отсутствуют низкотемпературные эффекты, применима скорость нагревания 125 о/мин (эквивалентная продолжительность нагревания 8 мин.).

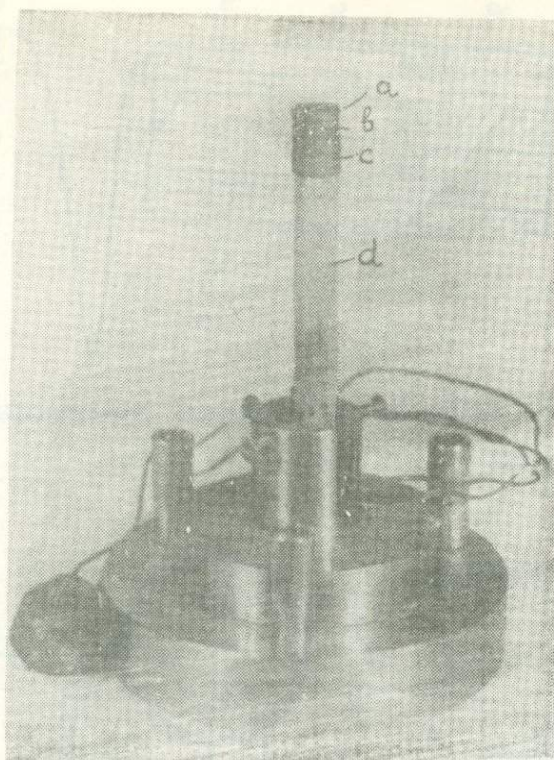


Рис.1. Блок в собранном виде

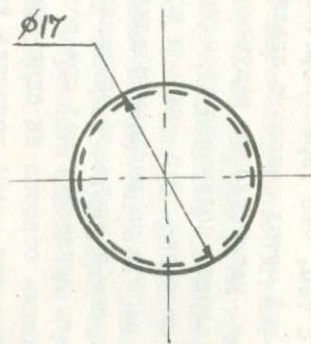
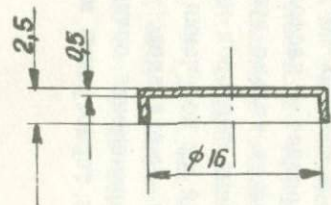
а) крышка блока; в) съемная часть блока; с) основание блока;
д) керамическая подставка

Для карбонатов при навеске 50 мг использовали скорость нагревания 66 о/мин. При уменьшении навески карбоната до 25 мг скорость нагревания увеличивали до 125 о/мин. При навеске меньше 25 мг наблюдается искажение термограмм карбонатных минералов (например, на термограмме сидерита пропадает эффект диссоциации).

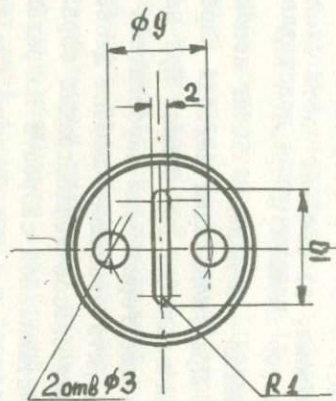
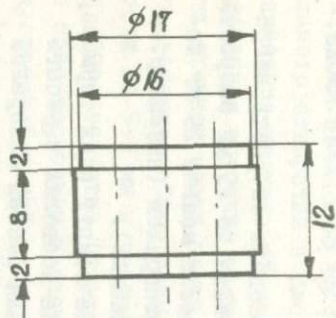
Предложенный способ концентрации образца вокруг спая термопары с применением оптимальной скорости нагревания позволил записать термограммы достаточно хорошего качества и для смесей минералов (рис.4а).

В связи с тем, что термографический анализ превратился в высокочувствительный метод фазового анализа, стандартизация техники эксперимента, т.е. установление разумных пределов, в которых могут варьировать условия получения термограмм, приобретает в настоящее время особое значение. Эти пределы можно установить только при систематической работе по выяснению влияния различных факторов на характер термограмм и изучению оптимальных условий их получения.

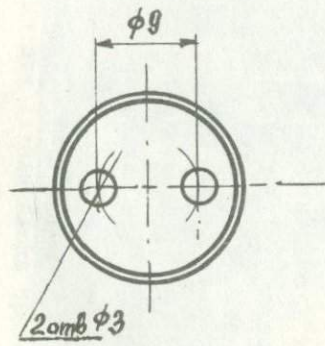
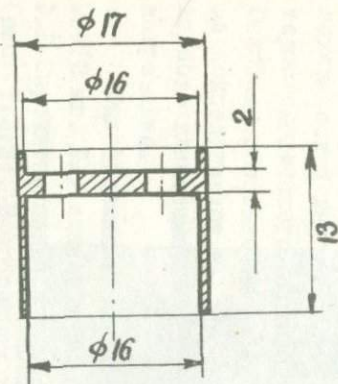
Наши опыты показали, что при использовании вышеуказанной техники концентрации образца на спаяе термопары и применении оптимальной скорости нагревания можно получить качественные термограммы минералов из микронавесок порядка 25-10 мг.



а



б



с

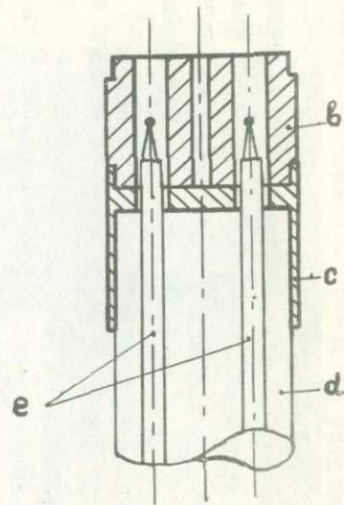
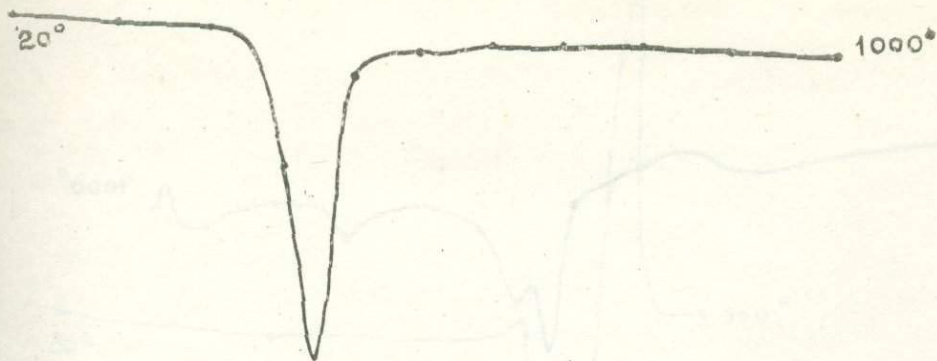


Рис.2. Детали блока.
а) крышка; б) съемная часть блока; в) основание блока.

Рис.3. Сборный чертёж блока.
в) съемная часть блока; с) основание блока; д) керамическая подставка; е) двухканальные керамические трубочки.



Гидратгиллит, навеска 10 мг, 66 о/мин.

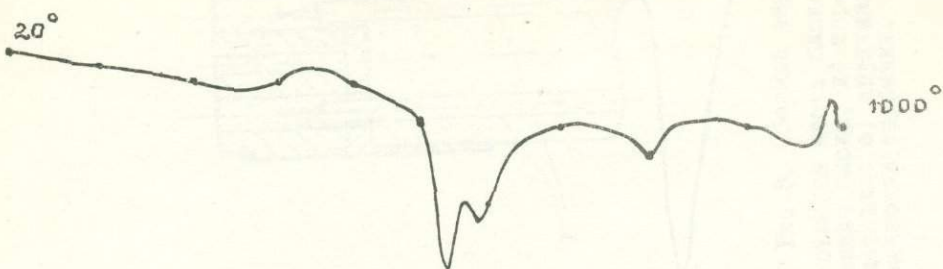


Бёмит-диаспоровый боксит, навеска 40 мг, 66 об/мин.

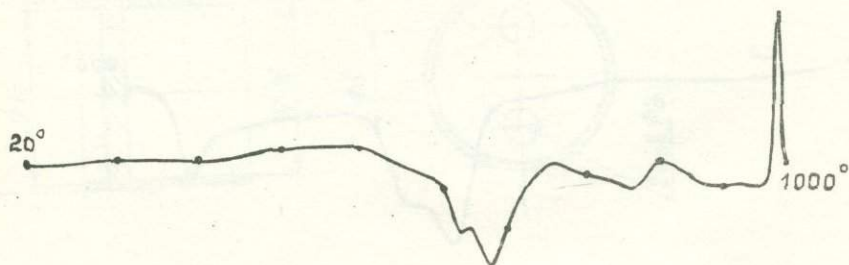


20% диаспора в каолините, навеска 10 мг, 66 о/мин.

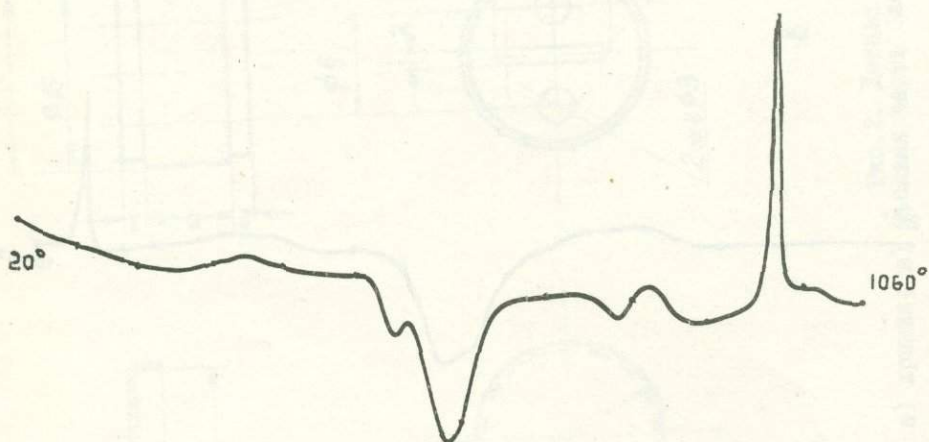
Рис. 4



1% каолинита в диаспоре, навеска 25 мг, 66 о/мин.

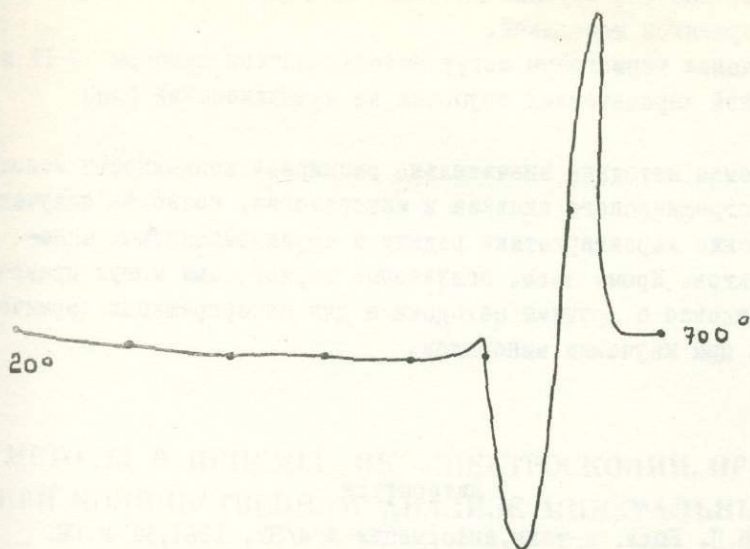


Смесь: 25% диаспора в каолините, навеска 10 мг, 66 о/мин.

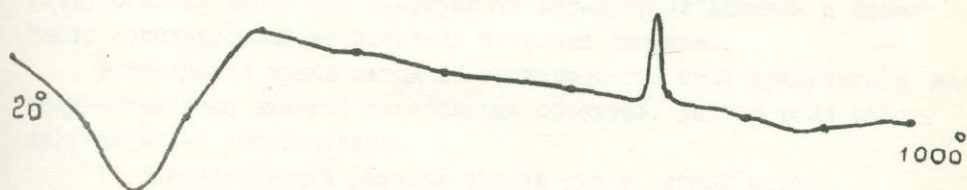


Смесь: 20% диаспора в каолините, навеска 50 мг, 66 о/мин.

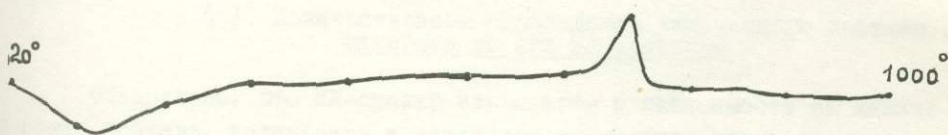
Рис. 4а



Сидерит, навеска 25 мг, 125 о/мин.



Эльсвортит, навеска 15 мг, 66 о/мин.



Гатчеттолит, навеска 15 мг, 66 о/мин.

Рис.46

Таким образом, навеска образца для анализа уменьшается в 5 раз по сравнению с принятой методикой.

Для получения термограмм могут использоваться приборы ТУ-1М и УТА-1 с заменой керамических трубочек на металлический блок (рис.1).

Предлагаемая методика значительно расширяет возможности использования термографического анализа в минералогии, позволяя получать термографические характеристики редких и трудновыделяемых минеральных объектов. Кроме того, полученные термограммы могут применяться в комплексе с другими методами и для интерпретации термических эффектов при изучении минералов.

Литература

1. Иванова В.П. Бюлл. н-техн. информации № 4/32, 1961, МГ и ОН.
2. Сыромятников Ф.В., Рыбакова Л.И. Труды II совещания по термографии, АН СССР, Казанский филиал, 1961.
3. Сыромятников Ф.В., Рыбакова Л.И. Сб. "Исследование природного и технического минералообразования", изд-во "Наука", 1966

МЕТОДЫ И ПРИЕМЫ ИК—СПЕКТРОСКОПИИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ^{х)}

(В И М С)

В настоящее время все более широкое применение при исследовании вещественного состава руд, горных пород и минералов начинает находить метод инфракрасной (ИК) спектроскопии. Обеспечивая диагностику фаз и фазового состава минеральных объектов, метод ИК-спектроскопии имеет ряд преимуществ перед традиционными и более часто используемыми на практике методами анализа.

В последнее время метод ИК-спектроскопии стал применяться для количественного анализа минеральных объектов. Такого рода работы ведутся в 2-х направлениях:

- 1) количественный фазовый анализ руд и горных пород,
- 2) количественный анализ химического состава минералов.

В основе обоих направлений лежат индивидуальные изменения ИК-спектра. Количественный фазовый анализ основан на зависимости интенсивности полос поглощения. Количественный химический анализ состава каждой фазы основан на зависимости положения полос поглощения от степени замещения тех или иных основных компонентов в структуре вещества изоморфными примесями.

§ I. Количественное определение химического состава минерала по его ИК-спектрам

Обнаружено, что ИК-спектр изменяется в зависимости от химического состава, количества и характера изоморфных примесей, входящих в испытуемый минеральный объект. Для определения его химического состава можно воспользоваться предварительно построенными графиками, отражающими изменение ИК-спектров минералов в зависимости от содержания в нем изоморфных примесей. Так, в литературе приводятся графики

^{х)} Материал представили: Л.С.Солнцева, Е.В.Лихонина, Б.П.Солнцев.

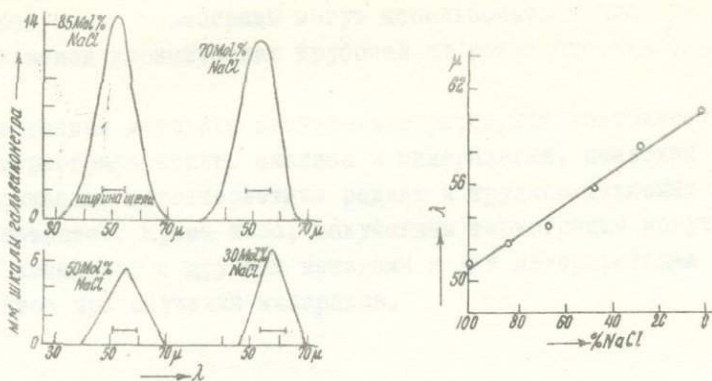


Рис. I. Метод определения химического состава смешанного кристалла $(Na, K)Cl$ по его ИК-спектру (по Шефру, 1935).

зависимости: 1) положения полосы поглощения в области 50-60 микрон от содержания калия в смешанном кристалле $(Na, K)Cl$ (7) (рис. I); 2) положения двух полос поглощения в области 600 и 700 cm^{-1} от содержания железа в людовгитах - вонсенитах (1); 3) положения и интенсивности полос поглощения в области 600-800 cm^{-1} от химического состава минералов изоморфного ряда ссайбелит-суссексита (4); 4) положения полос поглощения в области 400-1200 cm^{-1} от химического состава гранатов (2); 5) интенсивности полос в области 400-500 cm^{-1} от содержания марганца в вольфрамитах (5).

Обнаружено, что в пределах ошибок опыта для всех перечисленных минералов смещение их полос поглощения пропорционально содержанию изоморфно входящих примесей. Изменение содержания примеси на $\pm 1\%$ соответствует смещению полос спектра на $\pm 2 cm^{-1}$. По построенным графикам можно определить содержание изоморфно входящих в минерал элементов с ошибкой $\pm 1,5\%$ абсолютных.

Эта закономерность используется также для определения содержания изоморфных элементов (или структурных групп), если предварительно невозможно исследовать весь изоморфный ряд минералов для построения градуировочного графика.

Например, считаем, что нерастворимые битумы составляют изоморфный ряд, в котором ароматические кольца постепенно замещают группы CH_2 и CH_3 .

Тогда можно предположить, что смещение полос определенной группы (CH_2 или кольца) пропорционально ее содержанию в веществе.

Для групп CH_2 :

в озокерите 100% CH_2 и 0% ароматических колец

в графите ~ 0% CH_2 и 100% ароматических колец

Положение полосы поглощения озокерита - 1472 см^{-1}

Положение полосы поглощения графита - 1440 см^{-1} .

Тогда положение полосы поглощения в области 1450 см^{-1} любого битума определяет относительное количество групп CH_2 и ароматических колец, что можно определить из системы уравнений:

$$\begin{aligned} 1472 - (1472 - 1440) \text{Ar} &= \nu_1 \\ \text{CH}_2 + \text{Ar} &= 1 \end{aligned}$$

где ν_1 - положение полосы поглощения в области 1450 см^{-1} исследуемого битума.

Таблица I

Положение полосы 1450 см^{-1} и относительное содержание CH_2 и колец

Образец	Положение полосы 1450 см^{-1}	Содержание		Отношение содержания групп CH_2 к содержанию ароматических колец	
		CH_2	аромат. колец	по положению полосы	по элементарному анализу
Озокерит	1472 (инт)	100	0	1,66	1,63
41В	1460	63	37	1,66	1,63
25В	1460	63	37	1,66	1,64
33В	1455-1450	31-47	69-53	0,89	1,16
32В	1450	31	59	0,45	0,97-0,8
39В	1448-50	31	69	0,5-0,45	0,61
33АУ	1450	31	69	0,45	0,5
2РЗ	1445-1440	16	84	0,19	0,24-0,16
Графит	1440 (слаб.)	0	100	0	0

Зависимость положения полос в области 1450 и 1600 см^{-1} от содержания групп (табл. I) объясняется тем, что смещение максимума определяется характером соседней группы и связано с количеством таких групп. Так как такое определение не проводилось ранее ни одним из методов, то правильность полученных результатов проверялась путем пересчета данных на общее содержание углерода, кислорода и водорода и сравнения их с результатами химического анализа.

Пересчет проводился по формулам: (С, О, Н в весовых %)

$$C_{\text{алиф.}} = \frac{100}{1,18 + \frac{\text{Ar}}{\text{CH}_2} + \frac{\text{CO}}{\text{CH}_2}}$$

$$C = C_{\text{алиф.}} = \left(1 + \frac{\text{Ar}}{\text{CH}_2} + \frac{\text{CO}}{\text{CH}_2} \cdot 0,27 \right)$$

$$O = 0,71 \frac{\text{CO}}{\text{CH}_2} \cdot C_{\text{алиф.}} ; \quad H = 100 - C - O$$

§ 2. Методы количественного фазового анализа руд

по их ИК-спектрам основаны на зависимости интенсивности поглощения от концентрации поглощающего вещества или его компонента (закон Ламберта-Бера).

При анализе концентрации компонентов в большинстве случаев определяют интенсивность поглощения (E) в максимуме полосы поглощения (иногда площадь, ограниченную полосой поглощения и осью волновых чисел)

$$\text{т.к. } E = \lg \frac{J_0}{J} = k C d,$$

где J_0 и J - интенсивность падающего и прошедшего излучения,

k - коэффициент поглощения вещества,

C - концентрация,

d - толщина слоя вещества, то, следовательно,

для определения концентрации компонентов вещества необходимо знание E , k , d .

Методика определения E , k , d и, следовательно, C меняется в зависимости от агрегатного состояния исследуемого вещества и от способа приготовления препарата. Общее представление о количественном молекулярном анализе можно получить из книги Чулановского (6).

Для минералов или пород, препарат из порошка которых готовится в виде пленок, нанесенных на соляные пластинки, или прессованных таблеток исследуемого порошка с бромистым калием, должны быть разработаны особые приемы анализа. Это вызвано тем, что применение обычных способов анализа, разработанных для жидких препаратов, сильно увеличивает ошибки определения C из-за неточного знания толщины слоя образца (d), потерь излучения, связанных с рассеянием его на частицах препарата, и сложностью определения k .

Для определения E при приготовлении препарата в виде таблеток из бромистого калия и порошка, нанесенного на кристаллическую подложку, наиболее рационален метод базисной линии (3). В этом случае интенсивность поглощения компонента определяется уравнением:

$$(1) \quad E_b = \lg \frac{J_b}{J} = k_k C_k d$$

Если для выбранной волны излучение поглощается n компонентами, то

$$(2) \quad E_b = \lg \frac{J_b}{J} = \sum_{i=k}^{i=n} k_i C_i d$$

Это справедливо, если положение точки s (рис.2а) не зависит от концентрации какого-нибудь другого компонента, содержащегося в образце. В противном случае (рис.2б):

$$(3) \quad E_b = \lg \frac{J_{b+b}}{J} = \sum_{i=k}^{i=n} k_i C_i d$$

Если $b = kJ$, то для одно- или двухкомпонентной системы, удовлетворяющей условию $C_2 + C_3 = \text{const}$, можно построить градуировочный график.

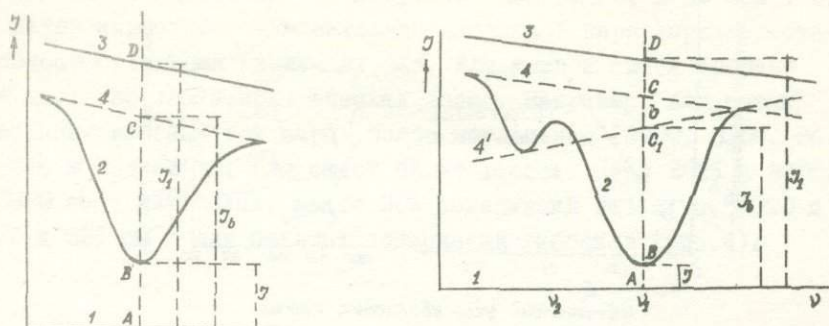


Рис. 2а, б. Метод базисной линии (3). 1 - нулевая линия; 2 - кривая поглощения, 3 - отсчет прибора без коветы; 4 - базисная линия.

Этот график -

$$(4) \lg \frac{J^b}{J} = f(C_2) \text{ не будет представлять прямую.}$$

Для нескольких компонентов градуировочный график (формула 5) можно строить только тогда, когда ν_1 и ν_2 принадлежит одному и тому же компоненту

$$(5) \lg \frac{J^b(\nu_2)}{J(\nu_2)} = [k_1(\nu_2) - k_1(\nu_3)]ca$$

Метод базисной линии может, следовательно, применяться для определения компонентов смеси, в которой существенно преобладает одна составляющая, например, при определении механических примесей.

Для определения E используют также интенсивность в максимуме полосы поглощения какого-либо компонента по отношению к общему фону на границе выбранной полосы поглощения (рис. 3). Для определения d используют два способа.

d - толщина слоя препарата приравнивается к весовому количеству порошка исследуемого вещества, приходящемуся на единицу площади подложки.

Для прессованных таблеток порошка с бромистым калием d устанавливается весовым количеством порошка на определенное весовое количество бромистого калия: например, d соответствует $\frac{p \text{ мг вещества}}{1 \text{ г квт}}$. Наибольшую трудность представляет определение абсолютного значения K , в связи со сложной зависимостью кажущегося поглощения от размеров и формы частиц порошка, показателя преломления окружающей частицы среды и др.

Для определения количественного фазового состава породы при порошковом способе приготовления препарата могут быть применены следующие способы.

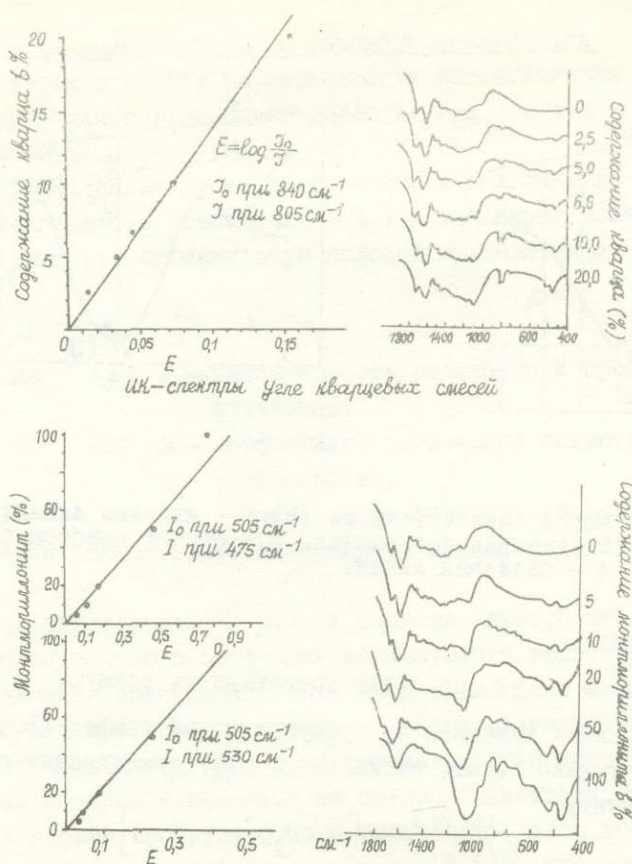


Рис.3. Определение содержания кварца и монтмориллонита в угле по ИК-спектру поглощения.

I способ. Оценка фазового состава породы по предварительно построенным графикам зависимости интенсивности характеристических полос поглощения этой фазы от концентрации ее в искусственно приготовленной смеси (I₀, II).

Примером такого определения могут служить графики для определения содержания кварца и монтмориллонита в углях (рис.3), построенные на основании приготовленных смесей. На графиках по оси у отложено содержание кварца или монтмориллонита в смеси, по оси X — отношение пропускания соответствующей полосы в ее минимуме к пропусканию препарата на границе этой полосы. Препарат — таблетка порошка смеси с бромистым калием.

Несколько иной тип графиков построен для смесей основных минералов бокситов (бёмит-каолинит, бёмит-шамозит, бёмит-гиббсит). Чтобы избежать существенных ошибок, вызванных изменением полос поглощения ОН минералов при прессовании таблеток, применяется препарат-эмульсия порошка в вазелиновом масле. Однако такой способ приготовления препарата вызывает значительные ошибки при определении d . Влияние этих ошибок по возможности учитывается тем, что сравниваются интен-

сивности пары характеристических полос различных фаз в одном препарате. Таким образом, по оси X на графике было отложено весовое процентное содержание одной из фаз искусственной смеси, а по оси Y отношение интенсивностей предварительно выбранной пары характеристических полос поглощения различных фаз. Для каждой смеси выбрано не менее двух пар характеристических полос. Например, для смеси бёмит-каолинит выбраны три пары полос поглощения (3700, 3300, 3620 и 3300, 346 и 364 см^{-1}). Для смеси бёмит-гипсит пары 3625 и 3300, 3540 и 3300 см^{-1} для малых, менее 20% содержаний гипсита, 1020 и 1070, 278 и 325 см^{-1} для больших содержаний гипсита (рис.4).

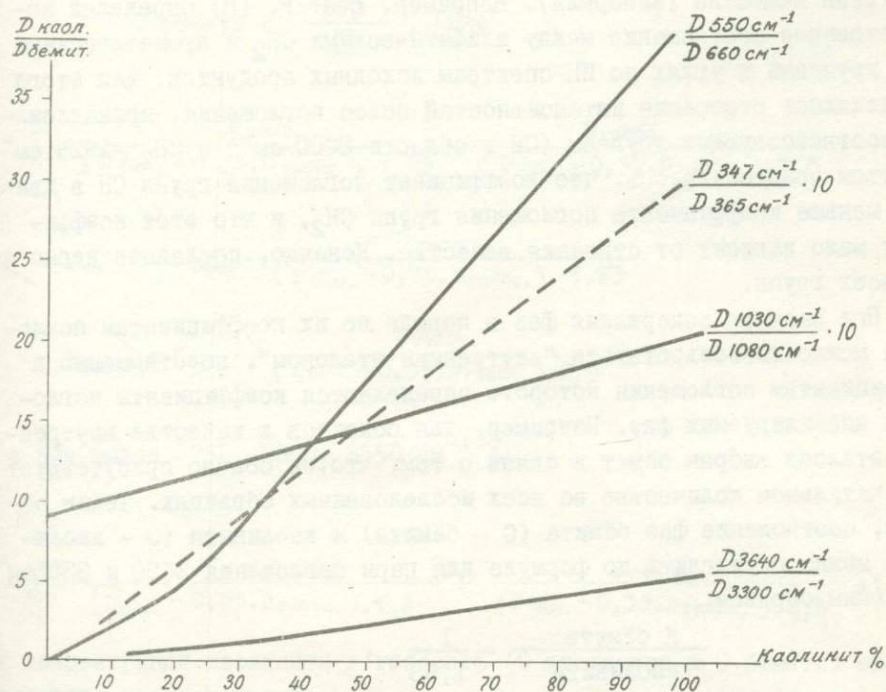


Рис.4. Градуировочный график для определения содержаний бёмита и каолинита в смеси бёмит-каолинит.

II способ. В том случае, если приготовление смеси из анализируемых фаз связано с какими-либо трудностями, можно воспользоваться методом внутреннего или внешнего эталона. Например, если фазовый состав многофазной исследуемой породы, состоящей в основном из сульфидов, сложен, а в ней необходимо определить содержание одного из минералов — примесей, например, кварца, то приготовление эталонных смесей в данном случае невозможно. Тогда можно применить способ внешнего эталона. В исследуемую породу добавляют известное количество эталонного вещества, например, кальцита. В полученном ИК-спектре смеси определяют относительные интенсивности полос поглощения квар-

ца и кальцита, затем по предварительно построенным графикам для смеси кварц-кальцит определяют относительное весовое содержание кварца в породе. При таком способе изучения породы необходимо убедиться, что присутствующие в ней минералы не имеют полос поглощения, перекрывающихся с выбранными для построения графиков полосами эталона или определяемого минерала. Аналогично, но уже в качестве "внутреннего эталона", может быть использован один из известных минералов исследуемой породы.

III способ. Помимо графического, может быть применен метод расчета содержания каждой фазы по коэффициенту ее поглощения в характеристической области поглощения (формула I, 2).

Этим же способом определяется содержание различных структурных групп вещества (минерала). Например, Бент Р. (8) определял количественное соотношение между алифатическими CH_2 и ароматическими CH - группами в углях по ИК-спектрам исходных продуктов. Для этого определялось отношение интенсивностей полос поглощения, принадлежащих соответствующим группам (CH в области 3000 см^{-1} и CH_2 - 2925 см^{-1}). При этом предполагалось, что коэффициент поглощения групп CH в два раза меньше коэффициента поглощения групп CH_2 , и что этот коэффициент мало зависит от строения вещества. Конечно, последнее верно не для всех групп.

При расчете содержания фаз в породе по их коэффициентам поглощения можно воспользоваться "внутренним эталоном", по отношению к коэффициентам поглощения которого определяются коэффициенты поглощения анализируемых фаз. Например, для бокситов в качестве внутреннего эталона выбран бёмит в связи с тем, что он обычно присутствует в значительном количестве во всех исследованных образцах. Таким образом, соотношение фаз бёмита (С - бёмита) и каолинита (С - каолинита) можно определить по формуле для пары поглощения 3620 и 3300 см^{-1} следующим образом:

$$\frac{K \text{ бёмита}}{K \text{ каолинита}} = \frac{I}{I,93},$$

где K - коэффициент поглощения бёмита или каолинита.

В двухкомпонентной системе бёмит-каолинит

$$C \text{ бёмита} = \frac{I,93 D \text{ бёмита}}{I,93 D \text{ бём.} + D \text{ каол.}}; \text{ а}$$

$$C \text{ каолинита} = 100\% - C \text{ бём.},$$

где

$$D \text{ бёмита} = \lg \frac{J_0}{J_1} \quad (\text{на } \nu = 3300 \text{ см}^{-1})$$

$$D \text{ каолинита} = \lg \frac{J_0}{J_1} \quad (\text{на } \nu = 3620 \text{ см}^{-1})$$

J_0 - энергия падающего излучения на $\nu = 3300 \text{ см}^{-1}$ (или 3620 см^{-1});

J_1 - энергия излучения прошедшего через образец на 3300 см^{-1} (или 3620 см^{-1});

С бёмита и С каолинита - концентрация фаз.

Соответственно, для пары характеристических полос 3700 и 3300 см^{-1}

$$C_{\text{бёмита}} = \lg \frac{J_{0 \text{ на}} = 3300 \text{ см}^{-1}}{J_{1 \text{ на}} = 3300 \text{ см}^{-1}} = \frac{D_{\text{бёмит}}}{2,7 \cdot D_{\text{каол.}}}$$

$$C_{\text{каолинита}} = 2,7 \lg \frac{J_{0 \text{ на}} = 3700 \text{ см}^{-1}}{J_{1 \text{ на}} = 3700 \text{ см}^{-1}}$$

В трехфазной системе каолинит-бёмит-гиббсит для соответствующих характеристических полос 3650, 3300, 3500 см^{-1} концентрация бёмита (с бёмита) определяется по формуле:

$$C_{\text{бёмита}} = \frac{100}{\Sigma}, \text{ где}$$

$$\Sigma = \frac{D_{\text{каол.}}}{(D_{\text{бём.}} - 0,35 \cdot D_{\text{гиббс.}}) \cdot 1,93} + \frac{D_{\text{гиббс.}}}{(D_{\text{бём.}} - 0,35 \cdot D_{\text{гиббс.}}) \cdot 2,5} + 1$$

$$C_{\text{каол.}} = C_{\text{бём.}} \cdot \frac{D_{\text{каол.}}}{(D_{\text{бём.}} - 0,35 \cdot D_{\text{гиббс.}}) \cdot 1,93}$$

$$C_{\text{гиббс.}} = C_{\text{бём.}} \cdot \frac{D_{\text{гиббс.}}}{(D_{\text{бём.}} - 0,35 \cdot D_{\text{гиббс.}}) \cdot 2,5}$$

а для полос 3750, 3300, 3550 см^{-1} ;

$$\Sigma = \frac{D_{\text{каол.}}}{(D_{\text{бём.}} - 0,35 \cdot D_{\text{гиббс.}}) \cdot 1,6} + \frac{D_{\text{гиббс.}}}{(D_{\text{бём.}} - 0,35 \cdot D_{\text{гиббс.}}) \cdot 1,5} + 1$$

и концентрации каолинита и гиббсита (С каолинита и С бёмита) определяются соответственно

$$C_{\text{каол.}} = C_{\text{бём.}} \cdot \frac{D_{\text{каол.}}}{(D_{\text{бём.}} - 0,35 \cdot D_{\text{гиббс.}}) \cdot 1,6}$$

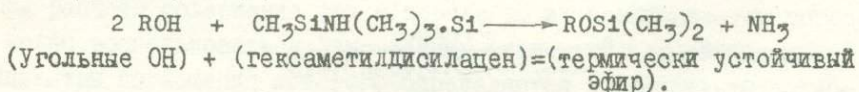
$$C_{\text{гиббс.}} = C_{\text{бём.}} \cdot \frac{D_{\text{гиббс.}}}{(D_{\text{бём.}} - 0,35 \cdot D_{\text{гиббс.}}) \cdot 1,5}$$

Концентрация каждой фазы, определяемая по различным характеристическим полосам поглощения для одного и того же образца, обычно отличается на ± 2 абсолютных процента (воспроизводимость результатов также ± 2 абсолютных процента).

Если разница в определении содержания фаз превышает допустимые пределы, то это служит признаком присутствия дополнительных фаз-минералов, ранее не обнаруженных в связи с нехарактеристичностью их полос поглощения в исследованной области.

При расширении диапазона исследования ИК-спектров или применении другого метода (например, термического и рентгенодифрактометрического) такие дополнительные фазы обычно обнаруживаются.

IV способ. Одним из наиболее сложных вариантов количественного определения фазы или структурной группы в веществе является тот случай, если невозможно выделение мономинеральной фракции или составление искусственных смесей, а коэффициент поглощения в исследуемом диапазоне также неизвестен. Например, необходимо оценить содержание карбоксильных или гидроксильных групп в угле или битуме. Известно, что коэффициент поглощения этих групп существенно изменяется в зависимости от строения этих веществ. Химический анализ может дать лишь валовый состав углерода, водорода, кислорода и, следовательно, построение графиков зависимости интенсивностей полос поглощения от содержания групп невозможно. В этом случае можно применить метод химического замещения группы, количество которой необходимо определить, на другую, заранее известную, количество которой можно оценить по ИК-спектрам полученного вещества методами, описанными выше. Например, количество гидроксильных групп в угле определялось по спектроскопическому количественному определению эфирных групп термически стабильного эфира, полученного действием на уголь гексаметилдисилацена (9).



Аналогичным способом неизвестную анализируемую фазу можно нагреванием или охлаждением перевести в вещество, для определения содержания которого по ИК-спектрам могут быть составлены эталонные смеси, или коэффициент поглощения которого в ИК-области предварительно определен.

Таким образом, из перечисленного выше следует, что способы количественного определения фазового состава пород, химического состава или содержания структурных групп минерала по ИК-спектрам весьма разнообразны и могут варьировать в зависимости от поставленной задачи.

Литература

1. Александров С.М., Ахманова М.В., Карякин А.В. Исследование с помощью ИК-спектров боратных минералов серии людвигитавонсенита. "Геохимия", № 9, 1965.
2. Валуева А.А. Зависимость ИК-спектров поглощения гранатов от их химического состава. Сб-к "Рентгенография минерального сырья", вып. 7, 1970.
3. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. Изд. "Мир", М., 1964.

4. Ковалева Л.Т., Некрасов И.Я., Архипенко Д.К. Изучение минералов ряда ссайбелит-суссексит методами инфракрасной спектроскопии и рентгенографии. "Труды комиссии по спектроскопии". Материалы совещания по спектроскопии, т.3, М., 1965.
5. Ликоняна Е.В. Изучение кристаллохимических особенностей минералов группы ферберит-гюбнерит по ИК-спектрам поглощения в области 4000-60 см⁻¹. "Труды УИ конференции молодых исследователей ВИМСа", М., 1969.
6. Чулановский В.М. Введение в молекулярный спектральный анализ. Изд-во техн.теор.лит. Л.М., 1950.
7. Шефер К., Матосси Ф. Инфракрасные спектры. ОНТИ. Гл.ред. общей техн.лит. 1935.
8. Bent R., Brown I.K. "Infrared Spektra of Macerals". Fuel v.XL N.1, 1961.
9. Friedman S.F., Kaufman M.L., Steiner W.A., Wender I. "Infrared Study of Coal". Fuel v.XL, N.1. Jan. 1961.
10. Moenke H., Moenke - Blankenburg L. Quantitative ultrarotspectral-photometrische Bestimmung des Dolomit - und Kalkspat-gehaltes Karbonatischer Sedimentgesteine. Ienear Jahrbuch. T.2, Iena, 1960.
11. Ram A., Bishui B.M., Dhar R.N. Estimation of guarts in clay by infrared method. Central Glass and Ceramic Research Institute Bulletin, v.10, N 2, 1963.

ПРЯМОЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ С КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ В ПРОДУКТАХ ТЕХНОЛО- ГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ^{х)}

(ВИМС)

Анализ продуктов технологической переработки бериллиевых концентратов на содержание в них примеси алюминия является сложной аналитической задачей ввиду близости химических свойств обоих элементов. До недавнего времени не было простых и достаточно надежных методов определения алюминия в материалах с высоким содержанием бериллия: в практике работы использовались полуколичественные спектральные или химико-спектральные методы. Из химических ограниченное применение нашла лишь пропись, основанная на многократной экстракции оксихинолината алюминия с последующим определением его в виде того же соединения методом колориметрического титрования. Способ длителен, трудоемок и непригоден для проведения серийных анализов. С целью создания рационального комплекса экспрессных методов анализа минерального сырья одной из исследовательских групп ВИМСа была поручена разработка более современного метода. Состав объектов, подлежащих анализу, представлен в табл. I. На основании литературных данных, для решения поставленной задачи нами были выбраны два реагента на алюминий — алюминон и

^{х)} Материал представили: Н.А. Степанова, Т.А. Буткина, В.С. Воскресенская.

Таблица I

Состав продуктов технологической переработки бериллиевых концентратов

Элемент	Объект	$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	NaBeF_3	Технологические растворы		$\text{Be}(\text{OH})_2$
				$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	NaBeF_3	
Содержание алюминия (мкг)		100-500	100-500	100-1000	10-100	10-500
Содержание бериллия (мг)		7,4	10	15	20	21
Навеска или объем		0,1г	0,1г	1 мл	5 мл	0,1 г
Другие компоненты		F ^I - n.10 - n .100мг; Na или NH ₄ -n-n.10 мг SiO ₂ - n - n.10 мг; Fe, Ti, Ni, SO ₄ ^{II} - 0, n - n мг				SiO ₂ - 0, n - n мг, F, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Na, NH ₄ , Ti, SO ₄ ^{II} 0,00n - 0, n мг

Соотношение Al:Be в различных объектах от 1:7 до 1:2100.

ксиленоловый оранжевый. Сравнительное изучение обоих реагентов заставило отдать предпочтение ксиленоловому оранжевому. В процессе исследования было установлено, что, вопреки литературным данным (5) бериллий, в отличие от алюминия, не реагирует с ним.

Реакция алюминия с ксиленоловым оранжевым

Алюминий образует с ксиленоловым оранжевым в интервале рН 2,5-5 комплексное соединение состава 1:1 (6), интенсивность окраски которого в зависимости от содержания алюминия меняется от бледно-оранжевой до ярко-красной (1,5,6,7). Интенсивность окраски достигает максимума при рН 3,5. Этому значению необходимо придерживаться, так как на кривой зависимости оптической плотности от рН практически нет площадки (см. рис. 1). Соблюдение величины 3,5 достигается введением буфера, рН которого контролируется.

Определяемый минимум 5 мкг алюминия в 50 мл (3), максимум поглощения комплекса отвечает длине волны 550-555 нм (1,5,6,7), однако чаще измерения производят в изобестической точке при 535-536 нм (5,6). Молярный коэффициент погашения равен 16900 (6). Реакция подчиняется закону Бугера-Беера в интервале содержаний алюминия 10-100 мкг в 50 мл.

Быстрое полное развитие окраски достигается лишь при нагревании растворов в кипящей воде в течение 2-3 мин. При остывании их до комнатной температуры интенсивность окраски падает тем более заметно, чем выше ионная сила анализируемого раствора (5,6).

Недопустимо принудительное охлаждение растворов, так как в этом случае реакция не доходит до конца, а задерживается на какой-то промежуточной стадии, что приводит к невоспроизводимо завышенным результатам. Величина оптической плотности до некоторой степени зависит от температуры в помещении лаборатории. Поэтому в летнее время, особенно при определении содержания алюминия порядка сотых долей процента, необходима более частая проверка графика или построение его заново, например при колебаниях температуры от 20 до 30-33°C.

Одним из основных мешающих элементов, встречающихся в бериллиевых технологических продуктах, является фтор-ион. Его присутствие даже в количестве десятков микрограммов мешает развитию окраски. Фторид, введенный в раствор комплекса алюминия с ксиленоловым оранжевым, мгновенно разрушает его (1,6). Сульфаты заметно снижают оптическую плотность. Поэтому они подлежат предварительному удалению из анализируемых материалов.

Из остальных элементов - примесей, встречающихся в продуктах технологической переработки бериллиевых концентратов в условиях определения алюминия с ксиленоловым оранжевым реагируют: железо,

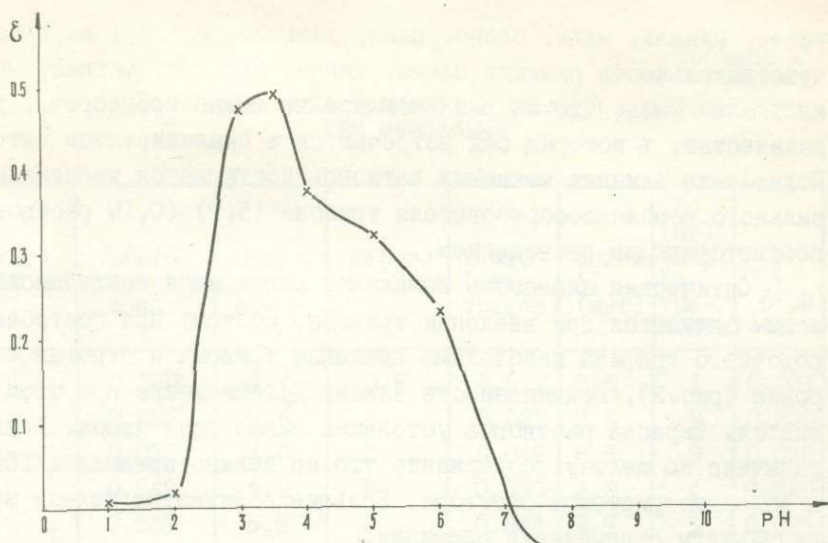


Рис. I. Зависимость оптической плотности от величины pH раствора.

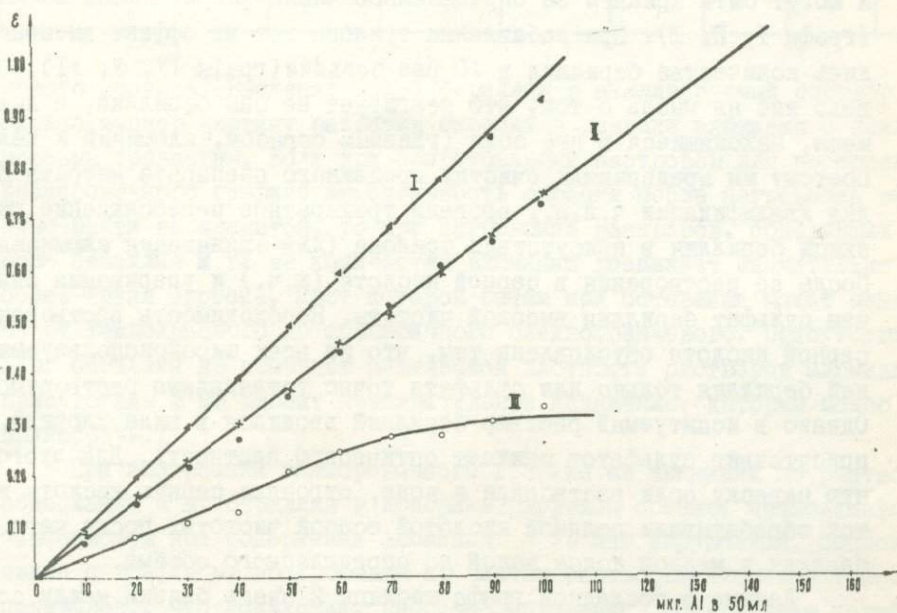


Рис. 2. Калибровочные графики для определения алюминия с ксиленоловым оранжевым

I - без введения трилона; II - введено 0,5 мл 0,1М раствора трилона; III - введено 1,5 мл 0,1М раствора трилона } объем 50 мл

титан, никель, медь, олово, цинк, кальций, магний, марганец. Но чувствительность реакции олова, цинка, кальция, магния, марганца настолько мала, что их влиянием вполне можно пренебречь, учитывая количества, в которых они встречаются в анализируемом материале. Подавление влияния мешающих катионов достигается введением универсального комплексообразователя трилона (5,7) (0,1М раствор) и соответствующим разведением.

Оптическая плотность комплекса алюминия с ксиленоловым оранжевым снижается при введении трилона, поэтому при построении калибровочного графика необходимо введение трилона и строгая его дозировка (рис.2). Подчиненность закону Бугера-Бееера при этом не нарушается. Окраска растворов устойчива около двух часов. Реакция ограничена по железу: содержание его не должно превышать 100 мкг в колориметрируемом растворе. Большие количества железа занижают результаты определения алюминия.

Поведение бериллия в условиях определения алюминия

Наглядное представление о реакции бериллия с ксиленоловым оранжевым дает таблица 2. Различные количества соли бериллия, вводимые в колориметрируемый раствор, вызывают совершенно отчетливый эффект и могут быть приняты за определенное число микрограммов алюминия (графы I, II, III). При добавлении трилона тот же эффект вызывают лишь количества бериллия в 10 раз большие (графы IV, V, VI). Это наводило нас на мысль о том, что реагирует не сам бериллий, а лишь примеси, находящиеся в его соли (главным образом, алюминий и железо). Поэтому мы предприняли очистку продажного препарата нитрата бериллия квалификации ч.д.а., проведя трехкратное переосаждение гидроксида бериллия в присутствии трилона (для связывания алюминия). После ее растворения в серной кислоте (х.ч.) и упаривания был получен сульфат бериллия высокой чистоты. Необходимость растворения в серной кислоте обусловлена тем, что из всех широкоиспользуемых солей бериллия только для сульфата точно установлена растворимость. Однако в испытуемый раствор бериллий вводился в виде хлорида, т.к. присутствие сульфатов снижает оптическую плотность. Для этого точную навеску соли растворяли в воде, отгоняли серную кислоту и остаток обрабатывали соляной кислотой особой чистоты, после чего разбавляли в мерной колбе водой до определенного объема.

Данные в последней графе таблицы 2 очень близки между собой и не зависят от содержания бериллия в растворе. Заражение алюминием на уровне реактивного глухого. Следовательно, в условиях определения алюминия бериллий не реагирует с ксиленоловым оранжевым. Результаты В.Н.Тихонова (5) явно ошибочные, по всей вероятности объясняются тем, что он работал с неочищенной солью бериллия и окраску, создаваемую заражениями принял за собственную окраску элемента. Возможно этому способствовало и не принятое во внимание влияние со-

Таблица 2

Поведение соли бериллия в реакции с ксиленоловым оранжевым

Be(мкг) в 50 мл	$\epsilon, \ell=10$ без три- лона	Экв. Al (мкг)	Be(мг) в 50 мл	$\epsilon, \ell=10$ (введ. трилон)	Эквив. Al (мкг)	Be (мг) очищ. (с три- лоном)	ϵ $\ell=30$	Эквив. Al (мкг)
100	0,020	2,4	0,5	0,022	2,5	1	0,031	1,8
200	0,021	2,5	1	0,027	3,5	2	0,020	1,2
300	0,032	4,0	2	0,042	5,5	3	0,020	1,2
400	0,040	5,2	3	0,030	4,0	4	0,020	1,2
500	0,045	5,6	4	0,042	5,5	5	0,025	1,4
600	0,050	7,0	5	0,052	7,0	6	0,027	1,6
700	0,060	7,5	6	0,052	7,0	7	0,022	1,4
800	0,066	9,5	7	0,056	7,5	8	0,030	1,8
900	0,072	10,0	8	0,058	7,5	9	0,025	1,4
1000	0,089	12,4	9	0,068	9,5	10	0,032	2,0
-	-	-	10	0,079	10,5	-	-	-

левого состава. Введение солей бериллия в анализируемый раствор сильно меняет картину развития окраски в реакции алюминия с ксиленоловым оранжевым. Если при приготовлении растворов для построения калибровочного графика интенсивность окраски после нагревания видимо почти не меняется, то при нагревании растворов, содержащих соли бериллия и те же количества алюминия возникает значительно более яркая окраска, цвет которой затем при остывании может меняться от темнокрасного до специфичного бледнооранжевого. Присутствие 1 мг бериллия не изменяет оптической плотности растворов алюминия, присутствие 2 мг вносит незначительное искажение, которым можно пренебречь.

При построении калибровочного графика на алюминий по растворам, содержащим 4 мг бериллия в колориметрируемом объеме, прямолинейная зависимость при содержании алюминия > 70 мкг нарушается. Сопоставление с графиком, построенным по чистым растворам алюминия (рис. 3) показывает, что искажение, вносимое повышенным содержанием солей бериллия, может завязать результаты более, чем на 20%. Завышение неравномерно на разных участках графика. Поэтому для получения правильных результатов лучше пользоваться, если позволяют количества определяемого алюминия, малой навеской (0,1 г) и соответствующим разведением. В тех случаях, когда алюминия $< 0,01\%$, необходимо строить график по серии растворов, в которые введено количество чистой соли бериллия, близкое к его содержанию в анализируемом материале.

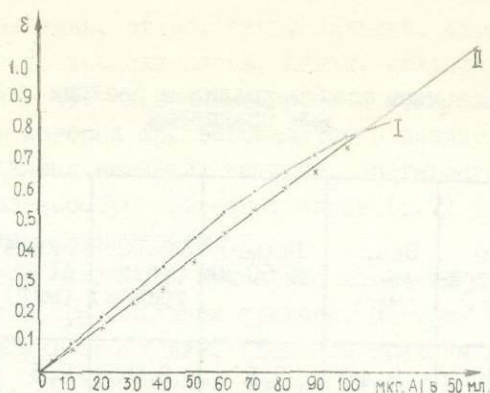


Рис. 3. Сопоставление калибровочного графика для определения алюминия с ксиленодовым оранжевым в присутствии 4,0 мг бериллия (I) с графиком, построенным на чистых растворах (II).

Для оценки точности по ошибке воспроизводимости, коэффициенту вариации и оценки систематических расхождений (2) было проведено многократное определение алюминия в присутствии 10 мг бериллия.

Таблица 3

Результаты оценки точности определения 5 мкг и 10 мкг алюминия в присутствии 10 мг очищенного бериллия

Al (мкг)	Число измер.	\bar{X}	S _{воспр.}	\sqrt{v}	$\bar{X} \pm \epsilon$	S _Σ	t _{эксп.}	t _{теор.}
5	12	4,6	0,83	18	4,6±0,5	0,87	1,8	2,2
10	10	10,5	0,85	8	10,5±0,6	1	1,7	2,26

В обоих случаях $t_{\text{эксп.}} < t_{\text{теор.}}$ т.е. систематических расхождений нет.

Определение 5 мкг алюминия на фоне 10 мг бериллия отвечает соотношению Al:Be (1:2000), что почти точно соответствует самому жесткому заданию табл. I.

Проведенное исследование позволило предложить нижеследующий вариант метода определения алюминия в бериллиевом материале.

I. Стандартные растворы алюминия

А. 1г. металлического алюминия (х.ч.) растворяют в 160 мл соляной кислоты 1:1, переносят в мерную колбу ёмкостью 1 л и доводят до метки водой. В 1 мл содержится 1 мг алюминия.

Б. 10 мл раствора А помещают в мерную колбу ёмкостью 100 мл. и доводят до метки водой 1н HCl. В 1 мл раствора содержится 100 мкг алюминия.

В. 10 мл раствора Б помещают в мерную колбу ёмкостью 100 мл, до- и доводят до метки водой 1н HCl. 1 мл содержит 10 мкг алюминия.

Некоторые реагенты

2. Буферная смесь с pH - 3,5

200 мл 2 н ацетата натрия и 185 мл 2н соляной кислоты разбавляют до 2 л в мерной колбе водой. Проверяют pH по универсальной индикаторной бумаге и корректируют в случае необходимости добавлением по каплям соляной кислоты 1:1 или конц. аммиака.

3. Ксиленоловый оранжевый - 10^{-2} М; 0,67 г реагента растворяют в 100 мл воды с добавлением 1 капли конц. соляной кислоты. Раствор концентрации 10^{-3} М готовят разведением в 10 раз предыдущего.

4. Вода: в операциях, связанных с сожжением органических веществ нельзя пользоваться ионообменной водой, необходимо применение кубовой или бидестиллата.

5. Силикагель для присадок, свободный от алюминия

При отгонке фтор-иона из несиликатных материалов требуется введение порошка кварца (4). Все образцы кварца и продажной кремнекислоты, проверенные нами, содержали значительные количества алюминия. Алюминием заражен также силикагель, полученный заводским или лабораторным путем, однако в этом случае вследствие зернистой структуры препарата освобождение от алюминия вполне возможно.

Мы использовали следующий способ приготовления, очистки и проверки силикагеля.

300-500 г растворимого стекла (натрий кремневокислый-технический) помещают в фарфоровый стакан емкостью 1-2 л и заливают его 300-500 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19). Тщательно размешивают толстой стеклянной палочкой и оставляют стоять для набухания в течение 1-2 часов. Затем кислоту сливают. Операцию повторяют два-три раза, после чего всю массу при перемешивании промывают несколько раз водой.

Приготовленный таким образом силикагель протирают через медное или стальное сито (не алюминиевое) с величиной отверстия 0,5мм. Затем для удаления железа его заливают разбавленной соляной кислотой (1:5) и оставляют на ночь. Кислоту сливают и продолжают промывание новыми порциями до полного отмывания железа (реакция с роданидом) и титана (реакция с H_2O_2). Алюминий гораздо прочнее удерживается силикагелем, чем железо и титан, поэтому проводят дополнительную очистку от алюминия. Для этого силикагель отмывают от кислоты и заливают 0,1 М раствором трилона Б, создавая pH 5 введением по каплям соляной кислоты или аммиака. Перемешивают время от времени стеклянной палочкой и проверяют pH по универсальной индикаторной бумаге, корректируя его в случае сдвига. Меняют порцию раствора трилона и повторяют обработку. Промывают сначала водой с pH 5, а затем водой без контроля pH. Для проверки содержания алюминия порцию силикагеля 1-2 г заливают 8^x мл соляной кислоты 1:1 и, промывая водой, декантируют раствор в мерную колбочку емкостью 50 мл, доводят до метки и в аликвотной 10 мл определяют алюминий по реакции с ксиленоловым оранжевым (см. колориметрирование), сравнивая окраску с соответствующим реактивным глумом. Препарат пригоден для работы лишь при полном отсутствии в нем алюминия.

Ход анализа

Способы подготовки к определению

а) Гидроокись бериллия - Навеску 0,1 г растворяют (можно при слабом нагревании) в 8^{х)} мл соляной кислоты 1:1 в стакане ёмкостью 50 мл, переносят в мерную колбу той же ёмкости и доводят до метки водой. Если имеются отдельные нерастворившиеся частички (силикатная часть), раствор фильтруют в сухую колбу или стакан. Для колориметрирования отбирают аликвотную и переносят ее в мерную колбу ёмкостью 50 мл. При величине аликвотных меньше 10 мл объем доводят до 10 мл 1 н соляной кислотой.

б) Гидроокись бериллия обработанная органическими экстрагентами xx)

Навеску 0,1 г растворяют при кипячении в 10 мл концентрированной соляной кислоты. Появление темного бурого окрашивания свидетельствует о наличии органических примесей. Раствор упаривают досуха, добавляют 0,5 мл серной (1:1), 1 мл перегнанной азотной и 5-10 капель хлорной кислот. Нагревают до дымления, накрыв стакан стеклом, выдерживают 20-30 мин., и сняв стекло, удаляют полностью (досуха) серную и хлорную кислоты. Остаток растворяют в 8 мл соляной кислоты 1:1. Если при растворении снова появилось грязно-бурое окрашивание, раствор упаривают и повторяют обработку окислительной смесью, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят до метки водой и далее поступают как в пункте а). По ходу анализа ведут 3 глухих опыта.

в) Фторбериллаты натрия и аммония

Навеску 0,1 г помещают в платиновую чашку, добавляют 20-50 мг силикагеля 2-3 мл хлорной кислоты, 10 мл воды и проводят отгонку фтор-иона на плитке, нагревая до появления паров кислоты, охлаждая и обмывая чашку новой порцией воды. Обработку повторяют 3-5 раз, затем полностью удаляют хлорную кислоту, отгонку заканчивают, усиливая нагрев. Чтобы убедиться в полном отсутствии кислоты, можно на несколько минут удалить асбест с плитки. Остаток растворяют в 8 мл соляной кислоты 1:1, добавляют около 20 мл воды и, слегка подогревая, добиваются полного растворения солей (на дне чашки остается лишь избыток силикагеля). Отфильтровывают в мерную колбу емкостью 50 мл и по охлаждении доводят до метки, перемешивают и отбирают в мерную колбочку емкостью 50 мл аликвотную от 1 до 10 мл. При аликвотных 1-9 мл объем доводят до 10 мл 1 н соляной кислотой. По ходу анализа ведут три глухих опыта. В ходе подготовки можно также проводить удаление аммонийных солей как в пункте Г 2.

г) Фторидные технологические растворы

1. Растворы фторбериллата натрия

Точно измеренный объем раствора (2-5 мл) помещают в платино-

^{х)} При добавлении точного объема кислоты здесь и далее по ходу анализа пользоваться бюреткой или градуированной пипеткой.

^{xx)} Например, ЭИР-2

вую чашку, добавляют 100–200 мг силикагеля 5–10 мл хлорной кислоты, 20–30 мл воды и проводят отгонку фтор-иона. Если после первого доведения до паров кислоты силикагель полностью растворился, добавляют новую порцию, чтобы всегда был избыток. Обработку водой повторяют 5–7 раз, затем полностью удаляют хлорную кислоту, заканчивая отгонку ее на плитке, не покрытой асбестом. Остаток солей растворяют в 8 мл соляной кислоты 1:1 с добавлением воды при слабом нагревании, раствор отфильтровывают от силикагеля в мерную колбу емкостью 50 мл, промывая фильтр несколько раз водой. По охлаждению доводят до метки водой и перемешивают раствор. Отбирают аликвотную 1–10 мл. При аликвотной 1–9 мл объем доводят до 10 мл 1н соляной кислотой. По ходу анализа ведут 3 глухих опыта.

2. Растворы фторбериллата аммония обрабатывают также как растворы фторбериллата натрия, вплоть до удаления хлорной кислоты. Далее, держа платиновую чашку щипцами, осторожно проводят ее дно несколько раз над пламенем паяльной горелки для удаления аммонийных солей. После этого растворяют остаток солей в 8 мл соляной кислоты 1:1 и поступают как указано выше.

д) Сульфатные технологические растворы

При содержании алюминия 1 г/л и более точно отмеренный объем раствора (2–5 мл) переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой, добавляют 16 мл соляной кислоты 1:1, доводят до метки, тщательно перемешивают и отбирают в колбочку емкостью 50 мл аликвотную 5–10 мл, выравнивая объем до 10 мл 1 н соляной кислотой.

Определение следует считать ориентировочным в виду большого разведения и присутствия сульфатов. При меньших содержаниях алюминия точно отмеренный объем раствора (5–10 мл) упаривают досуха и отгоняют полностью серную кислоту. Остаток сухих солей растворяют в 8 мл соляной кислоты 1:1 и берут аликвотную как указано выше.

Фотоколориметрическое определение

В серии анализируемых растворов (10-мл однонормальных по соляной кислоте), помещенных в мерные колбочки емкостью 50 мл (см. выше), устанавливают pH. Для этого добавляют 5–6 капель насыщенного водного раствора α -динитрофенола, а затем 20% раствор едкого натра до появления желтого окрашивания. Окраску устраняют добавлением по каплям соляной кислоты (1:1), далее корректируют pH, добавляя 2% раствор едкого натра до появления желтого окрашивания и соляной кислоты 1:9 до обесцвечивания, давая три капли последней в избыток. Вводят 5 мл 10^{-3} М раствора ксиленолового оранжевого и 20 мл ацетатного буферного раствора с pH = 3,5, перемешивают. Колбы помещают в стаканы с кипящей водой на 3 минуты (контроль по песочным часам или секундомеру), дают охладиться до комнатной температуры (ни в коем случае не применять принудительного охлаждения!), вводят 0,5 мл 0,1 М раствора трилона Б, перемешивают и оставляют стоять ровно на 1 час при

комнатной температуре для связывания элементов - примесей. Через час доводят объем до метки тем же ацетатным буферным раствором, перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре или спектрофотометре в области 536 - 555 нм по отношению к реактивному глухому. Содержание алюминия определяют по графику, построенному в пределах от 10 до 100 мкг алюминия в 50 мл раствора ($l = 10$ мм) или от 5 до 40 мкг в том же объеме ($l = 30$ мм).

Для построения графика в мерные колбы емкостью 50 мл вводят 0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 мл раствора, с содержанием 10 мкг алюминия в 1 мл, однонормального по соляной кислоте. Это соответствует содержанию алюминия 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мкг. Везде выравнивают объем до 10 мл введением 1 н соляной кислоты, проводят установление pH по α -динитрофенолу, как указано выше, вводят 5 мл 10^{-3} М раствора ксиленолового оранжевого и 20 мл ацетатного буфера, опускают колбы на три минуты в стаканы с кипящей водой, дают охладиться до комнатной температуры, добавляют 0,5 мл 0,1 М раствора трилона и через час, доводят до метки буферной смесью, колориметрируют по отношению к реактивному глухому.

Зависимость оптической плотности от концентрации выражается прямой линией.

При содержании бериллия свыше 3 мг в колориметрируемом объеме вводят соль бериллия в таком же количестве при построении шкалы и работают по специальному калибровочному графику.

Таблица 4 содержит данные статистической обработки результатов определения алюминия в твердых бериллиевых продуктах.

Приведенный цифровой материал свидетельствует о том, что при содержаниях алюминия 0,01 - 2,3% коэффициент вариации колеблется в пределах 20-3%. Однако на низких концентрациях ошибка искусственно завышена, т.к. таблица допусков кончается на интервале 0,1-0,199, допуск для которого условно экстраполирован на более низкие содержания.

Таблица 4

Сводная таблица статистической обработки результатов определения алюминия в бериллиевом материале

Название объекта	Число определений	\bar{X} %	Своспр.	$\sqrt{\quad}$	$\bar{X} \pm \varepsilon$ %
Фторбериллат натрия	18	0,012	0,002	17	0,012 \pm 0,001
Гидроокись 137-П	13	0,017	0,003	18	0,017 \pm 0,002
Фторбериллат натрия	12	0,024	0,002	8	0,024 \pm 0,002
Фторбериллат аммония	12	0,030	0,003	10	0,030 \pm 0,002
Гидроокись 86-П	19	0,043	0,006	14	0,043 \pm 0,003
Гидроокись (п)	39	0,043	0,008	19	0,043 \pm 0,003
Гидроокись № 1	12	0,046	0,004	8,7	0,046 \pm 0,002
Гидроокись 86-1	12	0,055	0,005	9	0,055 \pm 0,003
Гидроокись № 2	16	2,30	0,065	2,8	2,3 \pm 0,03

\bar{X} - среднее из всех определений; S - средняя квадратичная ошибка (ошибка воспроизводимости), $\sqrt{\quad}$ - коэф. вариации; ε - доверительный интервал с надежностью 0,95; $\bar{X} \pm \varepsilon$ размах варьирования определяемой величины (2).

Литература

1. Артемьева В.Я. Заводск.лабор. XXXIII, 4, 426-427 (1967)
2. Доерфель К, Статистика в аналитической химии, "Мир", 1969.
3. "Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях МГ СССР", НСАМ ВИМС, 1968.
4. "Методы химического анализа минерального сырья", "Недра", М, 1965.
5. Тихонов В.Н. Журн. аналитич.химии, XX, 9, 941-946 (1965)
6. Dvořák G., Nývltová E. "Mikrochim acta", N6, 1082-1093(1966).
7. Pritchard D.T. "Analyst", 92, N1091, 103-106 (1967).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕКИСЛОТЫ В БЕРИЛЛИЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ^{х)}

(ВИМС)

Предметом настоящего исследования являются гидроксиды бериллия и фторбериллаты натрия и аммония состава: Me_2BeF_4 .

В известных из литературы рекомендациях кремнекислота в бериллиевых материалах определяется фотометрическим методом по окраске кремнемолибденового гетерополикомплеса после кислотного разложения материала и активизации кремнекислоты обработкой плавиковой кислотой при нагревании (2-6).

Нами испытан другой, более простой вариант определения кремнекислоты в бериллиевых материалах (1).

Навеску 0,1-0,2 г сплавляют в платиновом тигле с 1,5 г смеси соды и буры (2:1) при 900-950°C в течение 20 мин. Тигель переносят в полиэтиленовый стакан, заливают 50-80 мл горячей воды^{xx)} и сплав выщелачивают при перемешивании полиэтиленовой палочкой или с помощью магнитной мешалки. После полного выщелачивания сплава прибавляют 50 мл соляной кислоты (1:3), немедленно переводят в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют до метки **водой** и перемешивают. Отбирают 10 мл раствора в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до 70-80 мл, добавляют 5 мл 5% водного раствора молибденовокислого аммония и перемешивают. Через 20 мин. вводят 5 мл раствора восстановителя и комплексообразователя (раствор 1% по аскорбиновой кислоте и 5% по лимонной кислоте), разбавляют до метки водой, перемешивают и не раньше чем через 40 мин. измеряют оптическую плотность раствора на фотокolorиметре ФЭКН-57 со светофильтром № 7 ($\lambda = 610 \text{ нм}$) в кювете с $l = 30$ или 50 мм относительно нулевого раствора.

По ходу анализа ведут глухой опыт и в полученные результаты вводят поправку.

В случае определения кремнекислоты во фторбериллатах, фтор в

х) Материал представила М.А. Воронкова.

xx) Определение кремнекислоты проводят на дистиллированной (не-катионированной) воде.

условиях анализа связывается во фтороборный комплекс. Замечено, что раствор, содержащий этот комплекс, интенсивно выщелачивает кремнекислоту при стоянии в стеклянной посуде. Во избежание ошибок раствор сразу после переведения в мерную колбу емкостью 250 мл и перемешивания переводят в полиэтиленовый сосуд. При отборе аликвоты ее тотчас разбавляют до 80 мл водой^{х)} и последующую подготовку проводят по возможности без промедления. Выявленная окраска восстановленного кремнемолибденового комплекса устойчива в течение длительного времени (более 10 часов).

Правильность полученных результатов проверена методом добавок (табл. I).

Таблица I

Результаты определения кремнекислоты в гидроокиси бериллия

Навеска г	Содержание SiO_2 в на- веске, мкг ($\bar{x}_{\text{ср}}$)	Введено SiO_2 мкг	Всего SiO_2 в навеске, мкг	Найдено SiO_2 мкг	Ошибка	
					мкг	% отн.
0,1000	980	1000	1980	1850	- 130	-6,5
0,1000	980	1000	1980	1990	+ 10	+0,5
0,1000	1830	1000	2830	2200	- 130	-5,5
"	1830	"	2830	2900	- 30	-1,8
"	780	"	1780	1800	+ 20	+1,1
"	780	"	1780	1900	+ 120	+6,7

Воспроизводимость результатов определения кремнекислоты во фторбериллатах приведена в табл. 2

Таблица 2

Воспроизводимость результатов определения кремнекислоты во фторбериллатах

Число определений n	Средне- арифметическое \bar{x} , %	σ	V %
10	0,11	0,07	6,6
10	0,21	0,09	4,2
10	0,05	0,004	8,0

Метод позволяет определять 0,1- 5,0% SiO_2 в бериллиевых материалах.

х) Менее кислые растворы при стоянии в стеклянной посуде выщелачивают кремнекислоту значительно слабее.

Литература

1. Гельман Е.М. Доклад на Московском семинаре по аналитической химии. ГЕОХИ, 1970.
2. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. ИЛ, М., 1963.
3. Уайт Д. и Берк Дж. Бериллий. ИЛ. М., 1960.
4. *Bowell E. miss. K.E. Heathfield. Harwell, Berkshire, 1959, The determination of silicon beryllium compounds.*
5. *Carlson A.B., Banks C.V. Anal. Chem., 24, 472 (1952).*
6. *Codell M., Clemency C., Norwitz G. Anal. Chem., 25, 1432 (1953).*

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ПО СИНЕМУ КОМПЛЕКСУ К ПРИРОДНЫМ ВОДАМ СЛОЖНОГО СОСТАВА (ЖЕЛЕЗИСТЫМ, СЕРОВОДОРОДНЫМ, ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫМ, ОКРАШЕННЫМ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ И ДР.)^{х)}

(Центральная лаборатория Таджикского ГУ)

Общепринятая для анализа природных вод методика определения кремневой кислоты по желтому кремнемолибденовому комплексу совершенно неприемлема для железистых вод. Мешающее действие железа (II) заключается в появлении после добавления молибдата зеленой или синей окраски (в зависимости от содержания железа), поэтому мы сочли целесообразным применить фотоколориметрический метод определения кремнекислоты по синему комплексу. Этим методом предполагалось также значительно упростить определение кремневой кислоты в большей части окрашенных вод. За основу была принята пропись, взятая из сборника И.В. Богдановой и др. (4, 5), которой в течение многих лет пользуются в нашей лаборатории для определения малых содержания SiO_2 в горных породах.

На основании экспериментальных данных были выбраны условия приготовления и хранения стандартного раствора (щелочного) из чистой двуокиси кремния и проверена его устойчивость во времени. Установлено, что рабочий раствор должен иметь низкую концентрацию

SiO_2 (0,02 мг/мл) и готовиться непосредственным сплавлением навески двуокиси кремния (20 мг/л) с последующим растворением плава в большом объеме горячей воды^{хх)}. Длительность выщелачивания в стек-

х) Материал представила Ф.А. Рудяк.

хх) При использовании рабочих растворов такой же концентрации, но приготовленных разбавлением более концентрированных растворов (с содержанием 0,1–0,5 мг/л SiO_2), оптическая плотность стандартных эталонов шкалы закономерно снижается. По-видимому, при увеличении концентрации кремневой кислоты в растворе последняя частично переходит в неракционноспособную форму.

ляном стакане (при слабом нагревании) – 10 минут. При хранении в полиэтиленовой посуде раствор устойчив в течение 1–1,5 мес. даже в жаркое время.

Устойчивость синего кремнемолибденового комплекса проверялась в течение четырех часов при комнатной температуре 21–32°. Окраска эталонов не изменилась. Повышение кислотности раствора при образовании комплекса в пределах от 0,1 (4) до 0,2н, а также добавление в колориметрируемый раствор удвоенного количества смеси аскорбиновой и лимонной кислоты (по сравнению с рекомендуемым в прописи) не влияет на интенсивность окраски. При введении в испытуемый раствор более 5 мл 5%-ного раствора молибдата аммония добавляемого (по прописи) количества лимонной кислоты недостаточно для связывания избытка молибдата: оптическая плотность растворов значительно повышается вследствие восстановления несвязанного молибдата до молибденовой сини.

Установлены интервалы определяемых содержаний кремнекислоты в принятых условиях анализа (от 0 до 2 мг SiO_2 в 100 мл раствора) и практическая чувствительность метода (для высокоминерализованных вод – 0,5 мг/л SiO_2 из 100 мл воды, для маломинерализованных – 0,1 мг/л SiO_2 из 50 мл воды). Максимальное содержание кремнекислоты, определяемое без разбавления пробы, – 100 мг/л SiO_2 (130 мг/л H_2SiO_3). При исследуемом объеме пробы не более 10 мл даже очень большое количество хлоридов (> 100 –150 мг/л) и железа (> 1000 мг/л) практически не влияет на определение (табл. 1, 2, 3, 4).

Таблица 1

Влияние различных добавок Fe (II) на оптическую плотность чистых растворов кремневой кислоты

Содержание SiO_2 в 100 мл раствора, мг	Оптическая плотность (ФЭК-Н-57)			
	без Fe^{2+}	при содержании в колориметрируемом растворе Fe^{2+} , мг		
		2	5	10
	К ю в е т а л = 30 мм			
0	0,001	0,003	0,005	0,004
0,01	0,075	0,071	0,070	0,072
0,03	0,185	0,180	0,180	0,189
0,07	0,380	0,388	0,384	0,390
0,10	0,522	0,528	0,530	0,520
	К ю в е т а л = 10 мм			
0,20	0,348	0,350	0,340	0,350
0,40	0,650	0,640	0,640	0,650

Таблица 2

Результаты определения кремневой кислоты в природных водах с добавками Fe (II) и SiO₂ (в виде стандартных растворов)

№ пробы	Исследуемый объем, мл	Установленное в исследуемой воде содержание, мг/л				Введено в испытуемую пробу мг/л		Найдено H ₂ SiO ₃		
		H ₂ SiO ₃	Fe ²⁺	H ₂ S	μ	Fe ²⁺	H ₂ SiO ₃	мг/л	(% от взятого к-ва (отн.))	
1	10	31,2	нет	113	3456	1000	26	57,2	100,0	
2	10	29,5	нет	82	13050	500	13	42,25	99,6	
3	10	9,8	40	нет	191767	-	52	62,0	100,4	
4	10	12,6	100	нет	264828	-	65	77,1	99,2	
5	очень много органич. веществ	5	90,9	нет	нет	-	800	52	141,4	97,1

Таблица 3

Влияние различных добавок NaCl на оптическую плотность чистых растворов кремневой кислоты

Содержание SiO ₂ в 100 мл раствора, мг	Оптическая плотность (ФЭК-М, куб. л-30 мм)				
	без добавки NaCl	в присутствии добавок NaCl, соответствующих мг Cl в колориметрируемом растворе			
		100	200	500	1000
0,00	0,001	0,001	0,003	0,003	0,004
0,02	0,090	-	-	0,088	0,088
0,06	0,230	-	-	0,230	0,226
0,10	0,358	-	-	0,350	0,342
0,20	0,680	-	-	0,685	0,665

Для определения кремневой кислоты в сероводородных водах (исследовали воды с содержанием H₂S от десятков до 800 мг/л) пробы предварительно кипятят с надсернистым аммонием в присутствии серной кислоты. Потеря реакционноспособной кремнекислоты при этой операции не наблюдалась.

Таблица 4

Результаты определения H_2SiO_3 в высокоминерализованных природных водах из различных объемов исследуемой пробы.

№ № проб	Содержание Cl^- в исследуемой воде, мг/л	Содержание H_2SiO_3 в исследуемой воде мг/л		
		2 мл	5 мл	10 мл
3а	114800	2,98	2,60	2,73
15	159700	24,00	23,00	22,60
19	135900	9,10	10,00	9,00
24	136000	8,58	9,30	9,00
28	164300	11,10	12,20	12,00
32	136200	13,00	13,50	11,70
34	165400	11,20	11,40	10,90

В водах, окрашенных органическими веществами (кроме очень темных, мутных вод), определение H_2SiO_3 по синему комплексу возможно без их предварительного обесцвечивания (табл.5).

Таблица 5

Сравнительные результаты определения H_2SiO_3 в окрашенных водах после предварительного обесцвечивания и без него.

№ № проб	цвет воды	Исследуемый объем пробы, мл	Найдено H_2SiO_3 , мг/л	
			после предварит. обесцвечивания	без обесцвечивания
6	Ярко-желтый	10	3,03	3,9
7	Ярко-желтый	10	4,40	4,4
8	Оранжевый	10	11,06	11,2
9	Желтый	10	5,30	5,0
10	Темно-оранжевый	10	50,00	50,2
11	Ярко-желтый	10	21,80	20,8
56	Темно-коричневый (вода мутная)	10	35,6;	-
4а	Коричневый (вода мутная)	10	32,5; 33,0	-

Для упрощения анализа при определении H_2SiO_3 в купоросных водах, содержащих фосфаты, экспериментально выведено значение средней расчетной поправки на P_2O_5 . По нашим данным, в принятых условиях определения кремневой кислоты 1 мг P_2O_5 соответствует в среднем 0,35 мг SiO_2 (табл.6).

Нахождение средней поправки на P_2O_5 .

Содержание P/P_2O_5 в 100 мл раствора, мг	Количество SiO_2 , соответствующее заданно- му количеству P/P_2O_5 (по графикам, рис. I), мг	Количество SiO_2 , соответствующее 1 мг P_2O_5 (по расчету) мг
0,02/0,046	0,012	0,26
0,04/0,092	0,030	0,32
0,06/0,140	0,046	0,33
0,08/0,180	0,065	0,36
0,10/0,230	0,082	0,36
0,20/0,460	0,175	0,38
0,40/0,916	0,360	0,39
0,60/1,370	0,535	0,39
0,80/1,830	0,705	0,38

Фотометрическое определение кремневой кислоты по синему комплексу в природных водах имеет следующие преимущества по сравнению с визуальным колориметрическим методом (по желтому комплексу):

1. Относительно высокая чувствительность определения при использовании малого объема воды (2-10 мл).
2. Значительно бóльшая устойчивость синего комплекса во времени и меньшая зависимость от температуры.
3. Более широкий диапазон определяемых содержаний H_2SiO_3 без разбавления пробы.
4. Применимость метода к природным водам сложного состава.

Метод внедрен в производство и дает хорошую воспроизводимость результатов при анализе разнообразных по составу вод в том числе железистых, высокоминерализованных, сероводородных, окрашенных органическими веществами. Относительная ошибка определения значительно ниже допустимой (табл.7).

Ход анализа.

2-10 мл исследуемой воды^{х)} помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют дистиллированной воды, не содержащей кремнекислоты, до объема 50 мл, приливают 5 мл 5%-ного раствора молибдата в 5%-ной серной кислоте, перемешивают и выдерживают для образования желтого кремнемолибденового комплекса. Время выстаивания в летний период 15-20 мин., в зимний - 30 мин. Затем добавляют 5 мл смеси аскорбиновой и лимонной кислот, перемешивают, выдерживают 20-30 мин. (зимой 30 мин.) для образования синего комплекса, доводят до метки водой и после перемешивания измеряют оптическую плотность окрашенных растворов на ФЭК-М с красным светофильтром или на ФЭК-Н-57 со светофильт-

х) При анализе маломинерализованных вод исследуемый объем пробы можно увеличить до 50 мл.

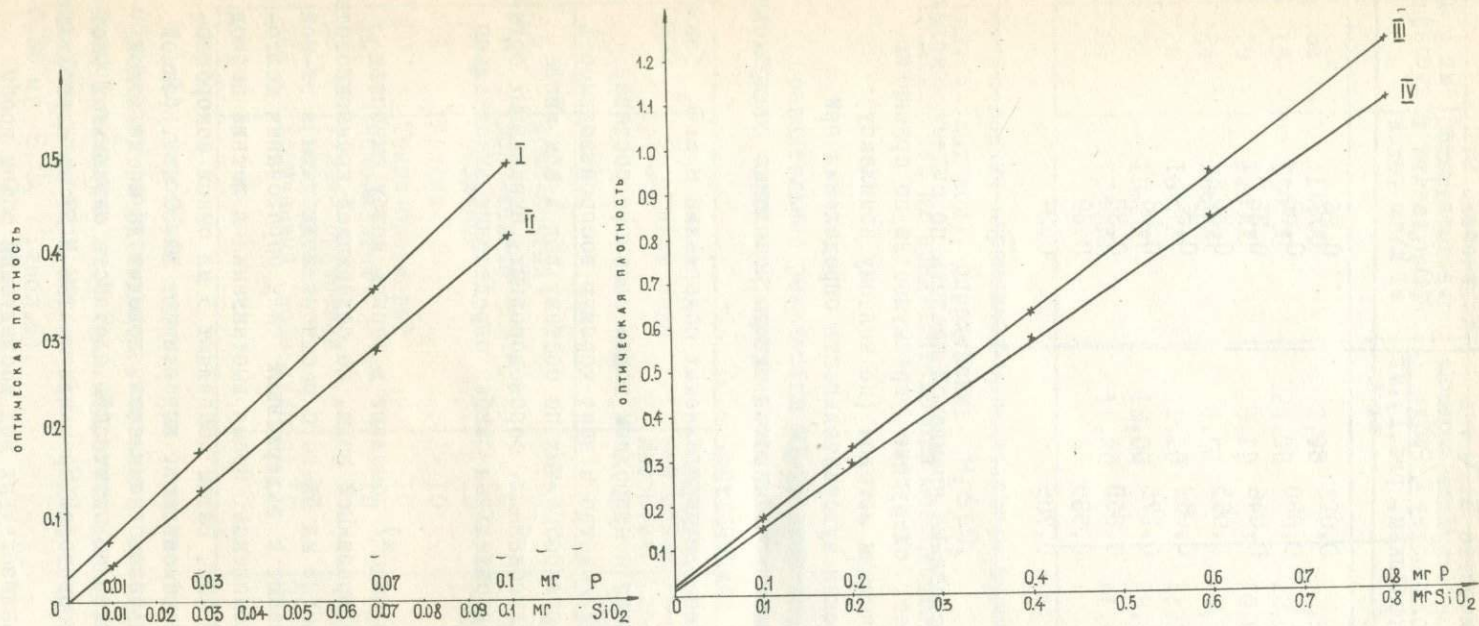


Рис. I

I и II - калибровочные графики для содержания SiO_2 и P 0-0,1 мг в 100 мл раствора (кюв. 30 мм)

III и IV - калибровочные графики для содержаний SiO_2 (III) и P (IV) 0,1-0,8 мг в 100 мл раствора (кюв. 10 мм).

Таблица 7

Воспроизводимость результатов параллельных определений H_2SiO_3 по синему комплексу в природных водах различного состава.

№ проб	Характеристика исследуемой воды	Найденное содержание H_2SiO_3 мг/л	Относит. ошиб. опред.		Допустимые расхождения	
			%	мг/л	%	мг/л
I2	Маломинерал. Fe-нет, H_2S - нет	5,0; 5,7	13,0	0,7	37,0	2,0
I3	"-"	7,0; 7,2	2,8	0,2	28,0	2,0
29	Сероводород. (H_2S =80 мг/л) с большим содержан. орг.в-в	8,0; 7,8	2,5	0,2	15,0	2,0
I	Сероводор. (H_2S =113мг/л)	30,7; 31,7	3,2	-	15,0	-
I4	"-" (H_2S =542мг/л)	30,7; 30,7	0,0	-	15,0	-
I5	"-" (H_2S =500мг/л)	35,9; 35,9	0,0	-	15,0	-
2	"-" (H_2S =83 мг/л)	29,6; 29,6	0,0	-	15,0	-
I6	"-" (H_2S =800мг/л)	31,5; 32,2	2,8	-	15,0	-
3	Высокоминерализ. (M=191767) Fe = 140 мг/л)	9,75; 9,9	1,5	0,15	20,0	2,0
4	"-" (M=264823); Fe=100 мг/л)	12,6; 12,7	0,8	0,10	16,0	2,0
3a	Сильно железистая (Fe >1000 мг/л)	14,95; 14,95	0,0	0,0	15,0	-
НПУ	Железистая (Fe =300 мг/л) с большим содержанием орг.в-в	8,05; 7,9	2,0	0,16	25,0	2,0
I7	Железистая	40,3; 40,3	0,0	0,0	15,0	-
5	Нефтяная	90,9; 90,0	1,0	0,9	15,0	-
78	"-"	39,5; 40,9	3,4	1,4	15,0	-

ром № 8 в кювете 30 мм. Раствором сравнения служит нулевая проба шкалы. Количество SiO_2 (мг) в колориметрируемом растворе находят по калибровочному графику. Для построения калибровочного графика в мерные колбы емкостью 100 мл вводят: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 мл стандартного раствора SiO_2 (0,02 мг/мл), доводят до 50 мл водой, затем добавляют те же реактивы и в том же количестве, что и в пробы, и колориметрируют в указанных выше условиях.

Примечания. I. Сероводородные, а также очень темные, мутные воды кипятят с надсернистым аммонием в сернокислой среде, пока раствор не станет прозрачным и бесцветным. По мере упаривания доливают дистиллированную воду до объема 25-30 мл. Коагулированный осадок отфильтровывают.

2. В купоросных водах в отдельной пробе определяют фосфор и вносят в расчет SiO_2 поправку, для чего из найденного по графику количества SiO_2 (мг) вычитают 0,35 мг SiO_2 на каждый миллиграмм содержания P_2O_5 в анализируемом количестве воды.

3. Реактивы, применяемые для сплавления двуокиси кремния при приготовлении стандартного раствора (смесь соды и буры), обычно загрязнены кремневой кислотой, поэтому оптическая плотность стандартных эталонов шкалы несколько завышена. Чтобы найти истинную оптическую плотность стандартных эталонов следует внести поправку на SiO_2 реактивов. Поправку устанавливают периодически, для каждого вновь приготовленного стандартного раствора SiO_2 (не чаще одного раза в месяц).

Реактивы. 1. Стандартный раствор SiO_2 (0,02 мг SiO_2 в 1 мл).

Навеску 0,02 г свежепрокаленной и охлажденной в эксикаторе двуокиси кремния сплавляют в платиновом тигле с 1 г смеси соды и буры (1:1) при постепенном повышении температуры до получения прозрачного однородного сплава. Тигель с охлажденным сплавом помещают в стакан с горячей водой (~ 800 мл) и быстро выщелачивают при слабом нагревании (не дольше 10 минут). Раствор сейчас же охлаждают, количественно переводят в мерную колбу емкостью 1 л, перемешивают и сразу же переливают в сухую полиэтиленовую посуду с плотно привинчивающейся крышкой. В течение 1-1,5 мес. раствор устойчив.

2. Аммоний молибденовокислый, 5%-ный раствор в 5%-ной серной кислоте: 50 г реактива растворяют на холоду в 800 мл воды и вливают при помешивании палочкой 200 мл 25%-ного раствора серной кислоты. Раствор фильтруют через плотный фильтр. Хранят в холодильнике (не дольше 5-6 дней) или применяют свежеприготовленный.

3. Смесь 5%-ного раствора лимонной и 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты (1:1). Для приготовления 100 мл раствора 2,5 г лимонной и 0,5 г аскорбиновой кислот растворяют в 100 мл воды. Готовят в день употребления.

Выводы

1. Для определения кремневой кислоты в природных водах применен фотоколориметрический метод, основанный на образовании желтого кремнемолибденового комплекса и последующем его восстановлении до синего продукта аскорбиновой кислотой.

2. Установлено, что очень большое количество хлоридов (> 100 - 150 мг/л) и железа (> 1000 мг/л) не влияет на результаты определения H_2SiO_3 в принятых условиях анализа.

3. Показана возможность определения кремневой кислоты в окрашенных водах без предварительного их обесцвечивания.

4. Метод проверен на водах сложного состава (железистых, сероводородных, высокоминерализованных, окрашенных органическими веществами и др.) и внедрен производство. Относительная ошибка определения значительно ниже допустимой.

Литература

1. Анализ минерального сырья Госхимиздат, 1956.
2. Бабко А.К., Шамовская С.С. Зав. лаб., № 12, 1952.
3. Бабко А.К., Евтушенко М.М. Зав. лаб., № 4, 1957.
4. Богданова И.В., Нещадимова Н.М., Массилсон Д.К. Фотометрические и другие экспрессные методы анализа цементных материалов для контроля производства. ЦИНИС АС, АССР, 1961.
5. Панова Е.В. Отчет. Освоение и внедрение фотометрического метода определения кремневой кислоты в известняках. Центральная лаборатория Таджикского ГУ, 1962г.
6. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод, Недра, 1963.
7. Тихонов В.Н., Чернышева А.Н. ЖАХ, XX, 4, 487, 1965.
8. Фогельсон Е.И. Зав. лаб., № 2, 1956.
9. Цап М.Л. Зав. лаб., № 3, 1955.



Редакторы: Л.С.Каминская
Н.А.Абрамкина

Технич.редактор Л.Д.Шалина
Корректор Л.З.Пасвольская

Сдано в печать 30.XII.70г. Подписано к печати 12.X.71г.
Л-44166 Заказ № 104 Тираж 550 : Объем 5,0 уч.-изд.л.
Цена 35 коп.

Ротапринт ОЭП ВИМСа

Цена 35 коп.

5798