

Определение  
кремния  
и алюминия  
в минеральном  
сырье

ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
КРЕМНИЯ  
И АЛЮМИНИЯ  
В МИНЕРАЛЬНОМ  
СЫРЬЕ

Под редакцией Г. В. ОСТРОУМОВА



МОСКВА «НЕДРА» 1982

4050



**Определение** кремния и алюминия в минеральном сырье/  
В. А. Хализова, И. А. Столярова, В. Г. Хитров, И. В. Сорокин.  
Под ред. Г. В. Остроумова. М., Недра, 1982. 278 с.

Рассмотрен анализ минерального сырья на кремнезем и алюминий. Для каждого из них приведены форма нахождения в природе, объекты анализа, строение атома, физические и химические свойства, аналитическая характеристика. Описаны современные методы их определения в различных геологических объектах и дана сравнительная оценка методов. Особое внимание уделено анализу силикатов и бокситов; приведена схема их многокомпонентного анализа на основе комплексонометрии и фотометрии.

Для геологов, минералогов и других специалистов, занимающихся изучением состава минерального сырья, а также для научно-технического персонала аналитических лабораторий геологической службы.

Табл. 37, ил. 15, список лит.—95 назв.

Авторы: *В. А. Хализова, И. А. Столярова, В. Г. Хитров, И. В. Сорокин*

Рецензент — д-р хим. наук *Б. Я. Каплан* (Гиредмет)

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Настоящая книга представляет собой методическое руководство по определению кремния и алюминия в минеральном сырье и анализу таких природных объектов, как силикаты и бокситы, где эти элементы являются главными. В книгу наряду с методиками, утвержденными Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) при Всесоюзном научно-исследовательском институте (ВИМС) для применения в лабораториях производственных и научно-исследовательских организаций геологической службы СССР, включены также другие методики, широко проверенные на практике и, по мнению авторов, заслуживающие внимания.

При характеристике аналитических методик особое внимание уделено тем их параметрам и особенностям, которые позволяют выбрать наиболее оптимальную методику для решения поставленной задачи.

В публикуемых материалах учтен опыт многолетней работы ведущих аналитиков-методистов лабораторий геологической службы Е. М. Гельман, Т. В. Гуркиной, И. Б. Петропавловской, Е. П. Стрельниковой, Т. А. Ухиной и др.

Общие вопросы отбора и подготовки проб для анализа, метрологии и контроля качества аналитических работ, а также научные основы методов установления элементного и фазового состава минерального сырья подробно освещены в работе «Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов», вышедшей в 1979 г.

## 1. КРЕМНИЙ

Кремний — Si — порядковый номер 14, относительная атомная масса 28,086 — химический элемент главной подгруппы IV группы периодической системы Д. И. Менделеева. Природный кремний представляет собой смесь трех изотопов с массовыми числами 20 (92,18%), 29 (4,68%) и 30 (3,05%) [34].

Кремний не встречается в природе в элементарном состоянии. По распространенности в земной коре он занимает второе место (29,00%) после кислорода (47,00%). Обладая высоким сродством к кислороду, кремний связывает большую часть кислорода земной коры. Дioxid кремния —  $\text{SiO}_2$  — известен в виде трех аллотропических модификаций — кварца, тридимита и кристобалита. Широко распространены гидроксиды кремния  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  — опал, яшма, агат и др. Кремний распространен в природе главным образом в виде многочисленных пороодообразующих минералов — силикатов и алюмосиликатов, которые представляют собой соли кремниевых и поликремниевых кислот.

Содержание диоксида кремния в силикатных и алюмосиликатных горных породах колеблется от 20 до 80%, достигая в кварцитовых песках почти 100%. Различные горные породы, содержащие кремний, распространены неравномерно. Статистические данные показывают, что наиболее распространены на материках земного шара два типа силикатных магматических пород — базальты, содержащие около 50%  $\text{SiO}_2$ , и гранитоиды, содержащие около 70%  $\text{SiO}_2$ .

Силикаты составляют 75% земной коры, а если учесть, что свободный кремнезем в виде кварца и опала составляет еще 12%, то окажется, что около 87% земной коры слагают горные породы, содержащие кремний. Остальные 13% представлены карбонатными и другими породами, однако они почти всегда содержат в различных количествах примеси минеральных веществ, содержащих кремний.

В соответствии с распространенностью соединений кремния в земной коре при оценке его концентрации в минеральном сырье чаще всего определяют высокие и средние содержания кремния. В значительно меньших масштабах определяют  $\text{SiO}_2$  при содержании  $< 1\%$ .

Отличительные особенности строения атома кремния служат основой для получения различного рода аналитических сигналов при его определениях. Так, при нейтронном облуче-

нии атомов кремния могут быть получены радиоактивные изотопы:

$^{28}_{14}\text{Si} (n, p) - ^{28}_{13}\text{Al} (T_{1/2} 2,3 \text{ мин}) - \text{сечение активации } 4,7 \cdot 10^{-32} \text{ м}^2;$

$^{29}_{14}\text{Si} (n, p) - ^{29}_{13}\text{Al} (T_{1/2} 6,56 \text{ мин}) - \text{сечение активации } 1,27 \cdot 10^{-32} \text{ м}^2;$

$^{30}_{14}\text{Si} (n, \gamma) - ^{30}_{14}\text{Si} (T_{1/2} 2,64 \text{ ч}) - \text{сечение активации } 34 \cdot 10^{-32} \text{ м}^2;$

$^{30}_{14}\text{Si} (n, \alpha) - ^{27}_{12}\text{Mg} (T_{1/2} 9,45 \text{ мин}) - \text{сечение активации } 0,5 \cdot 10^{-32} \text{ м}^2 [21].$

Некоторые реакции используются в ядерно-физических методах определения кремния наряду с определением других элементов. Вместе с тем малое сечение захвата при активации кремния не позволяет использовать эти реакции для определения кремния в методах высокой чувствительности [51].

При возбуждении кремния  $\alpha$ -частицами  $^{210}\text{Po}$  или  $^{238}\text{Pu}$  возникает характеристическое излучение К-серии с энергией 1,74 кэВ, на основе которого разработан рентгенорадиометрический метод определения кремния (и других «легких» элементов).

При облучении кремния рентгеновским излучением или электронами (катодным лучом) надлежащей энергии происходит перераспределение электронов атома кремния по его энергетическим уровням. Например, если энергия облучающего кремний излучения будет больше 1,83 кэВ, то один из электронов с 1s уровня может перейти на вышерасположенный свободный уровень 4s. В этом случае атом кремния переходит в возбужденное неустойчивое состояние. Его энергия становится больше энергии нормального состояния. Время жизни атома в этом состоянии порядка  $10^{-8}$  с. При переходе атома кремния из такого возбужденного в нормальное состояние избыток энергии излучается, образуя рентгеновский спектр. На измерении интенсивности линий  $K\alpha_{1,2}$  рентгеновского спектра кремния основан рентгеноспектральный флуоресцентный метод его определения. Так как эти линии характеризуются длиной волны 0,7110 и 0,7113 нм и имеют малую энергию (около 1,7 кэВ), то для регистрации аналитического сигнала необходимы вакуумные спектрометры.

Четыре электрона наружного третьего слоя атома кремния  $3s^2$  и  $3p^2$  подуровней являются валентными. Их потенциалы ионизации соответственно равны: 8,15; 16,34; 33,46 и 45,13 эВ. Для отрыва пятого более глубоко расположенного электрона необходимо затратить энергию в 166,73 эВ.

При испарении и возбуждении нейтральных или ионизированных атомов кремния в электрической дуге или искре тока возникают линейчатые спектры в области ультрафиолетового света. На измерении интенсивности этих излучений основан эмиссионный спектральный метод определения кремния, а на

способности атомов кремния поглощать соответствующее излучение от внешнего стандартного источника света — атомно-абсорбционный метод его определения.

Химические и физико-химические методы основаны на измерении массы  $\text{SiO}_2$ , измерении абсорбции света окрашенными комплексными соединениями кремния и других параметров его соединений постоянного состава. Эти соединения могут быть получены после переведения природных соединений кремния в кремниевые кислоты или другие соединения.

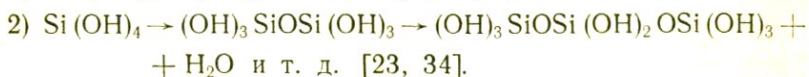
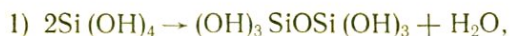
Процессы переведения природных соединений кремния в раствор и образование различных химических соединений протекают весьма своеобразно.

Диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  является ангидридом ортокремниевой кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$  или  $\text{H}_2[\text{Si}(\text{OH})_6]$ . Безводный диоксид кремния, особенно его кристаллические формы, при нормальной температуре являются довольно инертными веществами. Они почти не взаимодействуют с водой и с минеральными кислотами (кроме  $\text{HF}$ ), а также с разбавленными щелочами. При нагревании их активность резко увеличивается. При сплавлении с карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов они вытесняют из карбонатов  $\text{CO}_2$  с образованием соответствующих силикатов. Химическая активность диоксида кремния резко возрастает при измельчении. Так,  $\text{SiO}_2$ , измельченный до размера зерен не более 5 нм, уже при комнатной температуре легко взаимодействует с водой с образованием поликремниевых кислот [34]. Диоксид кремния сравнительно легко взаимодействует с фтором и фтористоводородной кислотой с образованием газообразного тетрафорида  $\text{SiF}_4$  и кремнефтористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , соли которой (особенно калиевую) широко используют в аналитической практике.

Кремниевая кислота — очень слабый электролит. Первые две константы кислотной диссоциации равны:  $K_1 = 10^{-9,8}$  и  $K_2 = 10^{-12,6}$ , рН водного раствора кремниевой кислоты 4—4,5.

При получении водных растворов часть гидратированного диоксида кремния находится в форме истинного раствора — мономера ортокремниевой кислоты.

Если не соблюдать особых условий для сохранения мономерной кремниевой кислоты, большая часть ее будет существовать в форме полимеров общего состава  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OH})_{2n+2}$ , которые образуются в результате конденсационной полимеризации по схеме:



При увеличении числа атомов кремния в образующемся полимере кремниевая кислота переходит в отрицательно заря-

женные коллоидные частицы гидрофильного золя и затем, при их коагуляции, в сильнообводненный гель.

Устойчивость растворов мономерной кремниевой кислоты очень зависит от pH, наибольшей устойчивостью обладают растворы при pH около 2. При подкислении раствора ускоряется процесс конденсационной полимеризации, который протекает вплоть до коагуляции и обезвоживания полимеров. При понижении кислотности устойчивость мономерной формы уменьшается, достигая минимума при  $\text{pH} \sim 6$  (изоэлектрическая точка). При дальнейшем увеличении pH устойчивость растворов кремниевой кислоты вновь увеличивается за счет образования кремнекислых солей.

Растворимость кремниевой кислоты зависит от pH раствора и условий его приготовления. Ниже приводится растворимость аморфной кремниевой кислоты при  $25^\circ\text{C}$  [54].

pH	Растворимость, %	pH	Растворимость, %
1,0	0,014	5,7	0,011
2,0	0,015	7,7	0,011
3,0	0,015	10,26	0,049
4,2	0,013	10,6	0,112

При повышении температуры до  $90\text{--}100^\circ\text{C}$  растворимость кремниевой кислоты возрастает в 2—3 раза, в автоклаве при температуре  $200^\circ\text{C}$  — в 6 раз, а при  $300^\circ\text{C}$  — в 10 раз.

Приведенные особенности поведения кремниевой кислоты необходимо учитывать при количественном определении кремния химическими методами, особенно в тех случаях, когда всю кремниевую кислоту требуется перевести в нерастворимое состояние либо полностью удержать ее в растворе в форме мономера.

Кремниевая кислота и силикат-ионы образуют труднорастворимые соединения с ионами бария, цинка, никеля, кобальта, кадмия и свинца, а кремнефтористоводородная кислота — с ионами бария и калия [34].

Для кремниевой кислоты характерна способность образовывать с молибдатом аммония комплексную молибдокремниевую гетерополикислоту —  $\text{H}_4[\text{SiMo}_3\text{O}_{10}]_4$  желтого цвета или после ее обработки восстановителями — синего цвета. Гетерополисоединения кремниевой кислоты могут присоединять к своей молекуле некоторые органические молекулы (бензидин, хинолин, оксин и др.) с образованием легкоотфильтровываемых труднорастворимых соединений постоянного состава, имеющих большую молекулярную массу, что обеспечивает повышенную чувствительность и точность количественного гравиметрического определения кремния.

При количественном анализе горных пород самого различного состава содержание кремния (кроме геохимических исследований) практически всегда выражают в виде диоксида  $\text{SiO}_2$ .

При анализе горных пород и минералов количественное определение только одного кремния является очень редкой задачей. Обычно кремний определяют совместно с другими компонентами породы, например с алюминием и железом при анализе бокситов или алюминием, железом, титаном, кальцием, магнием и другими элементами при многокомпонентном или полном анализе силикатов.

Для определения кремния используют методы химического, оптического спектрального, рентгеноспектрального и ядерно-физического анализа.

Измерение содержания кремния всеми физическими методами проводят с градуировкой по стандартным образцам близкого к анализируемым пробам состава. Из химических методов только гравиметрический позволяет измерить содержание кремния абсолютным методом (по массе  $\text{SiO}_2$ ) после отделения кремния от всех сопутствующих элементов. Этот метод при анализе минерального сырья по точности превосходит все существующие методы, поэтому несмотря на значительную трудоемкость он и в настоящее время широко применяется при анализе минерального сырья.

## 1.1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

Определение содержания диоксида кремния в минеральном сырье можно выполнить гравиметрическим, титриметрическим, фотометрическим и электрохимическим методами. При анализе горных пород широко применяются лишь некоторые варианты гравиметрического и фотометрического методов.

### 1.1.1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Гравиметрические методы основаны на измерении массы  $\text{SiO}_2$  после отделения кремниевой кислоты от сопутствующих компонентов. Широко применяются прямой и косвенный гравиметрические методы. В прямом методе измеряется масса  $\text{SiO}_2$ , в косвенном — рассчитывается масса  $\text{SiO}_2$  после удаления кремния из анализируемого вещества в виде летучих фторидов и измерения массы оставшихся компонентов.

Прямой гравиметрический метод при соблюдении аналитиком необходимых условий проведения анализа и учета возможных помех со стороны отдельных компонентов позволяет получать наиболее точные результаты. При проведении анализа повышенной точности аналитик должен быть информирован о минералогическом составе анализируемой породы и все-

гда иметь в своем распоряжении данные полуколичественного спектрального анализа, на основе которых он может выбрать путь проведения анализа. Элементы, которые могут привести к неправильным результатам, указаны в каждой методике.

#### ПРЯМОЙ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Методика рекомендуется для определения  $\text{SiO}_2$  при содержании 10—90% в минеральном сырье различного состава по I категории точности [32]. Прямой гравиметрический метод определения диоксида кремния основан на образовании в сильнокислом растворе малорастворимого геля кремниевой кис-

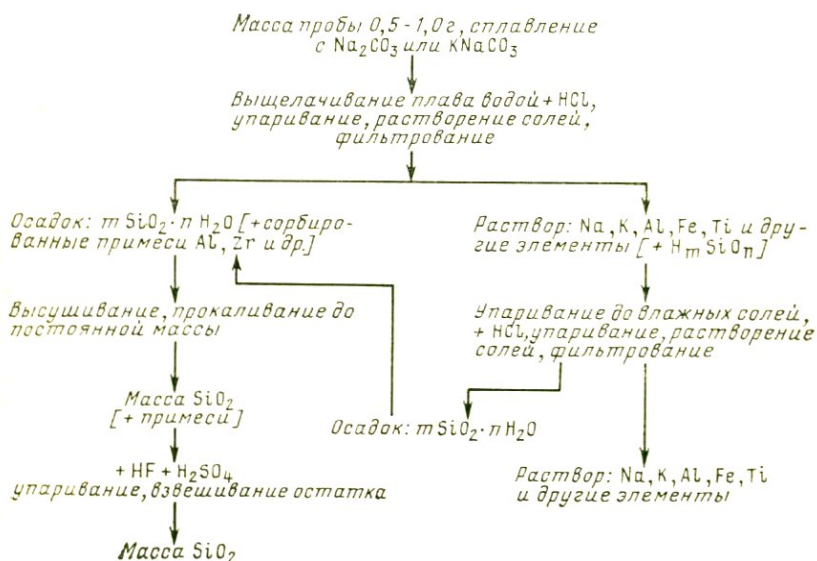


РИС. 1. Схема хода анализа при определении диоксида кремния гравиметрическим методом

лоты, последующей его дегидратации и измерении массы  $\text{SiO}_2$ . Схема методики анализа приведена на рис. 1. Методика анализа трудоемка, определению кремния предшествуют операции разложения пробы, отделения сопутствующих элементов и специальные приемы подготовки измеряемой формы. Вместе с тем методика позволяет определять кремний при значительном его содержании в минеральном сырье различного состава. Гравиметрический метод известен давно, он тщательно изучен и при соблюдении необходимых условий проведения анализа позволяет получать высокоточные результаты. Методика широко применяется при аттестации стандартных образцов различного состава и выполнении контрольных анализов.

Каждая операция приведенной схемы (см. рис. 1) в зависимости от состава анализируемого минерального сырья будет иметь существенные особенности, на которых необходимо остановиться.

Разложение проб проводится путем сплавления навески 0,5—1,0 г в платиновом тигле с 5—15-кратной массой безводной соды. Необходимое количество соды определяется составом анализируемого образца. Для кислых пород соды берут пятикратную массу и увеличивают количество ее до максимума, необходимого при разложении основных и ультраосновных пород (см. табл. 10). Для разложения многих пород часто применяют эквимоллярные смеси карбонатов калия и натрия. Эта смесь плавится при температуре 500 °С, и вскрытие проб может производиться при более низкой температуре (около 800 °С) [22].

Диоксид кремния в породах, содержащих небольшие количества силикатов и нехарактерный для силикатов избыток какого-либо из компонентов, например в карбонатных породах — избыток кальция и магния, в сидеритах — оксид железа (II), в рудах железа — общего железа, рудах цветных металлов — Cu, Zn, Pb, As, Sb, S и др., определяют «прямым» гравиметрическим методом лишь в минеральных нерастворимых остатках (м. н. о.), получаемых после обработки навески пробы соответствующими кислотами. При этом достигается относительное концентрирование в пробе  $\text{SiO}_2$ , уменьшается расход соды и тем самым сокращается количество образующихся солей и, что весьма важно, материал платинового тигля предохраняется от порчи.

Плав, полученный при взаимодействии пробы силиката с карбонатами щелочных металлов, выщелачивают из тигля водой, а затем обрабатывают кислотой.

Обработку распавшегося в воде плава соляной кислотой проводят для того, чтобы перевести во-первых, все соединения металлов в растворимые в воде хлориды, во-вторых, все анионы в соответствующие им кислоты.

Как указывалось выше, кремниевая кислота в кислой среде способна образовывать коллоидные растворы, превращающиеся в результате коагуляции в студенистый гель. При нагревании при  $t$  105—110 °С в присутствии избытка концентрированной HCl гель постепенно теряет воду, превращаясь в аморфный труднорастворимый диоксид кремния. Аморфный диоксид кремния способен окклюлировать из маточного раствора небольшие количества Al, Ti, Zr (особенно если в пробе содержались фосфаты), легко гидролизующиеся Nb, Ta, Sn, а также Ca, Ba, если в растворе образовалась серная кислота за счет серы, содержащейся в пробе, и т. д. В результате масса прокаленного осадка окажется выше истинного содержания  $\text{SiO}_2$  в пробе. Во избежание погрешности взвешенную  $\text{SiO}_2$

подвергают «чистке», для чего ее обрабатывают несколькими каплями серной кислоты и 5—10 мл HF. При нагревании  $\text{SiO}_2$  растворяется и улетучивается в виде  $\text{SiF}_4$  и  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

*Выполнение анализа.* Навеску 0,500—1,000 г тонко измельченной пробы перемешивают в платиновом тигле с 5—15-кратной массой карбоната натрия или  $\text{KNaCO}_3$  и сплавляют при температуре 1200 °С до образования однородного жидкого плава (с карбонатом калия-натрия сплавляют при температуре 800 °С).

Охлажденный плав выщелачивают водой. Для этого плав извлекают и переносят из тигля в стакан вместимостью 250 мл из жаростойкого стекла. Для ускорения этой операции горячий тигель с еще жидким плавом с помощью тигельных щипцов с платиновыми наконечниками вращают так, чтобы содержимое тигля распределилось по его стенкам тонким слоем, после чего плав резко охлаждают, для этого тигель ставят на металлическую или каменную полированную плиту. После охлаждения плав обычно легко извлекается, тигель вместе с плавом помещают в сосуд для выщелачивания. Мять тигли или выскабливать плав не допускается, так как это ведет к порче тиглей.

После извлечения плава тигель ополаскивают водой и растворяют оставшиеся в нем частицы плава несколькими миллилитрами концентрированной HCl. Растворить весь или частично оставшийся в тигле плав концентрированной кислотой не рекомендуется, так как образующаяся при этом кремниевая кислота может прилипнуть к поверхности тигля и остаться в виде тонкого трудно отделяемого слоя.

Распавшийся в воде плав (крупные частицы измельчают стеклянной палочкой с расширенным торцом) обрабатывают соляной кислотой, прикрыв стакан часовым стеклом, и после прекращения выделения пузырьков  $\text{CO}_2$  добавляют избыток HCl. Стекло снимают, ополаскивают водой и выпаривают раствор на водяной бане до полного высыхания. По мере кристаллизации солей их измельчают, растирая стеклянной палочкой в мелкий порошок. Сухой остаток обрабатывают несколькими миллилитрами концентрированной HCl, а затем добавляют ~ 50 мл горячей воды для растворения основных солей металлов, а нерастворившуюся двуокись кремния отфильтровывают на фильтре средней плотности и промывают разбавленной (3 : 100) соляной кислотой.

Так как кремниевая кислота частично растворима, часть ее (около 1—2%) попадает в фильтрат. Для выделения оставшейся в растворе кремниевой кислоты фильтрат вновь упаривают с HCl и отфильтровывают кремниевую кислоту. Указанный путь, однако, не позволяет количественно выделить всю кремниевую кислоту и часть ее (меньше 1 мг) все же остается в растворе. Повторять выпаривание фильтратов в третий, чет-

вертый (и т. д.) раз нецелесообразно, так как некоторая часть кремниевой кислоты все равно остается в растворе. Кроме того, в раствор вносятся загрязнения из реактивов и за счет разрушения стеклянной посуды. Обычно этим остатком  $\text{SiO}_2$  пренебрегают или определяют его фотометрическим методом в дальнейшем ходе анализа после выделения гидратов смешанных оксидов. Чтобы потеря не привела к значимой систематической погрешности, определение кремния проводят из большой навески (0,5—1 г).

Выделенную в два приема кремниевую кислоту с фильтром помещают во взвешенный платиновый тигель, подсушивают, осторожно при медленном нагревании озоляют фильтр и затем прокамливают в течение 30—40 мин при температуре 1100—1200 °С. После прокамливания тигель с осадком помещают на 40 мин в эксикатор с хлористым кальцием и затем взвешивают. Прокамливание и взвешивание проводят до получения постоянной массы — разность между взвешиваниями не должна превышать 0,0008 г. Осадок диоксида кремния должен быть белого цвета.

В процессе осаждения кремниевой кислоты часть элементов может ею сорбироваться. Чтобы оценить количество сорбированных элементов, осадок в тигле обрабатывают несколькими каплями  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разбавленной 1 : 1, и 5—6 мл HF. Тигель нагревают на слабонагреваемой плитке, при этом  $\text{SiF}_4$  удаляется. Остаток в тигле прокамливают и взвешивают. Масса полученного остатка не должна превышать 0,005 г.

По разности между массой  $\text{SiO}_2$  и массой остатка рассчитывают содержание  $\text{SiO}_2$  в пробе.

В процессе выполнения анализа отдельные операции могут привести к занижению результатов определения диоксида кремния. Так, при длительном контакте кремниевой кислоты с водой она может частично раствориться. По данным Е. Н. Егоровой [23], вода обладает наиболее пептизирующим и растворяющим действием на аморфный диоксид кремния. Значительным растворяющим действием обладают также растворы HCl (1 : 1). Там, где это возможно, ее следует заменить концентрированной HCl.

Заниженные результаты могут быть получены в двух случаях: 1) если выделенная кремниевая кислота плохо отмыта от ионов щелочных металлов и кальция или бария, то при прокалливании образуются силикаты этих металлов, например  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $M = 112$ ), который после отгонки  $\text{SiF}_4$  в присутствии серной кислоты превращается в трудно разлагаемый сульфат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $M = 142$ ), в результате чего масса  $\text{SiO}_2$  будет занижена; 2) в присутствии в породе высоких содержаний фтора (более 0,5%), который переходит в раствор, после разложения сплава и при обезвреживании  $\text{SiO}_2$  частично превращает ее в летучие  $\text{SiF}_4$  и  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

Коллоидная кремниевая кислота очень гидрофильна и прочно удерживает воду, последние 2% воды удаляются из осадка  $\text{SiO}_2$  при прокаливании при температуре выше 1000—1100 °С. При длительном стоянии прокаленная  $\text{SiO}_2$  способна вновь поглощать воду, что приводит к получению завышенных результатов определения  $\text{SiO}_2$ .

#### УСКОРЕННЫЙ ПРЯМОЙ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Классический метод гравиметрического определения  $\text{SiO}_2$  в горных породах длителен и требует большой затраты труда. В настоящее время в аналитической практике применяют многочисленные варианты ускоренного определения  $\text{SiO}_2$ .

Один из путей совершенствования метода — проведение процесса дегидратации кремниевой кислоты с использованием различных минеральных кислот помимо соляной кислоты.

Серную кислоту, являющуюся одним из наиболее активных водоотнимающих реагентов, применяют для дегидратации в тех случаях, когда анализируемый материал содержит элементы, образующие с  $\text{HCl}$  летучие хлориды — олово, сурьму, мышьяк, германий и др. Недостаток применения серной кислоты — ее способность образовывать со многими катионами —  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$ ,  $\text{Ba(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  и другими труднорастворимые сульфаты, которые попадают в осадок  $\text{SiO}_2$ .

Азотную кислоту применяют редко, так как многие нитраты трех- и четырехвалентных металлов —  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{BiO(III)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$  и других при выпаривании легко дают основные труднорастворимые соли, загрязняющие осадок кремниевой кислоты. Кроме того, с азотной кислотой неудобно работать в платиновой посуде, так как во избежание разрушения ее царской водкой все реагенты должны быть свободными от хлорид-ионов.

Хлорная кислота — наилучший реагент для обезвоживания кремниевой кислоты. При дымлении пробы с  $\text{HClO}_4$  в течение 20 мин достигается наиболее полное выделение кремниевой кислоты, к тому же и в наиболее чистом виде, так как большинство перхлоратов металлов хорошо растворимы. Исключения представляют соли щелочных металлов — натрия и особенно калия. Несмотря на отмеченные аналитические свойства хлорной кислоты, ее в анализе, особенно массовом, необходимо применять с осторожностью — концентрированная хлорная кислота (72%) — сильный окислитель. При нагревании с окисляющимися веществами (частицы фильтра, углерода, пыль помещения) хлорная кислота разлагается со взрывом.

Во избежание взрывов обезвоживание  $\text{SiO}_2$  хлорной кислотой проводят в смеси с азотной. При нагревании пробы с такой смесью азотная кислота окисляет все восстановители и как более летучая раньше отгоняется. В пробе остаются хлорная кислота, наиболее полно обезвоживающая кремниевую кис-

лоту без каких-либо осложнений. Обезвоженная с применением  $\text{HClO}_4$  и отфильтрованная кремниевая кислота должна быть хорошо отмыта от следов хлорной кислоты, так как в противном случае оставшаяся в порах фильтра  $\text{HClO}_4$  дает небольшие вспышки, которые ведут к механическим потерям.

Другой весьма эффективный путь совершенствования определения  $\text{SiO}_2$  — предварительная коагуляция кремниевой кислоты с помощью органических коллоидов — желатины и других коагулянтов. Использовать в качестве коагулянта желатину предложил К. М. Тимофеюк. Применительно к анализу силикатных пород этот прием описан в руководствах [23, 34]. Коагулирующее действие желатины на золь кремниевой кислоты, по-видимому, следует объяснить тем, что частицы золя  $\text{SiO}_2$  имеют отрицательный заряд, а частицы золя желатины — положительный.

Взаимная нейтрализация электрических зарядов делает коллоидную систему неустойчивой, в результате чего продукт взаимодействия частиц золя коагулирует и выпадает в осадок. Максимальная полимеризация кремниевой кислоты достигается при нагревании ее в сильнокислом растворе.

Коагуляция кремниевой кислоты в присутствии желатины также не обеспечивает полного ее выделения из раствора и не предохраняет от последующего частичного растворения в процессе фильтрования и промывания осадка. По данным полученным Е. Н. Егоровой [23], от 0,25 до 1% отн.  $\text{SiO}_2$  переходит в фильтрат и промывные воды. В табл. 1 приводятся дан-

ТАБЛИЦА 1

Количество «остаточной»  $\text{SiO}_2$ , найденное при анализе силикатных пород ускоренным методом [44]

Общее содержание, %	Найдено в растворе		Общее содержание, %	Найдено в растворе	
	мг	% отн.		мг	% отн.
77,16	1,25	0,32	49,71	0,85	0,34
75,37	1,50	0,40	48,34	1,00	0,42
68,81	1,00	0,29	44,03	0,90	0,41
66,96	1,50	0,45			

ные о массе  $\text{SiO}_2$ , оставшейся в растворе, при анализе силикатных пород с различным содержанием  $\text{SiO}_2$ .

Г. Бенет и Р. А. Рид [56] предложили для выделения кремниевой кислоты применять промышленные коагулянты, например полиоксиэтилен, который способствует более полному выделению кремниевой кислоты. Полиоксиэтилен не влияет на последующее колориметрическое определение в фильтрате

алюминия, железа и титана, однако он не предохраняет выделенную кремниевую кислоту от частичного растворения. Количество перешедшей в раствор остаточной кремниевой кислоты может быть установлено фотометрическим методом по образованию молибдокремниевго комплекса (см. с. 22).

Ускоренный метод определения диоксида кремния после коагуляции желатиной приведен в методике многокомпонентного анализа силикатов с применением гравиметрии, комплексонометрии и фотометрии (см. методику I—X).

При анализе силикатных пород, содержащих больше 1% фтора, результаты определения  $\text{SiO}_2$  гравиметрическим методом могут быть заниженными. Поэтому в тех случаях, когда анализируемый материал содержит фтор (некоторые слюды, фторопатит, фторобериллат и др.) при определении  $\text{SiO}_2$  применяют специальные меры предосторожности [23, 34].

Бор завышает результаты определения  $\text{SiO}_2$  гравиметрическим методом, так как он соосаждается с  $\text{SiO}_2$  при ее выделении дегидратацией или при выделении м. н. о. При обработке  $\text{SiO}_2$  плавиковой кислотой бор в виде летучего  $\text{BF}_3$  отгоняется вместе с  $\text{SiF}_4$  и его можно принять за  $\text{SiO}_2$ .

Бор содержится в силикатных породах (турмалины, аксинит, датолит и др.). Кроме того, борнокислые соли часто применяют как компоненты плавня при анализе трудно разлагаемых материалов и, в частности, диопсидовых бокситов.

В тех случаях, когда методы многокомпонентного анализа сочетают с гравиметрическим методом определения кремниевой кислоты бор, как правило, отгоняют в виде борнометилового эфира.

Вопрос о мешающем действии соединений бора в ходе анализа горных пород в литературе освещен слабо. Доказано, что бор соосаждается с  $\text{SiO}_2$  при его выделении, кроме того, он соосаждается с гидратами смешанных оксидов при их осаждении аммиаком [23], при этом А. Ляссьер утверждает, что в осадок от аммиака бор попадает в виде борнокислых солей кальция и магния, что ведет к их потерям, и это, как правило, никем не учитывается.

По-видимому, мешающее влияние бора можно устранить, не применяя операции его отделения, а связывая борную кислоту многоатомными спиртами, например глицерином. Л. Пастер [84] описал гравиметрический метод определения  $\text{SiO}_2$  в борсодержащих породах, основанный на указанном принципе. Согласно И. В. Пятницкому и А. Х. Клидзе, вводимый в раствор для связывания борной кислоты глицерин не мешает количественному осаждению гидратов смешанных оксидов и последующему определению кальция и магния. Таким образом, введение глицерина в анализируемые растворы не мешает выполнению анализа и в то же время снимает ряд помех, вызываемых присутствием борной кислоты.

Косвенный гравиметрический метод применяют для определения  $\text{SiO}_2$  при содержании более 90% — в горном хрустале, кварците, опале, халцедоне, стекольных песках. Косвенным методом определяют также кремний в минеральных нерастворимых остатках, полученных после удаления из породы всех кислоторастворимых компонентов. Этот метод применим при условии содержания других компонентов в остатке меньше 10%.

Определение  $\text{SiO}_2$  косвенным методом производится после обработки прокаленной и взвешенной пробы фтористоводородной кислотой. При этом кислородные соединения кремния переходят в растворимую кремнефтористоводородную кислоту, которая при нагревании улетучивается либо в виде азетропной смеси ( $\text{HF}$  — 10 %,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  — 36 %,  $\text{H}_2\text{O}$  — 54 %), кипящей при 116 °С, либо (при недостатке  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) в виде тетрафторида кремния.

*Выполнение анализа.* В прокаленный платиновый тигель вносят навеску анализируемой пробы 1,000 г и прокаливают ее при 1000 °С до постоянной массы. После последнего взвешивания навеску в тигле смачивают несколькими каплями воды, приливают 3 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и 6 мл  $\text{HF}$ . Тигель закрывают крышкой и ставят на теплую плитку. Спустя 20—30 мин крышку снимают и содержимое тигля медленно упаривают досуха. Затем в тигель приливают еще 1—2 мл  $\text{HNO}_3$  и 6 мл  $\text{HF}$  и повторяют выпаривание. К сухому остатку приливают 3 мл  $\text{HNO}_3$  и снова упаривают досуха, для полного удаления  $\text{HF}$ . Затем тигель с осадком нагревают для разложения азотнокислых солей, осадок прокаливают и взвешивают. По разности между массой прокаленной пробы и сухого остатка, полученного после разложения азотнокислых солей, находят содержание  $\text{SiO}_2$  в пробе.

Определение диоксида кремния косвенным методом в минеральном нерастворимом остатке (м. н. о.) проводят следующим образом \*\*. Остаток, полученный после разложения навески пробы кислотами, отделяют от раствора фильтрованием через фильтр средней плотности, несколько раз промывают, затем вместе с фильтром помещают в прокаленный и взвешенный платиновый тигель. Тигель неплотно накрывают крышкой, постепенно нагревают (в муфеле или на газовой горелке) для

---

\* Методика разработана П. И. Васильевым и И. И. Ромм.

\*\* Методика рекомендуется к применению, если известно, что м. н. о. содержит не более 10 % других компонентов, особенно таких, которые могут исказить результат определения  $\text{SiO}_2$  или испортить платиновый тигель ( $\text{Pb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$  и др.). Если о составе м. н. о. ничего не известно и если он сильно окрашен, содержание  $\text{SiO}_2$  устанавливают «прямым» гравиметрическим методом.

озоления фильтра, а затем прокаливают до постоянной массы. В остывший тигель добавляют несколько капель воды и 6—8 капель  $H_2SO_4$  (1 : 1). Если м. н. о. содержит щелочноземельные элементы, то серную кислоту заменяют на азотную или лучше смесь (3 : 1) азотной и хлорной кислот. Затем в тигель наливают  $2/3$  объема (6—8 мл)  $HF$ , накрывают его крышкой и ставят на теплую плитку. Когда м. н. о. растворится, снимают крышку и ставят на горячую плитку, где выдерживают до полного испарения жидкости и удаления  $H_2SO_4$  или  $HClO_4$ . Затем тигель с осадком прокаливают при температуре  $1000^\circ C$  до постоянной массы.

Содержание в пробе м. н. о. и  $SiO_2$  рассчитывают по формулам:

$$\% \text{ м. н. о.} = \frac{(M_1 - M) 100}{m}; \quad \% SiO_2 = \frac{(M_1 - M_2) 100}{m},$$

где  $M$  — масса прокаленного тигля, г;  $M_1$  — масса тигля с прокаленным м. н. о., г;  $M_2$  — масса тигля с прокаленным м. н. о. после обработки  $HF$  и  $H_2SO_4$ , г;  $m$  — навеска, г.

В случае анализа минерального нерастворимого остатка заниженные результаты определения  $SiO_2$  могут быть получены, если в процессе выделения нерастворимого остатка при обработке пробы кислотами часть кремниевой кислоты перейдет в раствор. Это может быть при анализе карбонатных пород и других, содержащих кислоторастворимые силикаты. Учесть эту кремниевую кислоту можно лишь определив ее в растворе фотометрическим методом.

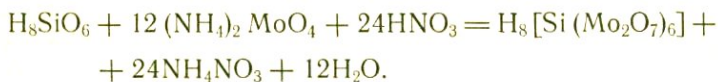
Завышенные результаты определения  $SiO_2$  косвенным методом возможны, если в анализируемом материале присутствуют заметные количества бора и фтора (при отгонке  $SiF_4$  из пробы одновременно улетучиваются фтор в виде  $HF$  и бор в виде  $BF_3$ ) или если в пробе присутствуют титан, олово и цирконий, которые образуют летучие при нагревании фториды. Для предупреждения потери отгонки фторидов производится в присутствии серной кислоты. Сульфаты титана, олова и циркония нелетучи и разлагаются при прокаливании до оксидов; если в пробе содержатся фосфаты, молибден или вольфрам, то они в процессе отгонки  $SiF_4$  превращаются в соответствующие кислоты или оксиды, летучие при температуре выше  $700^\circ C$ .

### 1.1.2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

В основе фотометрического метода определения кремния лежит реакция образования окрашенной молибдокремниевой гетерополикислоты, в которой на один атом кремния приходится 12 атомов молибдена. В этом соединении молибден может быть полностью или частично замещен ванадием, вольфрамом, ураном, ниобием и галлием.

Аналогично кремнию гетерополикислоты с молибденом образуют фосфор, мышьяк, германий, висмут, никель, кобальт, марганец и другие элементы [8, 34].

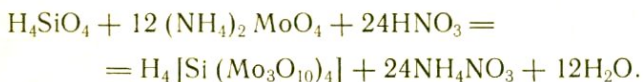
Можно предположить, что реакция образования гетерополикислоты протекает следующим образом: координационно ненасыщенная кремниевая кислота образует с водой насыщенную форму —  $\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_8\text{SiO}_6$ , которая в кислой среде способна заместить свои шесть кислородов частицами  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ :



Рентгеноструктурное изучение пространственного строения кремнемолибденовой кислоты показывает, что в каждом анионе комплекса можно различить четыре группы атомов, составляющих тример ( $\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ) [8].

В каждом из этих тримеров один атом кислорода является общим для трех атомов молибдена: четыре тримера связаны между собой атомами кислорода и ориентированы относительно друг друга так, что четыре общих атома кислорода, связывающих каждый по три атома молибдена, размещаются в центре комплексного аниона в вершинах тетраэдра. В центре тетраэдра располагается атом кремния. Общий заряд такого аниона равен минус четырем. Размеры тетраэдра настолько малы, что уместиться в нем могут лишь небольшие ионы кремния, фосфора, бора.

В этом случае реакцию образования комплекса следовало бы написать так:



Молибдокремниевая гетерополикислота может существовать в трех изоморфных формах, каждая из которых образуется в растворе в зависимости от его кислотности и температуры.

Различают  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -формы. Устойчивость их увеличивается в ряду  $\beta < \alpha < \gamma$ , однако в том же ряду уменьшается и интенсивность окраски растворов [23, 34].

Образование  $\alpha$ -комплекса происходит при pH раствора от 2,5 до 3,9 и нагревании раствора до кипения. При строгом соблюдении постоянства температуры (температурный коэффициент 0,4%/град) измерение абсорбции раствора можно выполнить с точностью 0,1%.

Образование  $\beta$ -формы происходит при pH раствора 1,5—1,7, комнатной температуре в течение 20 мин, однако после 45 мин заметно ее превращение в слабо окрашенную  $\alpha$ -форму.

Если измерение абсорбции производить в оптимальных условиях рН, погрешность анализа не превышает 0,2—0,5%. В более широком интервале рН — от 1,25 до 2,2 — погрешность возрастает до 5%.

Образование  $\gamma$ -формы происходит в растворе, имеющем рН от 0 до 4 при кипячении в течение 30 мин. При этом  $\beta$ - и  $\alpha$ -формы целиком превращаются в наиболее стабильную  $\gamma$ -форму, которая, однако, не нашла применения в аналитической практике.

Если в состав гетерополикислоты молибден входит в степени окисления VI, окраска растворов получается желтой с максимумом поглощения в ультрафиолетовой области ( $\lambda = 352$  нм). Если же в гетерополикислоте восстановить часть атомов молибдена до Mo (V), то получаются синие растворы с максимумом поглощения от 750 до 830 нм. Положение максимума зависит от исходной формы молибдокремниевой гетерополикислоты ( $\beta$ - и  $\alpha$ -формы) и от степени восстановления Mo (VI) до Mo (V). Максимальная чувствительность определения кремния по желтому комплексу может быть достигнута лишь в ультрафиолетовой области спектра — молярный коэффициент светопоглощения  $\epsilon = 7000$  при  $\lambda = 350$  нм (рис. 2).

Обычно идут на некоторое снижение чувствительности и измеряют абсорбцию растворов при  $\lambda = 410 - 420$  нм с использованием обычных фотоколориметров. Это целесообразно потому, что многие вещества, в том числе и прибавляемый в избытке молибденовокислый аммоний и особенно ионы железа, резко увеличивают абсорбцию нулевого раствора за счет собственного поглощения света в ультрафиолете. При увеличении длины волны до  $\lambda = 410 - 420$  нм эти помехи снижаются.

Определение кремния по синему комплексу проводится с большей чувствительностью ( $\epsilon = 20\,000$  при  $\lambda = 810 - 820$  нм). В тех случаях, когда нет необходимости использовать максимальную чувствительность колориметрической реакции, целесообразно измерять оптическую плотность растворов при  $\lambda = 650$  нм ( $\epsilon = 8\,000$ ), при этой длине волны (см. рис. 2) на спектре поглощения наблюдается более пологий участок.

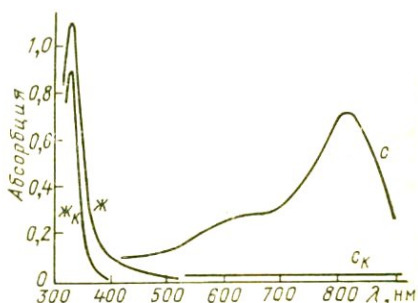


РИС. 2. Спектр поглощения растворов желтого и синего комплекса молибдокремниевой гетерополикислоты. Спектрометр СФ-16,  $l = 1$  см, 2 мкг/мл  $\text{SiO}_2$ .

ж — раствор желтого комплекса. жк — раствор контрольного опыта к нему; с — раствор синего комплекса; ск — раствор контрольного опыта

Из всего вышесказанного следует, что фотометрическое определение кремния базируется на довольно сложных процессах и для получения точных результатов анализа необходимо строго соблюдать условия проведения анализа, указанные в выбранной методике.

Для получения достаточно надежных результатов количественного определения необходимо во всех случаях учитывать следующие особенности.

1. Для количественного переведения всей определяемой кремниевой кислоты в окрашенный кремнемолибденовый комплекс необходимо, чтобы она к моменту взаимодействия с молибдатом аммония находилась в мономолекулярной форме или в крайнем случае в димолекулярном состоянии. Более высокополимеризованные частицы не способны к взаимодействию с молибдатом. Поэтому склонную к полимеризации кремниевую кислоту деполимеризуют обработкой либо щелочью, либо плавиковой кислотой. Перед добавлением молибдата щелочной раствор подкисляют, а фтор связывают борной кислотой уже после добавления молибдата.

2. Устойчивость молибдокремниевой кислоты невелика, и поэтому вещества, образующие малодиссоциированные соединения с ее компонентами — кремнием (фториды) и молибдатом (хлориды, щавелевая, винная, лимонная кислоты), задерживают образование комплекса и развитие окраски раствора. Поэтому фториды связывают борной кислотой или солями алюминия, а вместо соляной кислоты применяют серную или азотную кислоты. Щавелевую, винную или лимонную кислоты приходится вводить для связывания мешающих элементов, однако вводят их в очень ограниченных количествах и обязательно в таких же количествах вводят их в стандартные растворы сравнения.

3. Как показывает практика, порядок добавления реагентов также оказывает заметное влияние на окраску комплекса и потому он должен быть строго определенным.

4. На результаты определения  $\text{SiO}_2$  оказывают влияние ряд элементов и соединений, отметим главные из них.

а. Результаты анализа могут быть завышены за счет кремниевой кислоты, вносимой в анализируемый раствор с реактивами (главным образом едкими щелочами и карбонатами, а также дистиллированной, особенно деионизированной водой). Всегда необходимо проводить контрольный опыт с реактивами и водой через все стадии анализа. Кремниевая кислота попадает в анализируемые растворы также за счет выщелачивания ее из стеклянной и фарфоровой посуды, если растворы, применяемые в анализе, особенно щелочные, длительное время (десятки часов) с ними соприкасаются. Все вещества и растворы, используемые в анализе, должны храниться в полиэтиленовой посуде. Заметной погрешности в анализ не вносит

кратковременное (до 1—2 ч) применение стеклянных мерных колб (в отсутствие фтористоводородной кислоты), стаканов, пипеток и кювет.

б. Как указывалось выше, кроме кремниевой кислоты, с молибдатом аммония окрашенные соединения образуют также и другие элементы, в частности анионы фосфорной, мышьяковой и германовой кислот. Германий, редкий элемент, содержится в минеральном сырье в малых количествах и существенную погрешность в анализ не вносит, в то время как с присутствием фосфата и арсената в анализируемом материале необходимо считаться. В зависимости от ожидаемых содержаний указанных веществ существует несколько приемов снижения или устранения их влияния.

Комплексы молибдофосфата и молибдоарсената менее прочны, чем молибдокремниевый и легче и полнее разрушаются при введении в раствор винной, лимонной или щавелевой кислоты. Если комплекс был получен при рН от 1,5 до 3,0, то он не разрушается при последующем подкислении раствора серной кислотой до 3,0 и, в то время как соединения фосфора и мышьяка при такой кислотности полностью распадаются. Этот прием удобнее всего применять, когда кремнекислоту определяют по «молибденовой сини», образующейся в достаточно кислых растворах.

Комплексные молибдаты кремния, фосфора и мышьяка можно разделить экстракцией этилацетатом при различных рН раствора. Так, при рН 1,2 этилацетат извлекает соединения фосфора и мышьяка, а желтый комплекс кремния остается в растворе [34].

Как правило, фосфор, если его содержание не больше, чем пятикратное по отношению к кремнию, определению кремнекислоты не мешает. Естественно, такое условие всегда соблюдается при определении высоких содержаний  $\text{SiO}_2$  и практически влияние фосфора можно не учитывать. При определении низких содержаний кремния влияние фосфора и мышьяка следует учитывать.

в. Многие элементы, например кальций, магний, алюминий, железо, марганец, а также никель, кобальт, свинец, висмут, олово, медь, хром, цинк, цирконий, ванадий, нитрат не мешают реакции образования синего комплекса. Однако в результате легкой гидролизваемости соединений циркония, ниобия, тантала, вольфрама, титана и сурьмы окрашенные растворы могут оказаться мутными. Если содержания перечисленных элементов в сумме не превышают 5%, то их удастся удержать в растворе прибавлением комплексообразующих веществ — винной и лимонной кислот.

5. Фотометрическое определение  $\text{SiO}_2$  по молибденовой сини считается более надежным, однако ее получение требует строгого соблюдения условий восстановления желтого ком-

плекса. Как указывалось выше, для количественного связывания всей кремниевой кислоты с молибдатом необходим большой избыток последнего. Окислительные свойства молибдена, связанного в комплекс, незначительно выше окислительных свойств молибдата, оставшегося свободным. Поэтому для селективного восстановления только молибдена, связанного в комплекс (не затрагивая молибдена, находящегося в виде молибдата аммония), необходимо применять очень «мягкие» восстановители. Учитывая, что реакция восстановления молибдена протекает с участием ионов водорода по реакции  $\text{MoO}_3 + 2\text{H}^+ + e \rightarrow \text{MoO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ , необходимо нормировать концентрацию  $\text{H}^+$ , так как чрезмерное ее увеличение способствует восстановлению не связанного в комплексе молибдена.

В качестве селективных восстановителей желтого молибдокремнивого комплекса в кислой среде (0,5—0,2 М) нашли применение 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота в присутствии сульфита, метол — в присутствии сульфита гидрохинон, гидразин, гидроксилламин, аскорбиновая кислота, соль Мора, оксалат олова (II) и некоторые другие [34]. Тиомочевина в присутствии меди, являющейся катализатором, применяется в качестве восстановителя для растворов с высоким содержанием железа [31].

6. Фотометрическое определение кремния в виде молибдокремнивого комплекса является достаточно чувствительным и позволяет определять 0, *n* мкг/мл  $\text{SiO}_2$  (без экстракции) и 0,0 *n* мкг/мл  $\text{SiO}_2$  при экстракции синего комплекса. Линейность градуировочного графика при фотометрировании по желтому комплексу сохраняется в интервале содержаний от 0,5 до 100 мкг/мл  $\text{SiO}_2$ , а по синему от 0,1 до 20 мкг/мл  $\text{SiO}_2$ .

Для того чтобы уменьшить относительную погрешность определения высоких содержаний  $\text{SiO}_2$  (30—70%), часто используют не прямое, а дифференциальное фотометрирование растворов, при котором в качестве раствора сравнения применяют раствор молибдокремнивого комплекса с известным содержанием  $\text{SiO}_2$  [9].

В литературе описано множество методик определения кремния в различных объектах, основанных на измерении абсорбции как желтого, так и синего растворов молибдокремниевой гетерополикислоты. Для определения кремния при анализе минерального сырья широко применяется методика, включающая измерение абсорбции восстановленного комплекса. Описание методики изложено в инструкции НСАМ 101-X [30] и приведено в главе «Анализ силикатов» (методики II-X и III-X). Остаточная кремниевая кислота определяется по синему комплексу.

При этом испытуемым раствором является раствор пробы (см. методику I-X), из которого химическим методом выделена в виде геля основная часть кремнекислоты и который предназ-

начен для определения в нем элементов группы смешанных оксидов, щелочноземельных элементов и марганца.

Кислый фильтрат и промывной раствор после отделения и промывания осадка кремниевой кислоты собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. От полученного раствора отбирают пипеткой 25 мл в небольшой стакан, прибавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты и кипятят в течение 5—10 мин под стеклом.

Прокипяченный кислый раствор нейтрализуют по индикаторной бумажке раствором щелочи до pH 11—12, осторожно нагревают на водяной бане 10 мин для перевода полимеризованной кремнекислоты в мономерную форму — силикат натрия, после чего в один прием добавляют равный объем 1 М HCl, перемешивают и после растворения осадка добавляют 5 мл 5 %-ного молибдата аммония, а через 10—12 мин 5 мл 10 %-ной винной кислоты, перемешивают и добавляют 20 мл раствора для восстановления (см. методику II-X), доводят водой до метки, перемешивают и через 20 мин измеряют абсорбцию при  $\lambda = 640 - 650$  нм.

Содержание остаточной кремниевой кислоты находят по градуировочному графику и рассчитывают на навеску пробы, взятой для гравиметрического определения SiO<sub>2</sub>.

Для построения градуировочного графика применяют стандартный раствор диоксида кремния, содержащий 0,2 мг/мл SiO<sub>2</sub>. В пять мерных колб на 100 мл отбирают 0; 1,0, 2,0, 3,0 и 5,0 мл стандартного раствора, добавляют 20—25 мл воды и в один прием 20—25 мл 1 М HCl и далее проводят измерения, как указано по ходу анализа.

## 1.2. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

В ультрафиолетовом участке спектра 220—300 нм, удобном для работы как эмиссионным, так и атомно-абсорбционным методом наблюдается до 20—25 линий нейтрального атома кремния. Первый потенциал ионизации 8,15 эВ, второй — 16,34 эВ. Оптимальная температура возбуждения 6000 К.

В эмиссионном методе определения кремния в качестве аналитических обычно используют следующие линии Si I, практически свободные от помех, рядом указаны нижние пределы обнаружения кремния с электрической дугой и потенциалы возбуждения.

нм	%	эВ	нм	%	эВ
251,612	0,0003	4,95	243,878	0,1	5,08
288,158	0,0003	5,08	244,338	0,1	5,08
250,690	0,001	4,95	256,864	3	6,73
243,516	0,01	5,87			

При работе на спектрографах средней дисперсии или со спектрометрами следует опасаться помех от близко расположенной линии алюминия Al I 256,799 нм (4,83 эВ), появляющейся при его содержании ~ 5 %.

Указанные пределы обнаружения характерны для способа испарения материала из канала электрода и способа «вдувания-просыпки» при регистрации спектра большим дифракционным спектрографом либо для способа «вдувания-просыпки» при регистрации кварцевым спектрографом средней дисперсии; пределы обнаружения, таким образом, не зависят от способа испарения материала, если применяют дифракционный спектрограф, однако с кварцевым спектрографом приведенные значения увеличатся в 2—3 раза для испарения из канала электрода.

Присутствие более 0,001 % кремния в любой пробе легко устанавливается по характерной группе линий: 250,7; 251,4; 251,6; 251,9; 252,4; 252,9 нм.

Для эмиссионного метода с испарением материала из канала электрода угольной дуги существенной характеристикой является положение кремния в рядах летучести А. К. Русанова [39]. Наиболее важны ряды летучести оксидов и сульфидов, приведенные ниже \*.

Ряд оксидов:



[Hg, As, Cd, Re\*, Zn, Bi, Sb, B\*, Pb, Tl, Mo\*, Sn, W\*, In, Ga, Ge],

[Mn, Mg, Cu], [Fe, Co,

Ni, Ba, Sr, Ca, Si, Cr, Al, V, Be, Ti, U],

[Sc, Mo\*, Re\*, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, W\*, B\*].

Ряд сульфидов:

Hg, As, Sn, Ge, Cd, Pb, Sb, Bi, Zn, Tl, Mo\*, Re\*, In, Ag,

Cu, Ni, Co, Mn, Fe.

В ряду сульфидов кремний (в форме примеси оксида) располагается по летучести приблизительно между цинком и медью, причем следует отметить и в целом более быстрое испарение сульфидов по сравнению с оксидами, а также карбона-

\* Звездочками отмечены элементы, которые обычно испаряются в форме летучих оксидов, но в присутствии избытка углерода могут образовывать тугоплавкие карбиды [39].

тами. Учет положения кремния, как и любого другого определяемого элемента в рядах летучести, особенно важен для выбора элементов сравнения, подбора спектроскопического буфера и оптимизации условий спектрального определения.

### 1.2.1. ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД

Эмиссионным методом оптического спектрального анализа решаются три задачи определения кремния в минеральном веществе: I — определение высоких содержаний в силикатах (горных породах, породообразующих минералах, рыхлых отложениях и т. п.); II — определение малых содержаний в несиликатных горных породах, рудных и нерудных минералах; III — анализ малых навесок минералов, а также горных пород, и анализ отдельных зерен минералов и минеральных включений (микроанализ и локальный анализ). Отметим, что определение одного лишь кремния для оптического спектрального анализа вообще не характерно.

Основной проблемой в решении задачи I является значительная трудность обеспечения необходимой точности результатов. Погрешности анализа преодолеваются, во-первых, за счет весьма тщательного исполнения прописей прямого спектрографического или спектрометрического анализа и, во-вторых, путем комбинирования спектрального определения с химической подготовкой проб к определению, причем главными способами подготовки становятся либо спекание или сплавление материала, либо его кислотное разложение. Наряду с этим по мере улучшения качества спектрометров (квантометров) и их приспособления к специфическим задачам анализа минерального вещества, наблюдается тенденция к замене спектрографического способа измерения аналитического сигнала спектрометрическим; при этом вполне определенно осознается необходимость перехода от обычного в спектральном анализе градуирования измерений по различным градуировочным образцам (синтетическим смесям, растворам и т. п.) к калибровке спектрометров по Государственным и отраслевым стандартным образцам состава соответствующих материалов.

Задача II — определение малых содержаний кремния в несиликатных материалах — не является трудной для эмиссионного метода. Лишь при необходимости определения «следовых» содержаний кремния ( $10^{-4}$ — $10^{-3}\%$ ), ввиду его широкой распространенности в окружающей среде, возникает проблема обеспечения чистоты лабораторных помещений и исключения загрязнений за счет применяемых реактивов. Следует отметить, что задача количественного определения кремния в несиликатных материалах редко ставится перед аналитиком потому, что в таких случаях кремний не является типоморфным элементом и его присутствие в соответствующих рудных или

нерудных минералах обычно свидетельствует лишь о примесях вмещающих горных пород. Поэтому почти всегда можно ограничиться его полуколичественным спектральным определением и только иногда (при анализе карбонатов, различных солевых и рыхлых отложений) следует обратиться к наиболее простым методам его прямого спектрографического определения с атомизацией материала в электрической дуге.

Анализ малых навесок и микроанализ (задача III) представляет быстро развивающуюся область измерений состава минерального вещества, где большие возможности эмиссионного спектрального анализа прежде всего, как многокомпонентного метода, далеко не использованы. Нет сомнения в необходимости систематической разработки методик по широкому перечню минералов, включая кремнесодержащие, для решения, во-первых, минералогической задачи формульного анализа минералов и, во-вторых, геологических задач геотермометрии и геобарометрии по характерным парам компонентов минералов. В обеих задачах требуется высокая точность определений. Важная и до конца нерешенная проблема в анализе малых навесок, а особенно в микроанализе и локальном анализе, градуирование измерений (проблемы однородности градуировочных образцов, их синтеза и аттестации).

### 1.2.2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

При определении кремния атомно-абсорбционным методом могут использоваться те же линии, что и при эмиссионном методе. Однако применение спектрометрической регистрации аналитического сигнала позволяет успешно работать с более свободными от помех коротковолновыми аналитическими линиями кремния, рядом указаны нижние пределы обнаружения в пламени ацетилен-оксид азота (I) и потенциалы возбуждения.

нм	мкг/мл	эВ	нм	мкг/мл	эВ
251,61	1,2	4,95	221,67	4,5	5,62
250,69	3,1	4,95	251,92	5,5	4,93
252,85	3,7	4,93	221,09	8	5,61
251,43	3,8	4,93	220,80	16	5,61
252,41	4,0	4,92			

Указанные пределы обнаружения характерны для растворов пробы, подвергаемых атомизации в пламени ацетилен-оксид азота (I). В других менее пригодных для кремния пламенах чувствительность по кремнию значительно хуже, например в пламени ацетилен-кислород — в 30—50 раз и более. Вследствие неизбежного разбавления пробы обычно пользуются наиболее чувствительной линией Si I 251,61 нм, для которой оптимальный интервал содержания SiO<sub>2</sub> в фотометрируемом растворе составляет 2,5—400 мкг/мл.

Атомно-абсорбционный (комбинированный) метод, по сравнению с таким же эмиссионным, в настоящее время лучше инструментирован и этим объясняется его способность обеспечить большую точность результатов. Затраты времени практически одинаковы, так как для подготовки материала к определению кремния (и других порообразующих элементов) фактически используются те же химические способы\*. Поэтому при условии существенного усовершенствования методики и техники эмиссионного спектрометрического метода вполне реально ожидать значительного повышения точности результатов и для кремния. В качестве примера упомянем о новых многоканальных спектрометрах с голографическими решетками, комплектуемых плазменными СВЧ-горелками и специализированной ЭВМ (фирма «Жобен-Ивон», Франция). Описание ряда методик оптического спектрального определения кремния наряду с другими компонентами приведено в гл. 3.

### 1.3. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

Диоксид кремния определяют (совместно с другими компонентами) рентгенофлуоресцентным и рентгеноспектральным локальным методами в интервале содержания от сотых долей процента до 100 % в различных материалах — горных породах, минералах и других материалах. При анализе минерального сырья этими методами кремний чаще всего определяют в совокупности с другими элементами. При определении кремния рентгенофлуоресцентным методом проводится предварительная подготовка проб — гомогенизации их путем сплавления со стеклообразующими флюсами либо в результате перевода проб в жидкий раствор.

Описание методик определения кремния рентгеноспектральными флуоресцентным и локальным методами приведено в гл. 3.

### 1.4. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

Разработаны нейтронные активационные методы определения кремния, основанные на способности одного из природных изотопов кремния  $^{28}\text{Si}$  под действием быстрых нейтронов образовывать радиоактивный изотоп алюминия  $^{28}\text{Al}$ , с периодом

---

\* Простые спектрографические методики в настоящее время не могут конкурировать по точности определения кремния, а нередко и алюминия, с комбинированными химико-спектральными методами и, тем более с химико-аналитическими методами.

полураспада 2,3 мин. В процессе радиоактивного распада  $^{28}\text{Al}$  превращается в стабильный изотоп кремния  $^{28}\text{Si}$ , излучая  $\gamma$ - и  $\beta$ -лучи с энергиями соответственно  $E = 1,78$  мэВ и  $E = 2,78$  мэВ. Нейтронный активационный метод определения кремния разработан для определения кремния и алюминия в бокситах. Методика анализа приведена в гл. 4.

Рентгенорадиометрический метод определения кремния (разработанный для определения кремния и алюминия в бокситах) основан на возбуждении кремния  $\alpha$ -частицами  $^{238}\text{Pu}$  с последующей регистрацией характеристического излучения. Однако практическое применение метода связано с трудностями, вызванными спецификой возбуждения характеристического излучения легких элементов и сложностью регистрации весьма мягкого характеристического излучения, а также присутствием близких по атомным номерам элементов [51, 52].

## 1.5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Кремнезем в виде кварца или других форм химически малоактивного диоксида кремния содержится в горных породах в различных количествах. При дроблении таких пород, особенно под землей в процессах бурения, взрывных и погружочно-разгрузочных работ, кремнезем в форме витающей в воздухе пыли попадает в атмосферу.

При длительном вдыхании такого воздуха развивается тяжелое профессиональное заболевание — силикоз. Опасность заболевания зависит от содержания в разрабатываемых породах свободного кремнезема, главным образом кварца. Содержание свободного кремнезема в пыли обычно имеет тот же порядок, что и содержание в рудничной массе и вмещающей породе.

Содержание свободного кремнезема может быть определено химическими, физическими и микроскопическим методами. Практически все они недостаточно чувствительны, химические методы недостаточно надежны.

### 1.5.1. ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД

Среди большинства минералов силикатных и алюмосиликатных горных пород кварц и его разновидности обладают наименьшей химической активностью по отношению к ряду растворов химически активных веществ, или «растворителей». Обработывая такими растворителями порошок горной породы, представляющей механическую смесь алюмосиликатов и других минералов с аморфными и кристаллическими формами  $\text{SiO}_2$ , благодаря различной скорости их растворения можно в определенный промежуток времени полностью перевести

в раствор все легкорастворимые минералы и гидратированные формы аморфной  $\text{SiO}_2$ . Кристаллические формы практически полностью остаются в осадке.

В качестве растворителей для силикатов применяются растворы соды, едкого кали, кремнефтористоводородной кислоты ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ), фтороборной кислоты ( $\text{HBF}_4$ ), фторида натрия ( $\text{NaF}$ ) в концентрированной  $\text{HCl}$ , ортофосфорной и пирофосфорной кислот, сульфида натрия и др. [10].

Предпочтение следует отдать методам с применением фосфорных кислот, а также растворов кремнефторида или фтороборной кислоты [10]. Растворимость кристаллической  $\text{SiO}_2$  заметно зависит от степени ее измельчения, и чем измельчение тоньше, тем выше ее растворимость. Так, растворимость в ортофосфорной кислоте (при обработке пробы в течение 20 мин) частиц размером 50—74 нм по сравнению с частицами 10—20 нм и 1 нм возрастает соответственно в 2 и 20 раз, а во фтороборной кислоте (при обработке в течение 120 мин) — соответственно в 5 и 28 раз. В зависимости от состава горной породы в нерастворимом остатке по фосфорнокислой схеме, кроме кварца, остаются содержащиеся в породе труднорастворимые минералы, такие, как берилл, топаз, турмалин, циркон, а также ставролит, кианит, андалузит, муллит, силлиманит, пирофиллит, хромит, корунд, рутил и др. После выделения нерастворимого остатка его следует изучить минералогически под микроскопом и внести соответствующие поправки либо обработать  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и определить в нем  $\text{SiO}_2$  косвенным методом. При определении свободной  $\text{SiO}_2$ , если в анализируемой пробе содержатся значительные количества карбонатов или сульфидные минералы, пробу предварительно обрабатывают кислотами (соляной кислотой или царской водкой), отфильтровывают остаток, озоляют и прокаливают при 600—700 °С, что обеспечивает удаление указанных веществ и способствует лучшей растворимости большинства минералов.

Фосфорнокислый метод основан на избирательном растворении силикатов и алюмосиликатов орто- и пирофосфорными кислотами. Продуктами реакции являются кислые фосфаты и пирофосфаты металлов, фосфорнокремниевая кислота и аморфный кремнезем, от которых отделяют кварц по ходу анализа.

*Специальные реактивы.* 1. Ортофосфорная кислота ( $d = 1,75$ ).

2. Фтороборная кислота  $\text{HBF}_4$ . К 75 мл 48%  $\text{HF}$  в платиновой чашке добавляют 32 г перекристаллизованной борной кислоты. Чтобы сохранить определенные свойства препарата, необходимо строго соблюсти стехиометрическое соотношение при приготовлении.

*Выполнение анализа.* Навеску 0,3—0,5 г измельченной до 200 меш породы помещают в коническую колбу из жаростой-

кого стекла вместимостью 100—150 мл. Добавляют 15—25 мл ортофосфорной кислоты, выдерживают в термостате при температуре  $250 \pm 5^\circ\text{C}$  15—17 мин, периодически перемешивая содержимое колбы. Колбу удаляют из термостата и охлаждают (по термометру) до  $40\text{—}30^\circ\text{C}$ . Добавляют 25 мл воды, 15 мл фтороборной кислоты и перемешивают. Через 5 мин осадок отфильтровывают через небольшой плотный фильтр и промывают 3—4 раза горячей водой. Фильтр с осадком переносят в ту же колбу, добавляют 30 мл 10 %-ного раствора NaOH и нагревают на водяной бане в течение 1 ч. Содержимое колбы разбавляют равным объемом воды, фильтр разрывают и отфильтровывают осадок через плотный фильтр. Промывают 5—7 раз горячей водой, 10—15 раз горячей соляной кислотой, разбавленной 1 : 10, и 4—5 раз водой для удаления солей. Фильтр с осадком переносят во взвешенный платиновый тигель, высушивают и прокалывают при температуре  $900\text{—}1000^\circ\text{C}$  до постоянной массы  $m_1$ . К остатку в тигле добавляют 1 мл воды, 8 капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), 5 мл HF, закрывают тигель крышкой и нагревают на плитке с асбестом до полного растворения. Снимают крышку, выпаривают до появления белых паров, охлаждают, добавляют 1—2 мл воды, 5 капель серной кислоты (1 : 1), выпаривают досуха, прокалывают при  $900\text{—}1000^\circ\text{C}$  и взвешивают, получают массу  $m_2$ . Содержание кварца в пробе рассчитывают по разности между массой  $m_1$  и  $m_2$ , отнесенной к массе навески.

### 1.5.2. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Рентгеновское излучение, попадая на зерна кристаллов кварца, отражаясь, дает несколько дифракционных максимумов с характерными для данного кристаллического вещества углами отражения  $\theta$ , которые в свою очередь определяются межплоскостными расстояниями кристалла  $d$ . Соотношение значений  $\theta$  и  $d$  определяется формулой  $n\lambda = 2d \sin \theta$ .

Метод состоит в облучении порошка анализируемого вещества рентгеновским излучением определенной длины волны и в измерении интенсивности излучения того или иного дифракционного максимума, которые затем сравнивают с интенсивностями подобных максимумов, полученных от облучения стандартных смесей сравнения, содержащих определенный процент кварца.

Интенсивность излучения  $I$  в максимуме оценивается при рентгенографической записи функции  $I = f(\theta)$  либо высотой пика (максимума), либо площадью, занимаемой максимумом, а при фотографической регистрации — по почернению соответствующей линии дебаеграммы.

При выполнении анализа необходимо учитывать возможные искажения максимумов за счет взаимоналожения максимумов от других кристаллических фаз, а также влияние степени

измельчения анализируемого материала. Учет возможного взаимоналожения и выбор максимумов, свободных от наложения, основывается на том, что отношение интенсивностей отраженных излучений от разных плоскостей данного кристаллического вещества является постоянной величиной  $I_{d_1}/I_{d_2} = \text{const}$ .

Экспериментально определяя эти отношения для чистого вещества и затем в анализируемой пробе, легко найти максимумы, не подверженные искажениям за счет других веществ. При определении кварца главные помехи вызываются минералом биотитом, который искажает все линии кварца. В этом случае анализ несколько усложняется, так как в результаты измерений приходится вводить поправки.

Если определяемое кристаллическое вещество находится в смеси с другими веществами, то величина интенсивности отражения излучения, при условии отсутствия взаимных наложений максимумов, пропорциональна его содержанию в смеси, т. е.  $I = KC$ , где  $C$  — содержание определяемой кристаллической фазы, а  $K$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от условий проведения анализа и, в частности, от степени измельчения анализируемой смеси.

Для исключения влияния степени измельчения смесей в настоящей методике применяется способ «внутреннего стандарта». В качестве внутреннего стандарта используется чистый флюорит  $\text{CaF}_2$ , дифракционные максимумы которого, как правило, свободны от наложений максимумов посторонних фаз. Во все стандартные смеси сравнения и анализируемые пробы вводится флюорит в количестве 20 %. При использовании внутреннего стандарта главной измеряемой величиной является не интенсивность излучения кварца  $I_K$  или флюорита  $I_\Phi$ , а их отношение  $I_K/I_\Phi$  в характерных для них максимумах, которое свободно от влияний непостоянства степени измельчения.

По данным И. П. Тибукина, автора излагаемой ниже методики, относительная погрешность определений кварца зависит от его содержания (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Относительные погрешности определения кварца рентгенографическим методом

Содержание, %	$d, \text{Å}$				
	3,34	2,45	2,28	1,81	1,54
75,0	3,8	3,2	3,4	3,1	5,2
50,0	3,4	5,4	8,3	3,2	9,1
25,0	5,6	11,6	18,3	5,6	19,4
10,0	6,3	25,4	—	6,8	—
5,0	11,0	—	—	12,4	—

Из приведенных данных видно, что для определения больших содержаний кварца могут быть использованы любые отражения, при этом воспроизводимость определения составляет 3—9%. При содержаниях кварца ниже 25% можно использовать лишь отражения с межплоскостными расстояниями 3,34 и 1,81, при этом относительная погрешность определения возрастает от 6 до 25%.

*Аппаратура. 1.* Дифрактометр УРС-50И.

2. Счетчик импульсов МСТР-4, с помощью которого достигается большая точность измерения высоты пика, чем при его графическом измерении по дифрактограмме.

3. Рентгеновская установка с рентгеновской трубкой БСВ-3, ток накала 10 мА, напряжение на трубке 35 кВ.

4. Гониометр ГУР-3, на котором устанавливаются три щели шириной 0,5 и высотой 7 мм. Межплоскостным расстояниям  $d$  кварца 3,34; 2,45; 2,28; 1,54 Å на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении соответствуют углы  $\theta$  — 16,84°, 23,22°, 25,12°, 32,19°, 39,00°, а  $d$  флюорита: 3,15; 1,93 и 1,64 Å соответствуют углы  $\theta$  — 17,92°, 30,16° и 36,10°.

5. Головка гониометра укомплектована приставкой ГП-4, позволяющей производить вращение кассеты с пробой со скоростью 20 оборотов в минуту.

6. Кассета из плексигласа с выточной выемки диаметром 15 мм и глубиной 0,5 мм.

*Изготовление стандартных смесей и построение градуировочных графиков.* Стандартные смеси сравнения изготавливают из порошка чистого кварца смешиванием его с порошком альбита.

Порошок кварца и альбита тщательно перемешивают с таким расчетом, чтобы получить пять смесей с содержаниями кварца — 5,0; 10,0; 25,0; 50; 75,0%. Для этого отвешенные количества кварца и альбита с размером частиц 0,074 мм (200 меш) помещают в агатовую ступку, смачивают спиртом и растирают пестиком под отражательной лампой до полного высыхания, эту операцию повторяют еще два раза. Отвешивают 100 мг тонкорастертого флюорита и добавляют к нему 400 мг полученной смеси сравнения. Смачивают спиртом и растирают под отражательной лампой до высыхания, повторяя эту операцию три раза.

Полученные смеси запрессовывают при несильном уплотнении в выемку кассеты и разравнивают наружную поверхность гладким предметом. Для этого в кассету насыпают немного сухой смеси, смачивают несколькими каплями спирта и уплотняют. Затем поверх влажной массы насыпают сухую смесь и разравнивают наружную поверхность. Подготовленные таким образом кассеты с пробами сравнения сушат.

Кассету со стандартной смесью устанавливают на головке гониометра и при ее вращении измеряют высоты максимумов

при указанных выше углах  $\theta$  как для кварца, так и для флюорита. Рассчитывают ряд отношений  $I_{\kappa}/I_{\phi}$ , например:

$$\frac{I_{3,34}}{I_{3,15}}; \frac{I_{2,45}}{I_{3,15}}; \frac{I_{2,08}}{I_{1,93}}; \frac{I_{1,54}}{I_{1,64}}.$$

Так поступают для каждой стандартной смеси. По полученным средним из трех замеров величинам отношений  $I_{\kappa}/I_{\phi}$  строят градуировочные графики, откладывая по оси абсцисс содержание кварца в смеси сравнения, а по оси ординат — величину отношения  $I_{\kappa}/I_{\phi}$ .

*Выполнение анализа.* Массу пробы 0,400 г крупностью 200—300 меш смешивают в агатовой ступке с 100 мг порошка флюорита. Смесь смачивают спиртом и растирают пестиком под лампой до высыхания; эту операцию повторяют еще два раза.

Подготовленную смесь делят на две равные части и каждую из них впрессовывают в две кассеты так, как указано было выше для стандартных смесей.

Измерения производят в два этапа.

1 этап. Определяют, какие из максимумов отражений не имеют наложений. Для этого в первой кассете измеряют максимумы пяти отражений кварца и трех отражений флюорита и рассчитывают отношения интенсивностей отражений для кварца и отдельно для флюорита (составляют две таблицы по приведенному ниже образцу, см. табл. 4 и 5).

Сравнивая отношения отражений для кварца в стандартной смеси с отношениями в пробе, видим, что наложение имеет место от грани с  $d$  2,45 и, следовательно, в данном примере максимумом от этой грани пользоваться нельзя. Сравнивая отношения отражений для флюорита, видим, что помех со стороны сопутствующих фаз нет.

2 этап. Для неискаженных максимумов рассчитывают отношения  $I_{\kappa}/I_{\phi}$  и по найденным значениям по градуировочному графику находят искомое содержание кварца в процентах.

На место первой кассеты вставляют вторую и производят измерение интенсивностей только тех максимумов, в которых нет наложения. Находят искомое содержание кварца.

Из двух результатов рассчитывают среднее значение.

Наибольшие помехи при определении кварца вызывает присутствие в пробах биотита. Этот минерал присутствует в горных породах и пылях очень часто, что резко ограничивает применение описанной выше методики.

Наиболее полное наложение отражений биотита наблюдается для плоскостей кварца с  $d$  3,34 и 1,81.

Если в пробе присутствует биотит, в расчет содержания кварца в пробе необходимо ввести соответствующую поправку.

В присутствии биотита отношение интенсивностей от плоскостей кварца с  $d$  3,34 и 1,81 согласно табл. 3 равно:

$$\frac{I_{3,34}}{I_{1,81}} = 2,1 = \frac{I_1 - X}{I_2 - Y},$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — соответственно суммарные (искаженные) интенсивности за счет вклада отражения от биотита,  $X$  и  $Y$  — интенсивности от биотита — на месте отражений кварца от плоскостей с  $d$  3,34 и 1,81 Å.

ТАБЛИЦА 3

Отношение интенсивностей различных отражений от кристаллов кварца в стандартной смеси сравнения и пробе (каждое отношение характеризуется межплоскостным расстоянием)

$d, \text{Å}$	Стандартная смесь сравнения				
	3,34	2,45	2,28	1,81	1,54
3,34	1	0,29	0,24	0,49	0,36
2,45	3,5	1	0,86	1,70	1,27
2,28	4,1	1,17	1	1,98	1,48
1,81	2,1	0,59	0,51	1	0,75
1,54	2,7	0,79	0,69	1,36	1
	Пр о б а				
3,34	1	0,42	0,24	—	—
2,45	2,41	1	0,56	—	—
2,28	4,1	1,17	1	—	—
1,81	—	—	—	1	—
1,54	—	—	—	—	1

Если в отдельном эксперименте установить величины  $X$  и  $Y$  или их отношения, например  $X/Y=8,1$ , то, решая два уравнения относительно  $X$  и  $Y$ , нетрудно рассчитать поправки на биотит:

$$I_{3,34} = 1,835I_2 - 0,35I_1,$$

$$I_{1,81} = 1,350I_2 - 0,167I_1.$$

Отнеся исправленные величины к неискаженному отражению флюорита (табл. 4), рассчитывают  $I_K/I_\Phi$  и по градуировочному графику находят содержание кварца.

ТАБЛИЦА 4

Отношение интенсивностей различных отражений от кристаллов флюорита в стандартной смеси сравнения и пробе

$d, \text{Å}$	Стандартная смесь сравнения			Проба		
	3,15	1,93	1,64	3,15	1,93	1,64
3,15	1	0,77	0,23	1	0,77	0,23
1,93	1,30	1	0,32	1,30	1	0,33
1,64	4,2	3,1	1	4,2	3,1	1

### 1.5.3. МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на подсчете под микроскопом относительного числа частиц кремнезема в поле зрения. Для лучшей видимости частиц кремнезема применяется иммерсионный метод с использованием жидкости с показателем преломления 1,539.

Для обогащения пробы кремнеземом может быть использовано центрифугирование с тяжелой жидкостью с  $d$  2,8, при этом в легкой фракции концентрируются зерна кварца. Проба предварительно истирается до размера зерен 0,01—0,06 мм, переизмельчения следует избегать, так как зерна кварца меньше 0,01 мм становятся плохо видимыми, что может привести к большим погрешностям.

## 2. АЛЮМИНИЙ

Алюминий — Al — порядковый номер 13, относительная атомная масса 26,98 — химический элемент главной подгруппы III группы периодической системы Д. И. Менделеева. Природный алюминий состоит из одного стабильного изотопа  $^{27}\text{Al}$ .

Алюминий, подобно кислороду и кремнию, относится к самым распространенным элементам. Его содержание в литосфере, по данным А. П. Виноградова, 8,8%. Он является главным компонентом алюмосиликатов, составляющих основную массу земной коры. Алюминий входит в состав 270 минералов. Проявляя высокое сродство к кислороду, алюминий образует в природе оксид — корунд и гидроксиды — бёмит, диаспор и гидраргиллит. Среднее содержание алюминия в алюмосиликатных породах различного петрографического состава различно: в осадочных породах оно достигает максимума — 10,4 % Al, в основных и средних — 8,8 % Al, в кислых — 7,7 % Al и в ультракислых — 1,8 % Al.

Основным источником промышленного получения алюминия являются бокситы — породы, содержащие алюминий в виде водного или безводного оксида. Другими источниками промышленного получения алюминия являются нефелиновые породы (особенно нефелиновый сиенит), содержащие нефелин —  $\text{NaAlSiO}_4$  (35,7 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 42,4 %  $\text{SiO}_2$  и 21,1 %  $\text{H}_2\text{O}$ ); алунитовые породы, содержащие алунит —  $\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$  (37,0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11,4 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 38,6 %  $\text{SO}_3$  и 13,0 %  $\text{H}_2\text{O}$ ); кианитовые сланцы, содержащие минералы кианит (дистен), силлиманит и андалузит, последние имеют одинаковый химический состав и химическую формулу  $\text{AlOAlSiO}_4$  и содержат 63,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 36,8 %  $\text{SiO}_2$  [14]. Теоретически неисчерпаемым источником алюминия является главный минерал глин — каолинит  $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  (39,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,5 %  $\text{SiO}_2$ , 14,0 %  $\text{H}_2\text{O}$ ), однако использование его ограничено из-за технологических трудностей переработки.

Вследствие широкого распространения соединений алюминия в природе практически трудно найти минеральные вещества, не связанные геохимически с алюминием и не содержащие его.

При установлении химического состава минерального сырья большая часть аналитических исследований приходится на определение средних содержаний  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (от 1 до 30 %) как одного из главных породообразующих компонентов. В меньших масштабах проводится определение при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3 < < 1\%$  — в карбонатах, железных рудах, технологических продуктах и других материалах. Высокие содержания алюминия

определяют, как правило, при оценке качества бокситов и продуктов их переработки.

Таким образом, аналитикам геологической службы придется определять алюминий в минеральных веществах различного состава в широком диапазоне концентраций.

Отличительные особенности строения атома алюминия служат основой для получения различного рода аналитических сигналов в методах его определения.

Под воздействием частиц различной энергии на алюминий в результате ядерных реакций образуются радиоактивные изотопы, по интенсивности излучения которых рассчитывают содержание алюминия. Так, под воздействием  $\alpha$ -частиц с энергией 5—5,5 МэВ происходит активация  $^{27}\text{Al}$  по реакции  $^{27}\text{Al}(\alpha, n)^{30}\text{P}$ . Образующийся в результате ядерной реакции радиоактивный изотоп фосфора имеет период полураспада 2,5 мин и испускает позитронное излучение с максимальной энергией 3,24 МэВ [21, 52].

При облучении алюминия потоком тепловых нейтронов происходит его активация с образованием радиоактивного изотопа  $^{28}\text{Al}$  с периодом полураспада 2,3 мин по реакции  $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$  [51]. На основе приведенных реакций разработаны ядерно-физические методы определения алюминия.

Весьма перспективна активация алюминия  $\alpha$ -квантами высоких энергий для повышения чувствительности и селективности определения алюминия в присутствии других компонентов при анализе минерального сырья.

В нормальном состоянии 13 электронов, окружающих ядро атома алюминия, распределены по энергетическим уровням в следующем порядке  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ . При облучении алюминия рентгеновским излучением или электронами (катодным лучом) надлежащей энергии происходит перераспределение электронов атома алюминия по его энергетическим уровням.

При переходе атома алюминия из возбужденного состояния в нормальное избыток энергии излучается, образуя рентгеновский спектр. Аналитическим сигналом при определении алюминия рентгенофлуоресцентным методом служат  $K_{\alpha 1,2}$ -линии рентгеновского характеристического спектра. Так как эти линии характеризуются длиной волны 0,8323 и 0,8321 нм и имеют энергию излучения около 1,5 кэВ, для регистрации аналитического сигнала необходимы вакуумные спектрометры.

Три электрона наружного слоя  $3s^2$  и  $3p^2$  в атоме алюминия являются валентными. Их потенциалы ионизации равны 5,98; 18,82; 28,44 эВ. Потенциал ионизации четвертого электрона 119,96 эВ.

В электрической дуге или искре легко возникают линейчатые спектры нейтральных или ионизированных атомов алюминия в области ультрафиолетового света; при атомизации вещества в пламени газовой горелки атомный спектр алюминия

обычно недостаточно интенсивен и более характерно испускание молекулярного спектра монооксида алюминия в видимой области. Наиболее подходящим для определения алюминия по атомному спектру является пламя ацетилен-оксид азота (I).

На измерении интенсивности излучения или поглощения света атомами алюминия основаны эмиссионный и соответственно атомно-абсорбционный методы.

Химические и физико-химические методы основаны на измерении массы  $Al_2O_3$ , образовании малодиссоциированных соединений, а также абсорбции света растворами окрашенных комплексных соединений.

Состояние алюминия в растворе, а также его способность образовывать различные соединения имеют отличительные особенности, обусловленные его положением в Периодической системе.

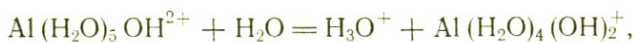
Согласно строению атома максимальная степень окисления алюминия равна трем. При нормальных условиях соединения алюминия степени окисления +1 и +2 неустойчивы, поэтому в химических соединениях ион алюминия всегда находится в степени окисления, равной +3.

Алюминий обладает очень большим сродством к кислороду; в кислородных соединениях он связан с другими атомами кислородными мостиками ( $-O-Al-O-Al-O$ ).

Безводный оксид алюминия  $Al_2O_3$  (или глинозем) существует в двух аллотропических формах:  $\alpha Al_2O_3$  и  $\gamma Al_2O_3$ . Первая получается при нагревании гидроксида алюминия выше  $1000^\circ C$ , мало гигроскопична и практически не растворяется в воде и в минеральных кислотах. Вторая форма образуется при обезвоживании гидроксида алюминия при низкой температуре ( $\sim 450^\circ C$ ), легко поглощает воду, растворяется в кислотах.

В комплексных соединениях ион  $Al^{3+}$  характеризуется координационными числами 4 и 6.

В водных растворах  $Al^{3+}$  образует аквакомплекс  $Al[H_2O]_6^{3+}$ , легко подвергающийся гидролизу с образованием при  $pH \approx 3$  основных гидроксиокомплексов, а при  $pH=6-8$  — малорастворимого гидроксида алюминия —  $Al(OH)_3$ . При дальнейшем повышении  $pH$  гидроксид растворяется за счет присоединения четвертой частицы  $OH^-$  и образования алюминат-иона:



Из сказанного следует, что для количественного выделения алюминия из раствора в форме гидроксида необходимо строго регулировать рН раствора.

Ввиду большой склонности Al (III) к гидратации большая часть реакций алюминия в водных растворах протекает медленно и не всегда до конца. Кроме того, гидратированные формы гидроксида склонны к полимеризации с образованием труднорастворимого осадка, поэтому отфильтрованный осадок гидроксида не следует оставлять на длительное время нерастворенным на фильтре. Свежеосажденный гидроксид легко растворяется в разбавленных и хуже в концентрированных минеральных кислотах.

Способность алюминия образовывать в щелочной среде алюминаты широко используется в анализе для отделения алюминия. Однако этот прием не применим для отделения малых количеств алюминия ( $< 0,1\%$ ), по-видимому, вследствие сорбции алюминия на осадке гидроксидов.

Получаемые при определенных условиях труднорастворимые неорганические соединения алюминия широко используются в анализе. К таким соединениям, кроме гидроксида, относятся фосфат  $AlPO_4$ , фторалюминат натрия  $Na_3AlF_6$ , а среди многочисленных органических соединений о-оксихинолят алюминия, бензоат и др. [46].

Ионы алюминия проявляют среднюю склонность к комплексообразованию. Из неорганических комплексных соединений в химическом анализе чаще всего используются фториды. Комплекс алюминия с фторидом устойчив в слабокислых средах, а при  $pH \geq 9,8$  он полностью разрушается.

Наибольшее значение приобрели растворимые комплексные соединения алюминия с комплексонами — натриевой солью этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЭДТА) и диаминциклогексантетрауксусной кислоты (ДСТА) [37]. Эти соединения получают при определении алюминия титриметрическими методами. Указанные комплексоны применяются и для маскирования алюминия. В химическом анализе используется также образование комплексных соединений алюминия в щелочных средах с оксалатами, цитратами и тартратами, а при  $pH 4-9$  — с фторидами.

Для ионов алюминия пока не известны специфические цветные реакции в водных растворах. Применяющиеся реагенты для фотометрического определения алюминия требуют предварительного маскирования сопутствующих элементов или отделения их. До недавнего времени наиболее распространенным реагентом для фотометрического определения Al был алюминон. В последние годы широкое распространение в анализе минерального сырья получили ксиленоловый оранжевый и антразохром, а при определении Al в сложных объектах хромозол КС.

Методы определения алюминия в минеральном сырье

Вид анализа	Метод	Интервал определяемых содержаний $Al_2O_3$ % (категория точности)	Факторы, ограничивающие применимость методики	Объекты анализа	Навеска, г
Химический и физико-химический	Гравиметрический	0,5—100 (I)	Элементы, образующие малорастворимые гидроксиды при pH=5—6	Стандартные растворы, силикаты, бокситы, пески, минералы	0,5—1
	Титриметрический комплексометрический	35—70 (I)	$MgO > 2,5\%$ ; $Cr$ , $V > 1\%$	Бокситы	0,1—0,2
	комплексометрический (фторидный)	1—70 (III)	$Mn > 2\%$ , $Mo$ , $W > 5\%$ $Nb > 1\%$ , $F > 0,3\%$ , $Sn > 0,3$ и др.	Минеральное сырье, не содержащее мешающих элементов	0,1—0,5
	Фотометрический По реакции с алюминоном	0,1—25 (III)	Элементы, образующие окрашенные растворы	Минеральное сырье, не содержащее мешающих элементов	0,1
	По реакции с антразохромом	0,01—20 (III)	$Be > 0$ , $Op$ %, $TiO_2$ , $V_2O_5$ ; $Cr_2O_3$ при содержании $\geq$ содержанию $Al_2O_3$	Силикаты	0,1
	По реакции с кселеноловым оранжевым	0,01—3 (III)	$TiO_2 > 1,5\%$	Железные руды	0,5
	По реакции с хромазолем КС	0,1—15 (III)	$F$ , $V_2O_5 > 1\%$	Минеральное сырье, не содержащее мешающих элементов	0,05
Оптический спектральный	Эмиссионный	1—5 (III)	$H_2O$	Зерна минералов	0,01—0,005
	Атомно-абсорбционный	0,1—30 (III)	—	Карбонаты, силикаты	0,1
Рентгеноспектральный	Флуоресцентный	0,1—100 (III)	—	Силикаты	1,5
Ядерно-физический	Нейтронный активационный (с активацией нейтронами изотопного источника)	20—60 (III)	—	Бокситы	50

Трудоемкость химических методов определения алюминия стимулировала развитие физических методов — спектральных (эмиссионных и атомно-абсорбционных), рентгеноспектральных, ядерно-физических. Однако широкое внедрение этих методов еще затруднено. Таким образом, несмотря на имеющиеся многочисленные методы определения алюминия, проблема высокоэффективного определения его в минеральном сырье еще не решена.

При анализе минерального сырья количественное определение алюминия проводят, как правило, наряду с определением других порообразующих элементов при выполнении многокомпонентного анализа, и лишь в отдельных видах минерального сырья возникает необходимость в определении только алюминия.

Для определения алюминия широко применяются как химические, так и физические методы. Из химических наиболее распространены титриметрические и фотометрические методы, из физических — атомно-абсорбционный, рентгенофлуоресцентный и нейтронно-активационный.

Ниже приведено описание методик определения алюминия при анализе различных видов минерального сырья (табл. 5).

## 2.1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Химические методы определения алюминия включают операции вскрытия анализируемой пробы и переведение алюминия в раствор, отделение или маскирование мешающих элементов и измерение концентрации алюминия.

В зависимости от анализируемого объекта и поставленной перед аналитиком задачи применяют тот или иной способ разложения пробы и переведения всех или части компонентов в раствор. Так как алюминий является составной частью алюмосиликатов и других подобных соединений, чтобы высвободить его, необходимо разрушить кристаллическую структуру алюмосиликата. Достигается это в процессе реакции взаимодействия анализируемых веществ со щелочами или солями щелочных металлов при высокой температуре. Алюминий при этом переходит в соединения, хорошо растворимые в кислотах и концентрированных растворах щелочей.

Полное разрушение кристаллической структуры происходит при обработке алюмосиликатов фтористоводородной кислотой в смеси с другими кислотами. Поскольку фтор количественно удалить трудно, этот прием можно рекомендовать для последующего определения алюминия методами, для которых фтор не является мешающим, например атомно-абсорбционным или предусмотреть количественное удаление фтора. Ме-

тодики вскрытия наиболее распространенных объектов для алюминия — силикатов и бокситов приведены в главах 3 и 4.

Как уже упоминалось, алюминий относится к элементам, для которых еще нет высокоселективных реакций, пригодных для его определения химическими методами в присутствии других элементов, поэтому все известные методики включают отделение алюминия или маскирование мешающих элементов-примесей.

Для отделения алюминия от сопутствующих элементов применяются методы осаждения труднорастворимого гидроксида, а также малорастворимых солей с органическими реагентами — бензоатом аммония, 8-оксихинолином, купферроном. Достаточно широко используется в анализе способность алюминия образовывать в щелочных средах при  $\text{pH} > 10$  растворимый алюминат, что позволяет отделить алюминий от всех элементов образующих малорастворимые гидроксиды в этих условиях.

В табл. 6 охарактеризованы методы отделения алюминия от других элементов различными реагентами. Известные методы разделения (как и маскирования) не приводят к абсолютно полному разделению или маскированию, ионы элементов, остающиеся свободными (в соответствии с произведением растворимости или константой устойчивости), могут оказывать влияние на результаты определения. Поэтому применимость того или иного соединения для отделения алюминия в каждом новом методе определения требует предварительного изучения.

В анализе минерального сырья наиболее распространен гидролитический метод. Алюминий в виде малорастворимого гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-32}$ ) отделяют при  $\text{pH} = 6,0\text{—}6,5$  от многих элементов. Для гидролитического разделения в раствор вводят аммиак или уротропин, который в слабокислых растворах взаимодействует с  $\text{H}^+$  с образованием формальдегида и аммиака по реакции [44]:



Для проведения гидролитического разделения в растворе, полученном после разложения анализируемой пробы (или выделения из ее раствора кремниевой кислоты) путем нейтрализации избытка кислоты в горячем растворе создают среду, близкую к нейтральной ( $\text{pH} 6\text{—}8$ ). При этом почти все трех- и четырехвалентные элементы в результате гидролиза образуют труднорастворимые гидроксиды и выпадают в осадок, а одно- и двухвалентные элементы остаются в растворе. Условия полного осаждения элементов зависят от концентрации их в растворе, солевого состава, температуры раствора и других факторов. Поэтому в конкретных условиях элементы могут распределяться между раствором и осадком.

## Методы отделения алюминия от сопутствующих элемен

Реагент, применяющийся для отделения алюминия	pH	Содержание $Al_2O_3$ , %	Элементы, от которых Al отделяется полностью или частично
$NH_4OH$	6—7	1—75	Li, [B], Na, Mg, K, Ca, Cr (VI), [Mn], [Fe (II)], [Co], [Ni], [Cu], [Zn], Rb, Sr, Cs, Ba
NaOH или KOH	13	30—75	Be, [Mg], [P], [Ca], Ti, Mn, Fe (III), Zr, Th
Уротропин	6—6,5	1—75	Li, [Be], Na, Mg, K, Ca, Mn, Co, Ni, [Cu], Zn, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Pb
Бензоат аммония	3,5—4	20—60 мг	Li, Be, Na, Mg, K, Ca, V (V), Mn (II), Fe (II), Co, Ni, Zn, Cd, Ba, Hg (II), Pb
Оксихинолин	4,2—9,8	1—75	Li, Be, B, Na, Mg, P, K, Ca, [Sc], [Y], Nb, Mo, [Ce], Ta
Купферрон	2н. HCl или $H_2SO_4$		Ti, V, Fe (III), Sr, Nb, Sn, Sb, Hf, Ta, U (IV)
	3—4,5		Na, Mg, K, [Cr (III)], Mn, Sr, [In], Ba, [Te], [Th], [U]

## тов, применяющиеся при анализе минерального сырья

Элементы, от которых алюминий не отделяется	Рекомендуется для применения		
	Объект	Стадия анализа	Метод
Be, P, Ti, V (IV), Cr (III), Cu, Ga, As, Zr, Nb, In, PЗЭ, Ta, Tl, U	Силикаты, бокситы и другие объекты	После отделения $SiO_2$	Гравиметрический, фотометрический
Na, [Mg], Si, [P], K, Ca, V, Mo, W	Бокситы	При вскрытии с последующим выщелачиванием плава водой	Титриметрический
Be, P, Ti, V (IV), Cr (III), Fe (III), Ga, As, Zr, Nb, In, PЗЭ, Ta, Tl, U	Силикаты, бокситы и другие объекты	После отделения $SiO_2$	Гравиметрический, титриметрический, фотометрический
Ti, V (IV), Cr (III), Zr, Sn (IV), Ce (IV), Bi, Th	Глины, некоторые силикаты	После переведения пробы в раствор	Титриметрический
Ti, Cr (III), Mn (II), Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo (VI), Ag (I), Cd, W, Hg (I), Hg (II), Bi, Th, U	Минералы	После отделения $SiO_2$	Гравиметрический
Be, B, Na, Mg, P, K, Cr (III), Mn, Ni, Zn, U	Минералы	После отделения $SiO_2$	Гравиметрический
Be, P, Ga, Ge, Er			

При гидролитическом разделении необходимо учитывать возможность образования отдельными элементами комплексных аммиакатов. По произведению растворимости гидроксидов металлов и ориентировочному содержанию элементов, например в силикатных породах, можно рассчитать интервалы рН осаждения гидроксидов и образования аммиакатов (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Величины рН осаждения гидроксида и образования аммиачных комплексов компонентами горных пород при гидролитическом осаждении алюминия аммиаком

Компонент		Концентрация, моль/л	рL при 25 °С	рН осаждения гидроокисей		рН образования аммиакатов	Выход гидроксидов, %
Формула	%			Начало	Конец		
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1,0	$2 \cdot 10^{-4}$	30,2	5,1	5,8	—	99,0
$\text{SnO}_2$	0,5	$1,18 \cdot 10^{-4}$	56	1,0	1,5	—	99,0
$\text{TiO}_2$	1,0	$2,04 \cdot 10^{-4}$	29	1,35	2,35	—	99,0
$\text{ZrO}_2$	0,5	$5,9 \cdot 10^{-5}$	25,5	3,36	4,36	—	99,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	32	4,1	5,1	—	99,9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	37,5	2,46	3,46	—	99,9
$\text{FeO}$	5,0	$1,1 \cdot 10^{-3}$	15	7,98	8,98	—	99,8
$\text{MnO}$	1,0	$3,64 \cdot 10^{-4}$	12,35	9,55	10,55	—	99,0
$\text{MgO}$	5,0	$1,46 \cdot 10^{-3}$	9,22	10,81	11,81	8,3—11,00	99,9
$\text{CaO}$	5,0	$1,35 \cdot 10^{-3}$	5,26	12,8	14,4	8,8—11,0	99,9
$\text{BeO}$	0,5	$2,33 \cdot 10^{-4}$	17,7	6,97	7,97	—	99,0
$\text{CuO}$	0,5	$1,03 \cdot 10^{-4}$	19,3	6,35	7,35	4,3—8,3	99,0
$\text{ZnO}$	0,5	$1,0 \cdot 10^{-4}$	17,15	7,40	8,40	5,8—7,9	99,0
$\text{CdO}$	0,5	$0,87 \cdot 10^{-5}$	13,66	9,25	10,25	5,8—11,0	99,0
$\text{PbO}$	0,5	$4,2 \cdot 10^{-5}$	19,50	6,44	7,44	—	99,0
$\text{NiO}$	0,5	$1,08 \cdot 10^{-4}$	14,7	8,63	9,63	5,8—9,8	99,0
$\text{CoO}$	0,5	$1,08 \cdot 10^{-4}$	14,8	8,60	9,60	6,3—10,3	99,0

Для заданных концентраций рассматриваемых элементов и аммиака расчет рН осаждения гидроксида произведен по формуле

$$\text{pH} = 14 + \frac{\text{p}C_{\text{M}}}{n} - \frac{\text{p}L}{n},$$

где 14 — отрицательный логарифм ионного произведения воды;  $C_{\text{M}}$  — исходная концентрация катиона, моль/л, рассчитанная для указанных в табл. 7 содержаний компонентов с пересчетом на навеску 0,5 г и объем раствора 250 мл;  $n$  — число гидроксильных групп в гидроксиде металла (для титана и цирко-

ния  $n=2$  в соответствии с составом ионов  $TiO^{2+}$  и  $ZrO^{2+}$ );  $pL$  — отрицательный логарифм произведения растворимости.

Расчет  $pH$  образования аммиачных комплексов произведен по Я. Бьеррму [16].

Как следует из приведенных в табл. 7 данных при введении в кислый раствор аммиака до  $pH \sim 6$ , алюминий может быть отделен от бериллия, магния, кальция, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и других элементов.

### 2.1.1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Для определения алюминия гравиметрическим методом используется его способность образовывать с некоторыми неорганическими и органическими реагентами малорастворимые соединения постоянного состава. Однако все известные реагенты, применяющиеся для осаждения алюминия малоселективны, поэтому гравиметрические методы могут быть применены лишь после отделения алюминия от сопутствующих элементов или на их содержание в результате вносят поправку.

Гравиметрический метод определения алюминия по массе  $Al_2O_3$  применяется при анализе минералов, для аттестации стандартных образцов состава минерального сырья, при выполнении арбитражных анализов. Массу  $Al_2O_3$  в этом методе рассчитывается по разности  $\sum(X_mO_n + Al_2O_3) - \sum X_mO_n$ , где  $X$  — элемент, который образует малорастворимый гидроксид ( $Fe(III)$ ,  $Ti(IV)$ ,  $Zr(IV)$  и др.  $X_mO_n$  — форма оксида этого элемента, получающегося после прокалывания.

Точность определения алюминия этим методом зависит от соотношения масс оксидов элементов в сумме и точности установления каждого компонента суммы. При благоприятном соотношении оксидов — много алюминия и мало других компонентов — возможно получение высокоточных результатов. Методика определения алюминия в минеральном сырье «по разности» хорошо изучена и приведена в руководствах. Гравиметрический метод широко применяется для установки титра алюминия в стандартных растворах, не содержащих элементов, осаждающихся вместе с алюминием.

Для определения алюминия в стандартных растворах часть стандартного раствора 25—50 мл, содержащую 25—50 мл  $Al_2O_3$  и отмеренную калиброванной пипеткой, переносят в стакан вместимостью 150—200 мл. Если раствор очень кислый, его нейтрализуют по метиловому оранжевому разбавленным раствором аммиака до переходной окраски индикатора. К слабокислому раствору добавляют 1 г азотнокислого аммония и 15 мл уротропина. Раствор с осадком помещают на теплую плитку или нагретую водяную баню на 30—40 мин. Выпавший осадок гидроксида алюминия отфильтровывают на

фильтре «белая лента» и промывают горячим 2%-ным раствором нитрата аммония. Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, подсушивают на плитке, озоляют фильтр, а затем прокалывают осадок при температуре 1100—1200 °С до постоянной массы. Первый раз прокалывают в течение 30 мин, последующие по 15 мин. После каждого прокалывания тигель, накрытый крышкой, охлаждают в течение 30 мин в эксикаторе с хлористым кальцием.

Титр стандартного раствора алюминия (в мг/мл  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) рассчитывают, разделив массу прокаленного осадка на объем стандартного раствора (в мл), взятого для анализа.

Осаждение гидроксида алюминия может быть проведено и аммиаком. В этом случае к раствору, подготовленному для осаждения алюминия, добавляют несколько капель индикатора метилового красного и добавляют раствор аммиака до желтого окрашивания индикатора и две-три капли избытка. Далее поступают, как в случае осаждения уротропином.

### 2.1.2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Из титриметрических методов широкое распространение для определения алюминия получил комплексонометрический метод. Методики основаны на реакции взаимодействия алюминия с комплексоном III (натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты) и комплексоном IV (натриевой соли 1, 2-диаминоциклогексан-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты — ДСТА). В отечественной аналитической практике для определения алюминия широко применяется комплексон III.

Al (III) образует с комплексоном III комплексное соединение средней прочности ( $pK = 16,3$ ) [37]. Полнота выхода комплекса сильно зависит от pH, что связано с легкой гидролизуемостью ионов алюминия. Максимальный выход комплекса  $[\text{AlY}]^-$  — достигается при pH 3,5—4,5 [44] — в условиях, при которых большая часть ионов алюминия гидролизována. Это приводит к резкому замедлению реакции комплексообразования и препятствует прямому комплексонометрическому титрованию алюминия.

Малая скорость образования комплексоната алюминия требует приемов обратного титрования при комплексонометрическом определении алюминия, а способность образовывать комплексонат средней прочности позволяет использовать косвенные методы с разрушением комплексоната. Комплексонометрический метод, включающий обратное титрование, и косвенный широко применяются при определении алюминия в минеральном сырье.

Методика рекомендуется для определения  $Al_2O_3$  при содержании 35—70 % по I категории точности [32]. Она не применима к бокситам, содержащим более 2—3 %  $MgO$ .

Методика основана на образовании комплексоната алюминия при pH 5,0—5,5 после добавления избытка комплексона III и нагревания раствора до кипения. Оставшийся в растворе свободный комплексон оттитровывают цинком в присутствии кислородного оранжевого в качестве индикатора. Определению мешают  $Fe(III)$ ,  $Ti(IV)$ ,  $Zr(IV)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Sn(IV)$ , образующие в тех же условиях устойчивые комплексонаты. Некоторые из них отделяются в процессе вскрытия пробы и перевода алюминия в раствор.

Для вскрытия бокситов применяют сплавление со смесью едкого кали и перекиси натрия ( $\sim 15:1$ ). Плав выщелачивают небольшим объемом воды. При этом создается высокая щелочность (5—6 M по КОН и NaOH), и алюминий полностью переходит в раствор\*, а железо, титан, цирконий и другие элементы, образующие малорастворимые гидроксиды, остаются в осадке. Алюминий частично может остаться в осадке в присутствии значительных количеств магния. При анализе бокситов, содержащих менее 2 %  $MgO$ , мы не наблюдали заниженных результатов, а в случае содержания 7 %  $MgO$  результаты оказывались заниженными на 1—1,2 % (по  $Al_2O_3$ ).

В раствор вместе с алюминием могут перейти элементы, образующие амфотерные гидроксиды и растворимые соли: хром, марганец, цинк, олово, вольфрам, молибден, ванадий и др. Эти элементы оказывают различное влияние: одни частично восстанавливаются комплексоном и образуют комплексонаты, например  $Cr(III)$ , другие искажают окраску индикатора в процессе титрования, например  $Mn(II)$ ,  $Mo(VI)$  и др. В целом эти элементы завышают результаты, и метод не следует применять к бокситам, содержащим в сумме более 1 % указанных элементов.

Методика рекомендуется для определения алюминия в бокситах, содержащих 35—70 %  $Al_2O_3$ . Стандартное отклонение для этого интервала составляет 0,2—0,3 %.

Высокая воспроизводимость результатов достигается за счет полного вскрытия боксита, перевода алюминия в раствор, стехиометрического взаимодействия алюминия с комплексоном III, четкой индикации конечной точки при титровании и применения в качестве титранта раствора, приготовленного из чистого металла.

\* Создание высокой щелочности очень важно в самом начале выщелачивания, последующее разбавление не сказывается на состоянии алюминия. Если первоначальный раствор более разбавлен, алюминий частично (1—2 %) остается в осадке.

*Специальные реактивы.* 1. Буферный раствор ацетатный, рН 5,5. 250 г ацетата натрия ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$ ) и 20 мл ледяной уксусной кислоты растворяют в 1 л воды.

2. Комплексон III,  $\sim 0,05 \text{ M}$  раствор. 20 г комплексона III растворяют в 1 л воды.

3. Цинк хлористый,  $0,05 \text{ M}$  раствор. 3,2690 г металлического цинка растворяют в 25 мл соляной кислоты (1 : 1) при слабом нагревании. Упаривают раствор до 10 мл и переносят в колбу вместимостью 1 л. Доливают до метки водой, перемешивают.

4. Ксиленоловый оранжевый,  $0,1 \%$ -ный раствор.

*Выполнение анализа.* Навеску боксита 0,2000 г, взятую по разности с точностью  $\pm 0,0001 \text{ г}$ , помещают в никелевый тигель, в котором предварительно расплавляют и обезвоживают 7 г едкого кали. Добавляют 0,5 г пероксида натрия, накрывают тигель крышкой и помещают в муфель, нагретый до  $500^\circ\text{C}$  (терморегулятор муфеля устанавливают на  $750^\circ\text{C}$ ), в течение 15—20 мин повышают температуру до  $750^\circ\text{C}$  и при этой температуре выдерживают тигель в течение 5 мин. Остывший тигель помещают в стакан вместимостью 200 мл (в вертикальном положении), осторожно добавляют в тигель небольшими порциями воду (не превышая  $2/3$  объема тигля) и закрывают стакан покровным стеклом. После того как весь плав растворится, раствор из тигля переливают в стакан, тигель тщательно обмывают горячей водой. Объем раствора не должен превышать 100—120 мл. Раствор нагревают до кипения. Если раствор окрашен в зеленый цвет солями марганца (VI), добавляют несколько капель этилового спирта для восстановления и осаждения марганца в виде оксида  $\text{Mn(IV)}$ . После остывания раствор переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл, доводят до метки водой и перемешивают. Отфильтровывают часть раствора через двойной фильтр «белая лента» в сухую колбу. Первую порцию фильтрата отбрасывают. Отбирают пипеткой 50 мл фильтрата и переносят в стакан на 200 мл, добавляют из пипетки 15 мл раствора комплексона III и 2—3 капли ксиленолового оранжевого. Затем добавляют по каплям соляную кислоту, разбавленную 1 : 1 до появления желтого окрашивания и нагревают до кипения. Добавляют 20 мл ацетатного буферного раствора (отмеренного цилиндром) и снова нагревают до кипения. В остывшем растворе оттитровывают избыток комплексона раствором цинка (II). По объему раствора цинка (II), израсходованного на титрование, рассчитывают содержание алюминия в пробе:

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{(V_1 - V_2K) TV_3 \cdot 100}{mV_4},$$

где  $V_1$  — объем раствора комплексона (15 мл);  $V_2$  — объем раствора цинка (II), израсходованный на обратное титрова-

ние, мл;  $K$  — поправочный коэффициент,  $K = \frac{15 \text{ мл}}{V_{\text{ZnCl}_2} \text{ мл}}$ , определяется титрованием трех объемов (по 15 мл) комплексона раствором цинка в присутствии 20 мл буферного раствора и 50 мл воды,  $V_{\text{ZnCl}_2}$  — усредненный объем цинка (II), израсходованный на титрование;  $T$  — титр раствора комплексона по  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , мг/мл,  $T = \frac{2,549}{K}$ ;  $V_3$  — общий объем раствора (200 мл);  $m$  — навеска, мг;  $V_4$  — объем аликвотной части раствора (50 мл).

Расчет содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в пробе ведется на сухую навеску.

Влажность образца определяют в тот же день высушиванием отдельной навески при температуре  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ\*

Методика рекомендуется для определения алюминия при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 1 до 75 % по III категории точности.

В отличие от методики определения алюминия по обратному титрованию избытка комплексона, комплексонометрический фторидный метод основан на том, что алюминий и ионы других металлов, образующих устойчивые комплексонаты, переводятся при pH 5—5,5 в комплексы с комплексоном III. Избыток комплексона оттитровывают раствором соли цинка, затем в раствор вводят фторид натрия, при этом разрушаются комплексонаты алюминия и титана, образующие прочные фторидные комплексы. Освободившийся комплексон оттитровывают раствором соли цинка с кенленоловым оранжевым в качестве индикатора.

Методика отличается значительно большей избирательностью, чем методика по обратному титрованию, и с успехом применяется без предварительного отделения алюминия. Однако, несмотря на то, что различие в величинах констант нестойкости комплексоната алюминия ( $\text{p}K=16,3$ ) и фторида алюминия ( $\text{p}K=19,84$ ) достаточно для практически полного образования фторида алюминия, реакция  $[\text{AY}]^- + \text{NaF} \rightarrow [\text{AlF}_n]^{-(n+3)} + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$  осложняется гидролизом, в результате которого освобождается не весь комплексон, связанный с алюминием, а 97—99 % его. Эта величина зависит от содержания алюминия в растворе и увеличивается с возрастанием концентрации алюминия.

В связи с этим для получения правильных результатов при определении различных количеств алюминия пользуются эмпирическим титром раствора цинка, установленным по стандартным образцам с содержанием алюминия, близким к определяемому. При отсутствии стандартных образцов с различ-

\* Метод, предложенный И. Шайо, изменен в процессе применения.

ным содержанием алюминия пользуются поправочными коэффициентами к теоретическому титру раствора цинка. Величина этих коэффициентов установлена нами экспериментально (табл. 8).

Определению алюминия комплексонометрическим фторидным методом не мешают бор (III), висмут (VI), железо (III), магний (II), кальций (II), кадмий (II), кобальт (II), лантан (III), медь (II), никель (II), свинец (II), сурьма (III) и (V), серебро (I), сульфаты, таллий (I), уран (VI), фосфор (V), цинк (II).

Осложняют процесс титрования элементы, образующие при рН 5,5 мало устойчивые комплексоны — марганец (II), молибден (VI), вольфрам (VI), ниобий (V), ртуть (II). Однако алюминий может быть определен в растворе, если содержания указанных элементов не превышают: Mn(II) — 2 мг, Mo — 5 мг, W — 5 мг, Nb — 1 мг, Hg — 10 мг.

Бериллий реагирует с ксиленоловым оранжевым с образованием окрашенного в розовый цвет соединения, отличающегося по цвету от комплекса цинка с ксиленоловым оранжевым. Определение алюминия проводится четко при содержании не более 15 мг Be (II) в растворе.

Титан (IV), цирконий (IV), торий (IV) и олово (IV), образующие прочные комплексоны, разрушаемые фторидами, завышают результаты определения алюминия.

На титан, после его определения фотометрическим методом с диантипирилметаном, вносится поправка. Однако при содержании  $TiO_2$  больше 10 % даже с учетом поправки результаты получаются заниженными.

Хром (III) при нагревании образует с комплексом окрашенный в фиолетовый цвет комплексонат. Мешает определению при содержании в растворе больше 0,3 мг.

*Выполнение анализа.* Навеску 0,250 г анализируемого материала помещают в никелевый тигель, в котором предварительно расплавляют 5 г едкого кали. Добавляют 0,5 г пероксида натрия.

Сплавление производят при  $t$  750 °С в течение 5—7 мин. Тигель охлаждают, плав выщелачивают 100 мл воды. Чтобы удержать кремниевую кислоту в растворе, щелочной раствор вместе с осадком быстро переливают при энергичном перемешивании в коническую колбу, в которую предварительно наливают 18 мл HCl ( $d=1,19$ ), раствор нагревают до кипения и кипятят 2—3 мин. После охлаждения раствор переносит в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят до метки водой.

Для определения алюминия отбирают часть раствора 50 мл в стакан вместимостью 250 мл, добавляют 20 мл 0,05 М раствора комплексона. Раствор нагревают до кипения. Осторожно нейтрализуют аммиаком (1:1) до бурого окрашивания бумаги «конго», приливают 20 мл ацетатного буферного раствора

pH 5,5 и снова нагревают до кипения, затем охлаждают, добавляют 2—3 капли ксиленолового оранжевого и титруют избыток комплексона 0,05 M раствором цинка (II) до перехода желтой окраски раствора в бурую.

Добавляют 30 мл насыщенного раствора фтористого натрия, нагревают и кипятят в течение 3 мин. Раствор оставляют на ночь. На следующий день освободившийся комплексон титруют 0,05 M раствором цинка до такого же перехода желтой окраски раствора в бурую. Содержание алюминия в исследуемом растворе рассчитывают по формуле

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{T \times V \times 250 \times 100 \times \Pi}{m50} - (B \times 0,638),$$

где  $T$  — титр 0,05 M раствора хлористого цинка по  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,002549);  $V$  — объем 0,05 M раствора хлористого цинка, пошедшего на второе титрование, мл;  $\Pi$  — поправочный коэффициент к теоретическому титру цинка по  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , находят по табл. 8 (не учитывается в случае применения титра, установ-

ТАБЛИЦА 8

Значения поправочного коэффициента ( $\Pi$ ) к теоретическому титру цинка по  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Израсходовано на титрование раствора $\text{ZnCl}_2$ , мл	$\Pi$	Израсходовано на титрование раствора $\text{ZnCl}_2$ , мл	$\Pi$	Израсходовано на титрование раствора $\text{ZnCl}_2$ , мл	$\Pi$
0,4—2	1,030	6—8	1,026	12—14	1,023
2—4	1,029	8—10	1,025	14—18	1,021
4—6	1,027	10—12	1,023	18—20	1,017

ленного по стандартному образцу);  $B$  — содержание  $\text{TiO}_2$ , %; 0,638 — поправочный коэффициент для пересчета содержания оксида титана на оксид алюминия; 250 — общий объем раствора, мл; 50 — объем аликвотной части раствора;  $m$  — навеска, г.

### 2.1.3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Ионы алюминия не обладают хромофорными свойствами, поэтому для фотометрического определения элемента применяются только окрашенные органические реагенты. Алюминий образует окрашенные комплексные соединения со многими органическими реагентами, относящимися к различным классам соединений. На основе этих реакций разработано множество методик определения алюминия в различных материалах [46].

В настоящее время для определения алюминия широко применяются следующие красители: трифенилметановые (алюминон и ксиленоловый оранжевый) и азосоединения (антразохром и хромазол КС).

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ С КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

Методика, разработанная Н. А. Степановой и Т. А. Буткиной, рекомендуется для определения алюминия при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,0  $n$  —  $n$  % по III категории точности в железных рудах и других объектах, содержащих не более 1,5 %  $\text{TiO}_2$  и не содержащих фторидов и сульфатов (Инструкция НСАМ № 165-Х).

Методика определения алюминия с ксиленоловым оранжевым (КО) основана на реакции взаимодействия Al с КО при рН 2,5—5 с образованием окрашенного в оранжевый цвет комплексного соединения. Молярный коэффициент погашения раствора 21000. Абсорбцию раствора измеряют при  $\lambda$  525 нм. Прямолинейная зависимость абсорбции от концентрации алюминия сохраняется в интервале 1—200 мкг  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в 50 мл. Полное развитие окраски достигается при нагревании растворов в кипящей воде на бане в течение 2—3 мин. После нагревания недопустимо принудительное охлаждение раствора.

С ксиленоловым оранжевым реагируют железо (III), титан (IV), никель (II), кобальт (II), цинк (II), хром (III), молибден (VI), вольфрам (VI). Мешают даже следовые количества фтор-иона (окраска не развивается), присутствие сульфатов ослабляет окрашивание растворов, поэтому фториды и сульфаты должны отсутствовать. В присутствии кремния возможна систематическая погрешность.

Кремнекислоту отгоняют при разложении пробы, после чего удаляют фториды. Сульфаты удаляют при нагревании или для освобождения от них проводят осаждение полуторных оксидов в ходе анализа.

Железо (III) восстанавливают тиогликолевой кислотой при рН 2,8 до Fe (II), влияние Fe (II) и других элементов подавляют введением комплексона III. При введении тиогликолевой кислоты и комплексона III в фотометрируемом растворе допустимо присутствие 2,5 мг железа, по 100 мкг цинка (II), молибдена (VI), вольфрама (VI), по 50 мкг титана (IV), никеля (II), меди (II), хрома (III), марганца (II).

Метод может быть использован и для определения низких содержаний алюминия при многокомпонентном анализе силикатных горных пород после выделения гидроксидов трехвалентных металлов и титана уротропином и их растворения.

#### *Специальные реактивы.*

1. Буферный раствор, рН 2,8. 100 мл 2 М ацетата натрия и 100 мл 2 М соляной кислоты разбавляют до 1 л водой. Проверяют рН на рН-метре и корректируют в случае необходимости

добавлением по каплям соляной кислоты (1 : 1) или 20 %-ного раствора едкого натра.

2. Стандартный раствор алюминия, содержащий 500 мкг  $Al_2O_3$  в 1 мл. Навеску 0,9445 г металлического алюминия высокой степени чистоты растворяют в 160 мл соляной кислоты (1 : 1), переносят в мерную колбу на 1 л и доводят до метки водой. Разбавлением раствора 1 М HCl готовят растворы, содержащие 100 и 20 мкг/мл  $Al_2O_3$ .

3. Раствор хлорного железа. 9,7  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  растворяют в воде, добавляют 160 мл соляной кислоты (1 : 1), разбавляют водой до 1 л.

4. Ксиленоловый оранжевый,  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствор. 0,67 г реагента растворяют в 100 мл воды и добавляют 1 каплю концентрированной соляной кислоты.  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствор готовят разбавлением в 10 раз.

5.  $\alpha$ -динитрофенол — насыщенный водный раствор перед употреблением отфильтровывают через бумажный фильтр.

6. Тиогликолевая кислота, 10 %-ный раствор. 12 мл 80 %-ного препарата марки х.ч. вносят в мерную колбу на 100 мл, в которую предварительно налито 50 мл дистиллированной воды, перемешивают и нейтрализуют 20 %-ным раствором едкого натра  $pH \sim 2,8$  по универсальной индикаторной бумаге, дают охладиться и доводят до метки водой. Раствор устойчив во времени.

7. Индикаторная бумага,  $pH = 1,9 - 3,4$ .

*Выполнение анализа.* Навеску анализируемой породы 0,100—1,000 г (в зависимости от содержания алюминия) помещают в платиновую чашку, смачивают водой, добавляют 5—10 мл серной кислоты (1 : 1) и 10—30 мл фтористоводородной кислоты, нагревают до появления паров, охлаждают, добавляют новую порцию фтористоводородной кислоты и вновь доводят до паров. Обрабатывают несколько раз водой, доводят каждый раз до паров, затем упаривают досуха, не допуская перекаливания. Соли растворяют в 16,5 мл соляной кислоты (1 : 1), и если раствор прозрачный, его переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и перемешивают. Полученный раствор 1 М по HCl.

Если после разложения серной и фтористоводородной кислотами, остается большой нерастворимый остаток, то содержимое чашки упаривают досуха, затем остаток сплавляют на паяльной горелке с пиросульфатом калия. Плав выщелачивают горячей водой, добавляют 25 мл соляной кислоты (1 : 1), нагревают для растворения солей и проводят осаждение гидроксидов алюминия, железа, титана и других элементов.

Пробы с повышенным содержанием кальция, магния и щелочей растворяют в произвольном количестве соляной кислоты и проводят затем осаждение гидроксидов.

Солянокислый раствор, полученный после разложения пробы, переводят в стакан вместимостью 300 мл, доводят водой до 150—200 мл, нагревают почти до кипения и проводят осаждение 10 %-ным раствором аммиака, добавляя его до слабого запаха. Стакан выдерживают на водяной бане до полной коагуляции осадка, фильтруют в горячем состоянии через быстросфилирующий фильтр. Осадок промывают 10—12 раз горячим 2 %-ным раствором хлорида аммония, в который добавляют аммиак до запаха. Осадок на фильтре растворяют 16,5 мл соляной кислоты (1 : 1), промывают несколько раз небольшими порциями горячей воды и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл. По охлаждении доводят до метки водой и перемешивают. По ходу анализа ведут не менее двух контрольных опытов.

Для фотометрического определения отбирают аликвотную часть (1—10 мл и до 10 мл добавляют 1 н. HCl) в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляют по каплям 20 %-ный раствор едкого натра до появления осадка гидроксида, который тотчас же растворяют 1—2 каплями соляной кислоты (1 : 1), далее корректируют pH, добавляя 2 %-ный раствор едкого натра до слабого помутнения и разбавленную соляную кислоту (1 : 9) до pH 3 (контроль внешний по индикаторной бумаге). По достижении pH 3 дают 3 капли соляной кислоты (1 : 9) в избыток. В нулевой раствор и раствор контрольного опыта добавляют 2—3 капли  $\alpha$ -динитрофенола и проводят грубую и тонкую нейтрализацию (растворами соляной кислоты или едкого натра) до появления желтого окрашивания и его устранения, давая три капли соляной кислоты в избыток после исчезновения желтой окраски. Вводят 5 мл  $10^{-3}$  M раствора ксиленолового оранжевого и 20 мл ацетатного буферного раствора с pH 2,8, раствор перемешивают. При добавлении ксиленолового оранжевого раствор окрашивается (в зависимости от содержания железа) в темно-коричневый или темно-фиолетовый цвет. Колбу помещают в стакан с кипящей водой на 3 мин. В горячий раствор добавляют по 2 мл 10 %-ного раствора тиаглицоловой кислоты, раствор перемешивают и дают раствору охладиться до комнатной температуры (ни в коем случае не применять принудительного охлаждения). При введении тиаглицоловой кислоты цвет анализируемого раствора почти сразу же меняется до темно-красного, слегка коричневого или оранжевого в зависимости от содержания алюминия и других примесей. В остывший раствор вводят 0,5 мл 0,1 M раствора комплексона III, тщательно перемешивают и оставляют на 1 ч при комнатной температуре. Через 1 ч доводят раствор в мерной колбе до метки тем же ацетатным буферным раствором, перемешивают и измеряют абсорбцию раствора на спектрофотометре при  $\lambda = 535$  нм или на фотоколориметре в кюветах толщиной слоя 10 или 30 мм.

Содержание алюминия находят по градуировочному графику.

Для построения такого графика в мерные колбы вместимостью 50 мл вводят 0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 мл раствора с содержанием 20 мкг  $Al_2O_3$  в 1 мл в 1 н.  $HCl$ . Доводят объем до 10 мл 1 н.  $HCl$ , устанавливают рН 3, как описано в ходе анализа, вводят по 5 мл  $10^{-3} M$  раствор ксиленолового оранжевого и 20 мл ацетатного буферного раствора с рН 2,8, нагревают в течение 3 мин в стакане с кипящей водой. В горячие растворы тотчас же добавляют по 2 мл 10 %-ной триглицолево-й кислоты, дают растворам полностью охладиться до комнатной температуры, вводят по 0,5 мл 1,1  $M$  раствора комплекса III (растворы сразу же перемешивают). Через 1 ч доводят до метки буферным раствором, перемешивают и измеряют абсорбцию по отношению к нулевому раствору. Строят два графика для концентраций  $Al_2O_3$  20—200 мкг в 50 мл для кюветы с толщиной слоя 10 мм и 20—80 мкг для кюветы с толщиной слоя 30 мм.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ С АНТРАЗОХРОМОМ

Методика, разработанная Н. Н. Басаргиным, Л. И. Полупановой, В. С. Быковой, рекомендуется для определения  $Al_2O_3$  при содержании 0,0  $n$  — 20 % по III категории точности. Не применима к материалам, содержащим бериллий, сульфаты и содержащим больше, чем  $Al_2O_3$  количества  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $V_2O_5$ .

Реагент антразохром относится к азопроизводным хромотроповой кислоты.

Алюминий с антразохромом образует окрашенный комплекс при рН = 4,7 — 4,9 [3]. Абсорбция пропорциональна содержанию алюминия в интервале концентраций 0,05—2,00 мкг/мл  $Al_2O_3$ . Образование окрашенного комплекса протекает мгновенно.

Определению алюминия мешают фтор, бериллий, хром, висмут, титан, ванадий, фосфор и сульфаты. Алюминий образует с фтором более прочный комплекс, чем с антразохромом, поэтому в присутствии фтора результаты получаются заниженными. Фтор следует удалять при разложении пробы. Бериллий образует с антразохромом окрашенный комплекс такой же, как и алюминий, поэтому в присутствии бериллия результаты получаются завышенными. Результаты определения будут завышены, если содержания хрома (III), висмута, титана, железа (III) и ванадия превышают содержания алюминия. Фосфор, содержание которого в растворе в 6 раз превышает содержания алюминия, препятствует образованию комплекса. Церий, цирконий, железо (II), цинк, олово, уран, кальций, магний, марганец (II), никель, ниобий, тантал не оказывают влияния

на определение алюминия. Метод рекомендуется для определения алюминия в силикатных и карбонатных горных породах простого состава.

*Специальные реактивы.* 1. Антразохром, 0,1 %-ный водный раствор. 1 г антразохрома растворяют в 250—300 мл воды, нагревают до кипения, кипятят 10 мин, переносят в мерную колбу объемом 1 л и доливают до метки водой. Раствор устойчив длительное время.

2. Стандартный раствор алюминия, содержащий 500 мкг  $Al_2O_3$  в 1 мл. 0,9445 г металлического алюминия помещают в мерную колбу на 1000 мл, добавляют 25 мл соляной кислоты, разбавленной 1:3. Слегка нагревают, после растворения алюминия и охлаждения раствора доводят объем до метки водой. Раствор, содержащий 50 и 100 мкг/мл  $Al_2O_3$ , готовят соответствующим разбавлением.

3.  $\alpha$ -динитрофенол, 0,1 %- раствор в 50 %-ном растворе спирта.

*Выполнение анализа.* Для перевода алюминия в раствор можно использовать любое разложение, применяемое при анализе силикатов и других объектов (разложение кислотами, щелочное сплавление).

Из полученного тем или иным способом раствора отбирают аликвотную часть (не более 5 мл), содержащую от 5 до 100 мкг  $Al_2O_3$  в 1 мл, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают 1 мл 5 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина и колбы помещают в горячую водяную баню на 15—20 мин для восстановления железа (III) в железо (II). Колбы удаляют из бани, охлаждают. При высоком содержании в пробе железа (больше 50 %) вводят 5 мл гидроксиламина. Железо должно быть полностью восстановлено. Если нет уверенности, что Fe (III) восстановилось полностью, следует оттитровать аликвотную часть раствора раствором гидроксиламина в присутствии роданистого аммония и установить необходимое количество гидроксиламина. После охлаждения в колбу добавляют 2 капли 0,1 %-ного раствора  $\alpha$  (или  $\beta$ )-динитрофенола и нейтрализуют аммиаком, разбавленным 1:5, до появления желтого окрашивания. Обмывают стенки колбы и затем прибавляют по каплям 0,5 М HCl до обесцвечивания раствора и еще 3 мл 0,5 М раствора HCl, обмывают стенки колбы водой. Приливают точно 10 мл 0,1 %-ного раствора антразохрома и 5 мл 10 %-ного раствора ацетата натрия. Устанавливается pH раствора 4,8—4,9. Доводят объем до метки водой и через 20—30 мин измеряют абсорбцию раствора на фотоколориметре со светофильтром  $\lambda_{\text{пр}} = 590 - 600$  нм или спектрофотометре при  $\lambda = 590$  нм.

Одновременно строят градуировочный график по стандартному раствору алюминия.

Для построения градуировочного графика в ряд колб, вместимостью 100 мл помещают 0, 20, 40, 60, 80, 100 мкг  $Al_2O_3$ , добавляют до 5 мл раствора контрольного опыта, добавляют 1 мл гидроксилamina и нагревают на водяной бане 15—20 мин. Охлаждают, нейтрализуют по  $\alpha$  (или  $\beta$ )-динитрофенолу, приливают 3 мл 0,5 н.  $HCl$ , 10 мл раствора антразохром, 5 мл 10 %-ного раствора ацетата натрия и доводят водой до метки. Измеряют абсорбцию относительно нулевого раствора.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ С ХРОМАЗОЛОМ КС

Методика, разработанная Н. Н. Басаргиным, Ю. Г. Розовским и В. М. Жаровой, рекомендуется для определения  $Al_2O_3$  при содержании 0,1—20 % в минеральном сырье сложного состава. Не применима к материалам, содержащим более 3 % элементов, гидролизующихся в кислой среде, и более 1 %  $V_2O_5$ .

Методика основана на способности алюминия образовывать с хромазолом КС (натриевая соль 2-окси-3-карбокисбензол- <1-азо-2' > 1', 8'-диоксиафталин-3, 6-дисульфокислоты) при рН 3,9 комплексное соединение, окрашенное в красный цвет.

Максимум светопоглощения комплекса  $Al(III)$  с хромазолом КС находится при  $\lambda = 600$  нм. Прямолинейная зависимость абсорбции раствора комплекса от концентрации  $Al_2O_3$  сохраняется в интервале 1—150 мкг  $Al_2O_3/100$  мл.

Для подавления мешающего влияния  $Fe(III)$  и  $Cr(III)$  в раствор вводят аскорбиновую кислоту, а для  $Ti(IV)$  и  $Zr(IV)$  — винную кислоту.

*Специальные реактивы.* 1. Натрий тетраборнокислый, обезвоженный при температуре 400 °С.

2. Аскорбиновая кислота, 2 %-ный водный раствор, свежеприготовленный.

3. Антралиловая кислота, 1 %-ный водный раствор. 1 г растворяется в воде с добавлением 15 мл 1 н.  $HCl$ .

4. Винная кислота, 5 %-ный водный раствор.

5. Хромазол КС, 0,25 %-ный водный раствор.

6. Буферный раствор, рН 3,9, ацетатный. 22 г  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  растворяют в 800 мл воды, добавляют 50 мл ледяной уксусной кислоты и доводят до литра дистиллированной водой.

7. Индикатор крезоловый красный, 0,1 %-ный водный раствор.

8. Стандартный раствор  $Al$ , содержащий 1000 мкг/мл  $Al_2O_3$ . Навеску металлического алюминия 0,9445 г растворяют при слабом нагревании в 20 мл  $HCl$  (1 : 1) в мерной колбе вместимостью 500 мл. Доводят до метки водой. Последовательным разбавлением раствора в 10 раз готовят раствор, содержащий 100 и 10 мкг/мл  $Al_2O_3$ .

*Выполнение анализа.* Навеску 0,0500 г сплавляют с 1,0 г соды и 0,5 г безводной буре в платиновом тигле при темпера-

туре 950 °С в течение 15—20 мин. Плав растворяют в 20 мл HCl (1 : 3) и раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки, перемешивают. При анализе марганецсодержащих руд образуется осадок оксида марганца (IV). В этом случае необходимо добавить 1—2 капли 3 %-ного раствора пероксида водорода. Избыток пероксида разрушают нагреванием.

Затем в мерную колбу вместимостью 100 мл отбирают аликвотную часть анализируемого раствора 5 (или 10) мл, добавляют соответственно 10 (или 5) мл дистиллированной воды, 2 мл 2 %-ного свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты и через 10 мин вводят 2 мл 1 %-ного раствора антрапиновой кислоты. Далее добавляют 2 мл 5 %-ного раствора вишней кислоты. Затем прибавляют одну каплю 0,1 %-ного раствора крезолового красного и осторожно по каплям нейтрализуют разбавленным (5 %-ным раствором аммиака до перехода красной окраски индикатора в желтую (рН ~ 1,8). Добавляют 5 мл 0,25 %-ного раствора хромозола КС и из бюретки при постоянном перемешивании 4 мл 2 %-ного раствора уксуснокислого натрия. До метки доводят буферным раствором с рН 3,9, раствор перемешивают и измеряют абсорбцию на спектрофотометре при  $\lambda = 600$  нм в кюветах длиной 10 мм или 30 мм относительно раствора контрольного опыта, содержащего все реактивы. Окраска растворов устойчива в течение рабочего дня. Для построения градуировочного графика одновременно с анализируемыми растворами готовят серию стандартных растворов, содержащих раствор контрольного опыта, все реактивы и 0, 1, 3, 5, 7, 10 мл стандартного раствора, содержащего 10 мкг/мл  $Al_2O_3$ .

## 2.2. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

В ультрафиолетовом участке спектра 220—400 нм наблюдается более 20 линий нейтрального и ионизированного атома алюминия (первый потенциал ионизации 5,98 эВ, второй — 18,82 эВ, оптимальная температура возбуждения 5100 К).

### 2.2.1. ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД

В эмиссионном методе определения алюминия в качестве аналитических обычно используют приведенные ниже дуговые линии Al I, рядом указаны нижние пределы обнаружения с электрической дугой, в равной мере характерные для способов испарения материала из канала электрода и вдувания-про-

сыпки при регистрации спектрографами средней и высокой дисперсии, и потенциалы возбуждения линий:

нм	%	эВ	нм	%	эВ
396,153	0,0003	3,14	265,249	0,03	4,66
394,401	0,001	3,14	237,841	0,4—1	5,21
309,272	0,001	4,02	305,007	1—3	7,65
308,216	0,003	4,02			

В видимой области спектра имеется также удобная для определения алюминия по методу фотометрии пламени молекулярная полоса  $AlO$  484,21 нм (кант имеет красное оттенение).

Качественно присутствие алюминия в пробе легко устанавливается по характерным дублетам, указанным выше (они имеют равные потенциалы возбуждения).

В рядах летучести оксидов [39] алюминий расположен рядом с кремнием и испаряется из канала электрода практически одновременно с ним.

Эмиссионным методом при определении алюминия могут решаться те же задачи, что и при определении кремния, но трудности, характерные для высоких содержаний кремния, для алюминия менее ощутимы. В остальном все сказанное для кремния остается справедливым и для алюминия.

## 2.2.2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

В атомно-абсорбционном методе определения алюминия могут использоваться следующие аналитические линии  $Al I$ , рядом указаны нижние пределы обнаружения в растворе и потенциалы ионизации:

нм	мкг/мл	эВ	нм	мкг/мл	эВ
309,27	0,7	4,02	237,34	2,3	5,24
396,15	0,9	3,14	236,71	2,8	5,22
308,22	1,0	4,02	257,51	6,1	4,83
394,40	1,4	3,14			

Необходимым условием атомно-абсорбционного определения алюминия, так же как и кремния и других элементов ( $Ti$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ), образующих труднорастворимые оксиды, является использование пламени ацетилен-оксида азота (I). Кроме того, в растворы проб и в стандартные растворы вводят 0,1 %  $Na$ ,  $K$  или другого легко ионизирующегося в пламени элемента.

Описание методик определения алюминия и других компонентов эмиссионным и атомно-абсорбционным методами дано в гл. 3.

### 2.3. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Для определения алюминия в последние годы успешно применяются методы рентгеноспектрального анализа — флуоресцентный и локальный. Рентгеноспектральным флуоресцентным методом алюминий может быть количественно определен при содержании от 0,01 до 100 %. По точности метод удовлетворяет требованиям, предъявляемым к рядовым анализам (III категория), а по производительности превосходит все химические и некоторые физические методы. Рентгеноспектральным флуоресцентным методом алюминий может быть определен в различных материалах.

При анализе минерального сырья алюминий чаще всего определяют в совокупности с другими породообразующими элементами — кремнием, железом, магнием и другими. При этом для проведения анализа требуется особая подготовка проб — гомогенизация их путем сплавления со стеклообразующими флюсами либо путем перевода в жидкий раствор. Для измерения содержания компонентов обычно используют рентгенофлуоресцентные квантометры или автоматические рентгенофлуоресцентные спектрометры.

При анализе минералов для определения алюминия наряду с другими используется рентгеноспектральный локальный метод. Описание методик определения алюминия (наряду с другими элементами) на основе рентгенофлуоресцентного и рентгеноспектрального локальных методов приведено в гл. 3.2.

### 2.4. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Разработан нейтронно-активационный метод определения кремния и алюминия в бокситах, основанный на активации алюминия тепловыми нейтронами и измерении активности образующегося радиоактивного изотопа алюминия  $^{28}\text{Al}$ . Описание методики, включающей облучение в потоке нейтронов изотопного источника, приведено в гл. 4. Методика определения алюминия и кремния с помощью генератора быстрых нейтронов подробно изложена в инструкции НСАМ-154-ЯФ.

Разработан  $\alpha$ -активационный метод определения алюминия [52], основанный на облучении пробы потоком  $\alpha$ -частиц от радиоактивного препарата с последующим измерением искусственной позитронной активности. Следует отметить, однако, что применение ядерно-физических методов для определения алюминия, так же как и других «легких» элементов при анализе минерального сырья, встречает ряд трудностей [51].

### 3. АНАЛИЗ СИЛИКАТОВ

Силикаты являются важнейшими порообразующими минералами магматических и многих осадочных горных пород. Они играют значительную роль в месторождениях почти всех полезных ископаемых не только как спутники рудных минералов, но и как носители ценных металлов. Они используются как сырье для огнеупоров и керамики, а также в качестве строительных материалов.

Силикаты характеризуются значительным числом элементов, входящих в их состав, а также большим разнообразием кристаллических структур. Основной структурной единицей всех силикатов является кремнекислородный тетраэдр  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , в центре которого расположен атом кремния, а по четырем вершинам — по атому кислорода.

Тетраэдры  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  обладают тенденцией к соединению в группы через общие атомы кислорода, образуя, таким образом, радикалы поликремниевых солей. Главная особенность группирования кремнекислородных тетраэдров — склонность к образованию бесконечных цепочек, лент и слоев, что обуславливает связь между типом радикала и важнейшими свойствами силиката.

Атомы алюминия также способны присоединять по четыре атома кислорода с образованием аниона  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , имеющего строение тетраэдра с близкими к кремнекислородному параметрами и следовательно способного к изоморфному замещению. При этом Al играет в ряде силикатов особую роль, близкую к роли Si, и может быть включен в комплексный алюмокремниевый радикал. Типы алюмокремниевых радикалов соответствуют поликремниевым радикалам.

Высокая температура образования большинства силикатов и сложность строения кристаллической решетки, допускающая значительные изменения ее размеров без разрушения, благоприятствуют широкому развитию в силикатах различных изоморфных замещений, характерных для них более чем для какого-либо другого класса минералов [42].

К главным элементам силикатов кроме кремния и алюминия относятся H, O, Na, Mg, K, Ca, Fe. В виде изоморфных включений чаще всего встречаются Ti, Mn, реже — Li, Be, B, C, F, P, S, Cl, Sc, Cr, Ni, Cu, Zn, P.З.Э., Zr, Mo, Sn, Cs, Ba, Pb, Bi. Почти все остальные элементы встречаются в силикатах в виде микропримесей.

Из элементов, образующих анионы и входящих в комплексные анионы, кроме самого кремния и кислорода в силикатах большую роль играет водород (главным образом в виде  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) и гораздо меньшую фтор.

Конституционная вода, входящая в решетку в виде ионов  $\text{OH}^-$ , наиболее устойчива по отношению к нагреванию, выделяясь в разных соединениях при температурах от  $300^\circ$  и более  $1000^\circ\text{C}$ . Температура отщепления воды и разрушения решетки силиката повышается с усилением щелочности катиона и уменьшением содержания воды.

По структуре, определяющей главные свойства силикатов, класс силикатов подразделяется на следующие шесть подклассов [42]. Ортосиликаты и диортосиликаты: радикал — соответственно отдельные тетраэдры  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и сдвоенные  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ . Удельный вес  $>3,2$ . Твердость 6—8. Кислотоустойчивость повышается с увеличением содержания Al. Это преимущественно магматические и метаморфические минералы. К этому подклассу силикатов относятся группы циркона, тортвейтита, эвлитина, граната, мелилита, виллемита, тримерита, оливина, ларнита, сфена, дистена, андалузита, сапфирина, серендибита, гадолинита, ставролита, топаза, дюмортьерита, везувiana, эпидота, аксинита, датолита, каламина, юмита, зуннита, бриллит, спуррита.

Кольцевые силикаты: радикал — кольца  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ ,  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ ,  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ ,  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$  и  $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]^{12-}$ . По своим свойствам они занимают промежуточное положение между каркасными алюмосиликатами и ортосиликатами. Удельный вес  $\sim 2,8$ . Частично разлагаются  $\text{HCl}$  с образованием гелеобразной  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Характерны для ультращелочных магматических пород. К этому подклассу силикатов относятся группы: бенитоита, кордиерита (берилл, воробьевит и кордиерит), миларита, волластонита, джиллеспита, санборнита, веберита, ринкита, турмалина, капеленита, эвдиалита, фриделита, молибдофеллита, скоутита, таумасита, реблингита, диоптаза, амофиллита, катапелента.

Цепочечные силикаты: радикал — бесконечная цепочка из кремнекислородных тетраэдров  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ . По удельному весу аналогичны ортосиликатам. В соляной кислоте почти не разлагаются, в случае частичного разложения не образуют гелеобразной кремнекислоты. К этому подклассу относятся группы: пироксена, рамзанита, кетролита.

Ленточные силикаты представляют собой сдвоенные цепочки: радикал — бесконечная лента из шестерных колец кремнекислородных тетраэдров  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ . Обязательно присутствие  $\text{OH}^-$ , иногда  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ . К этому подклассу относятся: группа амфибола и из алюмосиликатов жадеит, роговая обманка и катафорит.

Слоистые силикаты: радикал — бесконечный слой, построенный из шестерных колец кремнекислородных тетраэдров  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ . Кремний не редко замещается  $\text{Al}^{3+}$ . К силикатам этого подкласса относятся группы: талька, каолинита, антиго-

рита, слюды — мусковит, парагонит, биотит, литиевая слюда, маргарит, ксантофиллит, хлоритонд; группа хлорита.

По содержанию  $\text{SiO}_2$  силикатные горные породы условно разделяют на следующие пять групп: 1) ультракислые — сильно пересыщены диоксидом кремния, содержание которого превышает 78 %; 2) кислые — в меньшей степени пересыщены диоксидом кремния, содержание которого 65—78 %; 3) средние — весь диоксид кремния связан ( $\text{SiO}_2$  55—65 %); 4) основные — не насыщены диоксидом кремния ( $\text{SiO}_2$  от 38 до 55 %); 5) ультраосновные — сильно ненасыщены диоксидом кремния ( $\text{SiO}_2 < 40$  %).

Ультракислые и кислые породы обычно бедны щелочноземельными металлами и вообще двухвалентными металлами, содержат 10—16 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 7—8 % оксидов щелочных металлов. Содержание диоксида титана невысоко, а хром, никель, марганец обычно отсутствуют.

Средние породы отличаются относительно высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и часто содержат в значительных количествах окислы щелочноземельных металлов.

Для основных и ультраосновных пород характерны высокие содержания оксидов типа  $\text{MeO}$  (особенно  $\text{MgO}$ ), низкие (часто до нуля) содержания щелочных металлов и алюминия, наличие никеля, хрома и железа (II).

С основными и ультраосновными породами ассоциируют месторождения таких элементов, как Cr, Pt, Os, Ir, Ru, Pd, Ti, V, Fe, Ni и др. К кислым породам тяготеют месторождения Sn, W, Mo, Be, Li, Zn, Pb, Ag, Au и некоторых других элементов [42].

Некоторое представление о составе изверженных и осадочных пород дает табл. 9, в которой приведены средние данные о составе пород, почерпнутые из трудов А. А. Беуса, Г. М. Саранчиной и Н. Ф. Шинкарева. Чтобы характеризовать горную породу достаточно определить в ней содержание 13 компонентов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO, MgO, CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{TiO}_2$ , MnO,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . В некоторых породах в значительном количестве присутствует карбонатный углерод в виде кальцита, встречающегося в нефелиновых сенинтах, альфонтах, а иногда и в гранитах.

По данным А. Гровса, во многих породах в небольших количествах может содержаться сера, главным образом в виде пирита. Хлор присутствует в большинстве горных пород в количестве всего нескольких сотых долей процента, однако в щелочных и скаполитизированных породах его содержание может быть значительным.

Содержание хрома в кислых и промежуточных горных породах, как правило, невелико, но быстро возрастает в основных и ультраосновных породах. В большинстве пород с основной базальтов хром содержится в заметных количествах.

Средний химический состав некоторых пород в оксидах, % \*

Порода	Компонент													Прочие
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O+	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	
Изверженные породы														
Ультраосновные														
Кимберлит	34,50	2,15	4,92	7,06	3,38	0,13	20,48	11,67	0,51	1,12	9,00	0,58	—	—
Перидотит	42,90	0,58	4,55	2,50	8,88	0,14	34,20	4,80	0,25	0,06	0,50	0,14	—	—
Основные														
Габбро	48,80	1,13	17,30	3,20	7,30	0,14	7,00	10,60	2,40	0,90	0,80	0,30	—	0,13
Базальт	49,20	1,50	15,40	3,20	9,30	0,17	6,48	9,95	2,50	0,85	1,00	0,15	—	0,30
Средние														
Диорит	56,20	1,00	16,70	2,37	5,40	0,15	4,35	7,05	3,38	1,70	1,10	0,40	—	0,20
Андезит	59,00	0,84	17,00	2,40	4,20	0,15	3,16	6,10	3,60	2,10	1,00	0,30	—	0,15
Кислые														
Гранодиорит	65,89	0,80	14,99	1,78	3,79	0,08	1,64	3,62	3,34	3,26	0,46	0,27	—	0,08
Гнейс	65,50	0,58	15,80	2,10	3,12	0,09	2,10	3,44	3,20	2,87	0,80	0,20	—	0,20
Гранит	72,00	0,27	14,30	1,00	1,50	0,05	0,65	1,43	3,16	4,70	0,50	0,24	—	0,17
Липарит	73,30	0,22	13,50	1,40	0,82	0,05	0,40	1,00	3,50	4,40	1,10	0,11	—	0,20
Осадочные породы														
Глины, глинистые сланцы	60,10	—	16,5	6,9	—	—	2,3	1,4	1,00	3,60	—	—	1,5	—
Песчаники	78,7	—	4,8	5,9	—	—	1,2	5,5	0,5	1,3	—	—	5,0	—

\* Составлена по данным А. А. Беуса, а также Г. М. Саранчиной и Н. Ф. Шинкарева.

Методы, применяющиеся для анализа силикатных горных пород и минералов в лабораториях геологической службы \*

Вид анализа	Метод	Определяемые компоненты и интервалы содержаний, %							
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Химический	Гравиметрический	10—90	[0,05—100]	—	—	[0,1—50]	[0,1—50]	—	—
	Титриметрический	[10—50]	1 — n · 10	0,5—25	0,25	0, n — n · 10	0, n — n · 10	—	—
	Фотометрический	0,0n — n · 10	0, n — n · 10	0, n — 15	0,02—2	0,1—3	—	—	—
	Потенциометрический	—	—	—	—	—	—	—	—
Оптический спектральный	Атомно-абсорбционный	10—80	1—30	1—15 (общ)	—	0,5—40	0,1—20	0,1—10	0,1—10
	Эмиссионный (комбиниров.)	0,5—80	0,2—30	0,1—20	—	0,2—40	0,2—20	0,05—10	0,05—10
	Эмиссионный (прямой)	<20	<10	<5	—	<15	<5	—	—
Рентгено-спектральный	Флуоресцентный	0, n — n · 10	0, n — 20	0, n — 15	—	0,1—5—10	0,01—10	—	0,05—10
	Локальный	0,1 — n · 10	0,1 — n · 10	0,1 — n · 10	—	0,1 — n · 10	0,1 — n · 10	0,1 — n · 10	0,1 — n · 10

\* В квадратных скобках приведены данные для методик, не приведенных в книге.

Вид анализа	Метод	Определяемые компоненты и интервалы содержания, %									
		H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	S	F	Cl	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Химический	Гравиметрический	>0,05	>0,1	—	—	[0,1—40]	>0,1	0,4—40	—	—	—
	Титриметрический	—	—	[1—50]	—	—	[0,5—45]	0,00n—3	—	—	0,1—65
	Фотометрический	—	—	0,0n—n	0,0n—n	0,00n—n	—	—	[0,0n—55]	—	0,00n—0, n
	Потенциометрический	—	—	—	0, n—50	—	—	—	0,004—55	0,005—10	—
Оптический спектральный	Атомно-абсорбционный	—	—	0,1—5	0,01—1	—	—	—	—	—	—
	Эмиссионный (комбиниров.)	—	—	0,1—3	0,05—1	—	—	—	—	—	—
	Эмиссионный (прямой)	—	0,1—10	0,1—1	0,05—0,2	—	>0,1	—	0,01—1	—	—
Рентгено-спектральный	Флуоресцентный	—	—	0,01—2	0,01—2	0,05—1	—	—	—	—	—
	Локальный	—	—	0,1—10	0,1—10	—	—	—	—	—	0,1—10

В ряде силикатных минералов  $\text{OH}^-$  группа замещается фтором. Это указывает на необходимость проводить определение фтора, особенно, если порода богата слюдой или амфиболом. Если в породе обнаружены топаз, турмалин, флюорит, хондродит, то содержание фтора может быть значительным.

Таким образом, чтобы провести полный анализ силикатной горной породы и вычислить сумму составляющих ее компонентов, необходимо определить от 13 до 18, а иногда значительно большее число компонентов.

Полный химический состав силикатной породы устанавливают путем определения группы компонентов из одной навески (многокомпонентный анализ) с доопределением недостающих компонентов из отдельных навесок.

Еще недавно общий состав силикатов устанавливался исключительно химическими методами. Разработаны и широко применяются физические методы, не уступающие по точности химическим, но значительно более производительные. Интенсивно внедряется рентгеноспектральный флуоресцентный метод для определения главных пороодообразующих компонентов. Широкое признание получили методы оптического спектрального анализа, особенно атомно-абсорбционный с предварительным переведением материала в раствор, позволяющий проводить анализ силикатных горных пород сложного состава. Показана целесообразность применения для анализа силикатов эмиссионного спектрометрического метода в комбинации с химической подготовкой. Методы спектрального анализа широко применяются для определения как главных компонентов, так и элементов-примесей.

Для всех физических методов важнейшее значение имеет обеспечение градуировочными стандартными и контрольными образцами. В их подготовке и аттестации главная роль остается за химическими методами.

Общее представление об основных методах анализа силикатов дает табл. 10.

### 3.1. ХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД К АНАЛИЗУ

Химическая подготовка выбирается в зависимости от поставленной задачи и метода конечного определения компонентов силикатных горных пород.

*Вскрытие (разложение) силикатов* включает взаимодействие силикатных горных пород с химическими реагентами, которое приводит к разрушению кристаллической структуры силикатов и образованию простых соединений.

Способы вскрытия силикатов разделяют на две группы: 1) пробы обрабатывают щелочами или солями щелочных ме-

таллов при высокой температуре (эти способы применяются, как правило, при выполнении многокомпонентного анализа); 2) пробы обрабатывают фтористоводородной кислотой в смеси с другими кислотами. В последнем случае (при вскрытии в открытых сосудах) кремниевая кислота удаляется и анализу подвергается оставшаяся часть компонентов силикатной горной породы.

Наибольшее распространение для вскрытия силикатов получил способ, включающий сплавление проб с карбонатом калия (натрия). Сплавление проводят в платиновых тиглях при температуре 950—1000 °С [22]. Для полного вскрытия силикатов, имеющих различное строение и свойства, требуется различное количество плавня: для вскрытия кислых пород достаточно пятикратная масса плавня, а для основных необходима 15-кратная масса. Силикаты листового и ленточного строения требуют для сплавления гораздо меньшего времени, чем ортосиликаты и силикаты кольцевого строения.

При последующем выщелачивании плава водой соединения магния, кальция, железа, титана, циркония переходят в малорастворимые соединения. Часть кремния в виде растворимых силикатов щелочных металлов перейдет в раствор. В раствор перейдут также алюминий и марганец (VI) в виде алюмината и марганата, молибден (VI), ванадий (V) и хром (VI), соответственно в виде молибдата, ванадата и хромата. Однако распределение элементов между раствором и осадком в полученной системе не количественное, поэтому она не используется для выполнения многокомпонентного анализа.

При добавлении соляной кислоты осадки гидроксидов (фосфатов и карбонатов) растворяются, за исключением фосфата циркония, а кремниевая кислота сначала образует коллоидный раствор, а затем по мере упаривания раствора превращается в труднорастворимый гель. Эта двухфазная система подвергается далее анализу.

Вскрытие силикатных горных пород сплавлением с гидроксидом калия или гидроксидом натрия применяется для отдельных видов силикатов. Легко сплавляются кислые и ультракислые силикаты. При сочетании с перекисью натрия плавень для силикатов становится универсальным. В этом случае требуемое соотношение между навеской и плавнем определяется составом и свойствами силикатной породы. При вскрытии силикатов простого состава соотношение между навеской и едким натром 1 : 20, при вскрытии пород, содержащих элементы в низшей степени окисления и силикаты сложного состава, добавляют перекись натрия в отношении к едкой щелочи от 1 : 5 до 1 : 10.

При последующем выщелачивании плава водой так же, как и в случае выщелачивания карбонатного плава водой, элементы силикатной породы распределяются между осадком и

раствором, и эта система не применяется для многокомпонентного анализа. Вместе с тем, если щелочной раствор вылить в отмеренное количество  $\text{HCl}$ , которое позволит после нейтрализации получить 0,3—0,5 М раствор по  $\text{HCl}$ , все элементы (за исключением циркония) переходят в раствор, а кремниевая кислота в форму, способную взаимодействовать далее с молибдатом аммония. Этот прием был применен для вскрытия силикатных пород при определении кремния в виде хинолинкремнемолибдата. В. А. Хализова и другие применяли его для вскрытия силикатов и отделения кремниевой кислоты на катионите КУ-2, а также для вскрытия силикатных пород при определении алюминия комплексонометрическим фторидным методом. В. Л. Шахмин этот способ вскрытия применил для последующего определения порообразующих элементов. Методика анализа силикатов после вскрытия сплавлением с гидроксидом натрия, разработанная В. Л. Шахминым, приведена ниже (см. методику III-X).

Вскрытие силикатных пород сплавлением со смесью тетрабората натрия и карбоната натрия рекомендуется для силикатных горных пород различного состава [22]. Е. М. Гельман и И. Д. Старобина применили этот плавень для вскрытия силикатных пород различного состава, а также разработали способ выщелачивания плава с переводением всех компонентов в раствор для последующего определения их содержания фотометрическими методами. Описание методики приведено ниже (см. методику II-X).

Разложение силикатных горных пород кислотами включает обработку проб фтористоводородной и серной (или хлорной) кислотами при нагревании. При этом кремний, если разложение проводят в открытом сосуде, удаляется из системы в виде летучих фторидов, а оставшиеся компоненты переходят в сульфаты и фториды. Фторидные соединения часто служат помехой в анализе. Для их разрушения и удаления фтора смесь нагревают в присутствии серной или хлорной кислот до дымления и затем остаток несколько раз обрабатывают водой, упаривая раствор. При последующей обработке остатка водой переводят в раствор щелочные металлы, а при обработке кислотами или комплексообразующими реагентами — щелочноземельные и другие металлы.

Разложение силикатных пород кислотами широко применяется при определении щелочных металлов методом фотометрии пламени и определении микропримесей в силикатных горных породах.

В последние годы для вскрытия больших навесок силикатных горных пород (1—10 г) начал применяться термохимический способ. Способ разработан В. А. Хализовой, Л. И. Полупановой и А. Я. Алексеевой. Он заключается в разрушении

кристаллической структуры силикатов и экзотермических реакций взаимодействия химических реагентов с силикатами.

Отличительной особенностью термохимического способа является возможность вскрытия пород стехиометрически необходимым количеством химических реагентов. Во всех известных способах для полного вскрытия пород применяется многократный избыток химических реагентов, которые затем удаляются в виде паров или сохраняются в анализируемой системе.

Термохимический способ вскрытия выполняется в две стадии: первая включает реакцию взаимодействия силиката с фторидом аммония (или натрия) в твердой фазе. Процесс взаимодействия силиката с фторидом аммония сопровождается небольшим экзотермическим эффектом и образованием значительных количеств аммиака. По данным рентгеноструктурного анализа, пробы силикатов в твердой фазе подвергаются значительному разрушению, но реакция в твердой фазе не протекает до конца.

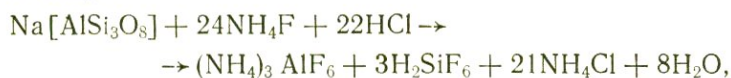
Во второй стадии в систему вводится такое количество соляной, серной, азотной или других кислот, которое необходимо для последующего образования компонентами пробы соответствующих солей. Эта реакция протекает со значительным выделением тепла. При этом силикатный материал разрушается полностью, образуется двухфазная система, содержащая растворимые соли введенной кислоты и малорастворимые фториды кремния, алюминия, кальция и других элементов. Термохимический процесс вскрытия силикатных пород на примере альбита может быть выражен уравнениями:

I стадия

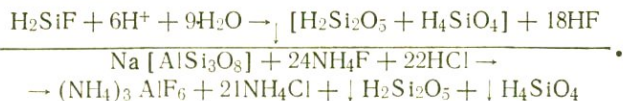


альбит в твердой фазе

II стадия



III стадия



После введения кислоты в систему протекающий процесс можно рассматривать как аутокаталитический — образующаяся кремнефтористоводородная кислота, подвергаясь гидролизу, выделяет фтористоводородную кислоту, которая взаимодействует, по-видимому, как с основным веществом, так и с продуктами реакции. Реакция взаимодействия компонентов в системе прекращается после исчезновения силиката. Процесс

разложения силиката завершается расходом всех введенных реагентов. Среда в системе слабодиссоциированная, за счет гидролиза слабодиссоциированных кремниевых кислот, что соответствует приведенному выше уравнению.

Так как термохимический способ разложения завершается практически полным расходом введенной кислоты (в случае введения избытка кислоты реакция до конца не идет), некоторые элементы могут находиться в осадке. Для перевода их в раствор необходимо ввести соответствующие растворители — кислоты или комплексообразующие реагенты.

Навеску силиката 1—10 г помещают в тефлоновый стакан вместимостью 50—100 мл. Вводят трехкратную массу фтористого аммония. Смесь перемешивают на механической мешалке в течение 5—10 мин тефлоновой палочкой. Через 30 мин к смеси добавляют одну из минеральных кислот в количестве, соответствующем удвоенной массе введенного фтористого аммония. Так, для 9 г фтористого аммония добавляют: 17 мл  $\text{HCl}$  ( $d = 1,18$ ); 15 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,35$ ); 15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,46$ ); 15 мл  $\text{HClO}_4$  ( $d = 1,51$ ); 12 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $d = 1,7$ ). После добавления одной из кислот, смесь энергично перемешивают. Происходит весьма сильное разогревание. Перемешивание прекращают через 5—7 мин. В результате реакций образуется густая однородная масса. Для перевода одного или нескольких компонентов в раствор добавляют растворители — воду, кислоту или растворы комплексообразующих реагентов.

Термохимический способ вскрытия проверен при разложении силикатных пород с последующим определением серебра, золота, платиновых металлов, молибдена и других элементов.

*Отделение (маскирование) мешающих элементов, применяющееся при анализе силикатов.* При анализе силикатных пород сложного состава, а также при необходимости выполнять анализ из относительно больших навесок (0,5—1,0 г), в случае применения малоселективных методов измерения аналитического сигнала применяют приемы отделения мешающих элементов или маскирование их.

Кремний(IV) в виде кремниевой кислоты отделяют как главный компонент силикатов, при определении элементов, содержащихся в виде малых количеств. Отделение кремниевой кислоты осуществляется коагуляцией в кислом растворе или в процессе обработки силиката фтористоводородной и другой минеральной кислотой. Кремний при этом удаляется в виде легколетучего фторида. Для перевода в раствор определяемого элемента в раствор добавляют соответствующий растворитель. Методика отделения кремния описана в гл. I.

Алюминий(III), железо(III) и титан(IV) отделяют от магния(II), кальция(II) и марганца(II) осаждением гидроксидов уротропином. Уротропин применяют при осаждении из слабо-

кислого раствора гидроксидов алюминия, железа, титана и других ионов металлов (см. гл. 2) и отделении их от кальция, магния и марганца при комплексометрическом определении кальция и магния в силикатных породах сложного состава. Применение уротропина, основанное на его гидролизе в кислой среде, обеспечивает однородное осаждение гидроксидов, создает буферную среду с рН 6,0—6,5 и практически исключает осаждение гидроксидов двухвалентных металлов. На холоду реакция взаимодействия уротропина с кислотой протекает медленно, а при нагревании значительно ускоряется.

Никель(II) отделяют от других элементов осаждением его диметилглиоксимом в виде диметилглиоксимиона никеля. Диметилглиоксим образует с никелем соединение, окрашенное в красный цвет, мало растворимое в кислой, нейтральной и щелочной средах. Для осаждения никеля на каждые 10 мг необходимо добавить по 5 мл 1 %-ного спиртового раствора диметилглиоксима. Диметилглиоксим применяют для отделения никеля при определении некоторых элементов в случае вскрытия силикатных пород сплавлением со щелочами в никелевых тиглях.

Железо(III), алюминий(III) и марганец(III) маскируют триэтаноламином при определении кальция и магния комплексометрическим методом в силикатных породах простого состава. Комплекс железа(III) с триэтаноламином окрашен в желтый цвет. Марганец(II) в присутствии триэтанолamina в щелочной среде легко окисляется кислородом воздуха до Mn(III), окрашивающего раствор в интенсивно зеленый цвет [37].

Медь(II), свинец(II), висмут(V), кобальт(II) маскируют диэтилдитиокарбоматом натрия при определении магния и кальция комплексометрическим методом в силикатных породах сложного состава. В растворе реактив мало устойчив, в кислой среде разлагается, реагирует с большим числом ионов металлов с образованием мало растворимых комплексных соединений, легко извлекаемых хлороформом и четыреххлористым углеродом. Используется для маскирования небольших количеств меди, цинка, свинца, кобальта, никеля, хрома и других элементов-примесей [53].

### 3.2. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИЛИКАТОВ

В лабораториях геологической службы наряду с физическими методами для анализа силикатов широко применяются химические. Химические методы позволяют определять все компоненты, из которых складывается «сумма», а также доопределять компоненты, не определяемые физическими методами.

Методы химического анализа силикатов отличаются возможностью исключить влияние состава, поэтому они особенно

широко применяются при анализе силикатных пород сложного или неизвестного состава. Методы анализа силикатов, обстоятельно изложенные в широко известных руководствах, послужили основой для последующего совершенствования методик с использованием современных достижений неорганической и аналитической химии.

Применяющиеся в настоящее время в лабораториях геологической службы методики многокомпонентного анализа силикатов значительно упрощены по сравнению с прежними, а в отдельных случаях оказываются конкурентоспособными с физическими методами.

Ниже приведено описание трех методик многокомпонентного анализа, по которым выполняется анализ силикатных горных пород, руд и минералов в химических лабораториях геологической службы.

### 3.2.1. МЕТОДИКА I-X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИЛИКАТОВ МЕТОДАМИ ГРАВИМЕТРИИ, КОМПЛЕКСОМЕТРИИ И ФОТОМЕТРИИ

Методика рекомендуется для определения  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (общего)  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  в силикатных горных

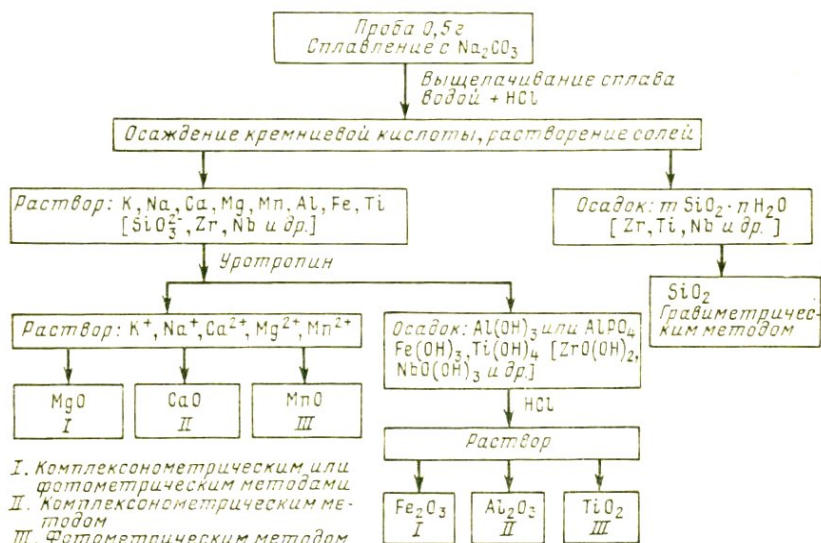


РИС. 3. Схема анализа при определении главных компонентов силикатов методами гравиметрии, комплексометрии и фотометрии. Вариант А

породах различного состава. Вскрытие анализируемого материала осуществляется сплавлением с содой с последующим отделением кремниевой кислоты и определением ее гравиме-

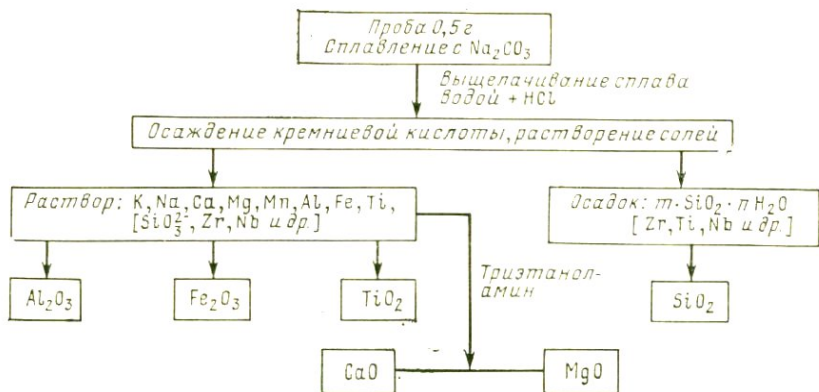


РИС. 4. Схема анализа при определении главных компонентов силикатов методами гравиметрии, комплексонометрии и фотометрии. Вариант Б

ТАБЛИЦА II

Компоненты, определяемые по методике I-X

Компоненты	Интервалы содержания, %	Метод определения
В а р и а н т А		
SiO <sub>2</sub>	10—90	Гравиметрический в виде SiO <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1—65	Комплексонометрический (по обратному титрованию) и комплексонометрический — фторидный
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2—15	Фотометрический по реакции с сульфосалициловой кислотой
TiO <sub>2</sub>	0,5—25 0,01—10	Комплексонометрический Фотометрический по реакции с диантипирилметаном
CaO	0,3—50	Комплексонометрический
MgO	0,3—50 0,1—3	Комплексонометрический Фотометрический по реакции с титановым желтым
MnO	0,01—5	Фотометрический по реакции с формальдоксимом
В а р и а н т Б		
SiO <sub>2</sub>	10—90	Гравиметрический
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1—65	Комплексонометрический — фторидный
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2—15	Фотометрический по реакции с сульфосалициловой кислотой
TiO <sub>2</sub>	0,5—25 0,01—10	Комплексонометрический Фотометрический по реакции с диантипирилметаном
CaO	0,5—50	Комплексонометрический
MgO	0,5—50	Комплексонометрический

трическим методом (Инструкция НСАМ № 163-Х). Методика включает два варианта. В варианте А проводится отделение алюминия, железа и титана от кальция, магния и марганца уротропином (табл. 11, рис. 3). В варианте Б вместо отделения алюминия, железа и титана проводится маскирование элементов, мешающих определению кальция и магния триэтанолламином (см. табл. 11, рис. 4). Этот вариант требует меньшей затраты труда, однако он не позволяет определить марганец из общего раствора и применим к силикатам простого состава.

Методика позволяет получать результаты определения компонентов, по точности удовлетворяющие допустимым расхождениям при определении как отдельных компонентов [32], так и суммы компонентов полного анализа.

А. МЕТОДИКА АНАЛИЗА С ГИДРОЛИТИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ  
Al(III), Fe(III) и Ti(IV) УРОТРОПИОМ\*

*Специальные реактивы.* 1. Кислота аскорбиновая, 10 %-ный раствор в 2 М растворе соляной кислоты, свежеприготовленный. 10 г аскорбиновой кислоты растворяют в 2 М соляной кислоты и доводят до 100 мл той же кислотой.

2. Кислота винная, 5 %-ный раствор в 2 М соляной кислоте. 50 г винной кислоты растворяют в 2 М соляной кислоте и доливают до 100 мл той же кислотой.

3. Кислота сульфосалициловая, 25- и 10 %-ные растворы.

4. Двунатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (комплексон III), ~ 0,05 и ~ 0,02 М растворы. Соответственно 20 и 8 г комплексона III растворяют в небольшом количестве воды, фильтруют и доводят объем раствора до 1 л. Титр раствора комплексона по оксиду железа и по оксиду магния устанавливают по стандартным растворам в условиях, описанных при определении оксидов этих элементов. Титр раствора по  $Al_2O_3$  (при обратном титровании) устанавливают по раствору цинка.

5. Стандартный раствор оксида железа(III). 0,1000 г оксида железа(III) х.ч. растворяют при слабом нагревании в 20 мл HCl (1 : 1) или перегнанной. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают водой до метки. 1 мл раствора содержит 0,1 мг оксида железа.

6. Стандартный раствор оксида магния(II). 1 г прокаленного при 800—900 °С оксида магния помещают в стакан, смачивают водой и прибавляют 25 мл HCl (1 : 1). Кипятят несколько минут до растворения реактива и по охлаждении переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят до метки

---

\* Методика разработана М. М. Сочевановой, дополнена рекомендациями из опыта работы химико-аналитических лабораторий ОЭП ВНИСа, ЦЛ Уральского ТГУ, ЦЛ Южно-Казахстанского ГУ, ЦЛ Миннео УзССР и других лабораторий.

водой. 1 мл содержит 1 мг MgO. Разбавлением готовят рабочий стандартный раствор содержащий 0,04 мг/мл.

7. Стандартный раствор марганца. В мерную колбу вместимостью 100 мл приливают из бюретки 7,05 мл 0,05 н. раствора перманганата калия. В таком объеме содержится 5,0 мг оксида марганца (II) (1 мл точно 0,05 н. раствора перманганата калия содержит 0,7094 мг оксида марганца (II)), разбавляют водой до 50—60 мл, прибавляют 2 капли соляной кислоты ( $d=1,19$ ) и 2 капли пергидроля, перемешивают (раствор при этом обесцвечивается), доливают водой до метки и снова перемешивают. 1 мл раствора содержит 50 мкг/мл MnO.

8. Стандартный раствор титана. Раствор А. 0,1000 г диоксида титана ч., сплавляют в платиновом тигле с 3 г пиросульфата калия. Плав растворяют в 2 М растворе HCl, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доливают той же кислотой до метки. 1 мл раствора А содержит 100 мкг/мл TiO<sub>2</sub>.

Раствор Б. Отбирают пипеткой 100 мл раствора А в мерную колбу на 1 л и доливают той же кислотой до метки. 1 мл раствора Б содержит 10 мкг диоксида титана.

9. Цинк хлористый, 0,05 М раствор. 3,269 г металлического цинка х.ч. растворяют в стакане вместимостью 250 мл в 50 мл HCl (1:1) при слабом нагревании. Упаривают раствор до 5—10 мл, переводят его в мерную колбу вместимостью 1 л и доливают до метки водой. Титр точно 0,05 М раствора цинка по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,002549.

10. Диэтилдитиокарбамат натрия, 2 %-ный раствор.

11. Диантипирилметан, 1 %-ный раствор. 5 г диантипирилметана растворяют в 2 н. HCl, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доливают той же кислотой до метки. Раствор устойчив при хранении в темноте в течение 12—14 дней. Синтез диантипирилметана: 40 г антипирина растворяют в 200 мл воды, подкисленной соляной кислотой (1:1), нагревают до кипения, добавляют 25 мл формалина, перемешивают и оставляют на ночь. Осадок диантипирилметана отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают три раза дистиллированной водой и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход около 40 г.

12. Желатина, 1 %-ный и 0,5 %-ный растворы. 1 г или 0,5 г желатина помещают в стакан вместимостью 200 мл, добавляют 30—40 мл теплой воды. Через 2—3 ч добавляют горячей воды до 100 мл, если желатина сохранилась в виде комочков, помещают на водяную баню и перемешивают до исчезновения комочков.

13. Титановый желтый, 0,01 %-ный водный раствор. Хранить не более 3 дней.

14. Уротропин, 25 %-ный раствор.

15. Формальдоксим, раствор 4 г солянокислого гидроксиламина растворяют в небольшом объеме воды, добавляют 4—5 мл 40 %-ного формалина, доводят водой до 100 мл и перемешивают.

16. Буферный раствор ацетатный, рН 5,5. 250 г ацетата натрия и 20 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют водой до 1 л.

17. Буферный раствор аммиачный, рН 9,8. 54 г хлористого аммония растворяют в 350 мл 25 %-ного раствора аммиака и доводят водой до 1 л.

18. Ксиленоловый оранжевый, 0,5 %-ный водный раствор или сухая 1 %-ная смесь с хлористым калием.

19. Малахитовый зеленый, 1 %-ный раствор.

20. Флуорексон, 1 %-ная смесь с хлористым калием.

21. Хромоген черный ЕТ-00, 1 %-ная смесь с хлористым калием.

22. Индикаторная бумага конго.

Пробу разлагают сплавлением с содой, плав растворяют в соляной кислоте и полученный раствор выпаривают досуха. При этом основное количество кремниевой кислоты обезвоживается и переходит в осадок, а оставшаяся в растворе в виде золя кремнекислоту коагулируют желатиной. Определение  $\text{SiO}_2$  проводят гравиметрическим методом.

Упаривание солянокислого раствора в присутствии ионов фтора влечет за собой потерю некоторого количества кремниевой кислоты, поэтому применение метода ограничено содержанием в исследуемом материале фтора (не более 1 %).

При однократном выделении кремниевой кислоты даже с применением желатины небольшое количество ее остается в фильтрате. При повышенных требованиях к качеству анализа определяют оставшуюся в растворе кремнекислоту фотометрическим методом (см. раздел 1).

Навеску 0,5 г тонкоизмельченной породы смешивают в платиновом тигле с 5—6-кратной массой карбоната калия-натрия или безводной соды. Тигель закрывают крышкой и помещают в горячую часть нагретого до 950—1000 °С муфеля, дно которого покрыто асбестом или шамотной подкладкой, затем тигель переносят глубже и сплавляют пробу в течение 25—30 мин. По окончании сплавления (прекращается выделение пузырьков углекислого газа и образуется жидкий подвижный плав) содержимое тигля равномерно распределяют по внутренней его поверхности. Застывший плав выщелачивают горячей водой и переносят в фарфоровую чашку или в жаростойкий стакан вместимостью 350 мл, закрывают часовым стеклом и осторожно приливают 25—30 мл  $\text{HCl}$  (1:1). После разложения плава стекло смывают водой и выпаривают раствор на водяной бане до влажных солей. Прибавляют 7—8 мл  $\text{HCl}$  ( $d = 1,19$ ), перемешивают и через 5 мин добавляют 5—

7 мл свежеприготовленного 1 %-ного раствора желатинны. Периодически тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 5 мин. Прибавляют 20—30 мл горячей воды для растворения солей и после того, как осядет основная масса кремниевой кислоты, отфильтровывают осадок, 10—12 раз тщательно промывая его теплой HCl (3 : 97). Общий объем фильтрата и промывных вод не должен превышать 150—200 мл. Промытый осадок переносят в платиновый тигель, осторожно озоляют фильтр и прокаливают осадок при 1000 °С до постоянной массы. Первое прокаливание производится в течение 1 ч, повторные по 15 мин. Прокаленный осадок в тигле обрабатывают несколькими каплями H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1) и 8—10 мл HF. Полученный раствор осторожно выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают в течение 15—20 мин при 950—1000 °С до постоянной массы. Разница в массе осадка до и после обработки кислотами составляет содержание диоксида кремния. Остаток в тигле сплавляют с небольшим количеством соды (около 1 г), растворяют в 5—10 мл HCl (1 : 1) и после кипячения раствора присоединяют к первому фильтрату. Параллельно анализу ведут контрольный опыт на реактивах.

Осаждение гидроксидов трехвалентных металлов и титана уротропином. Алюминий(III), железо(III) и титан(IV), а также другие легко гидролизующиеся элементы мешают определению кальция и магния, поэтому их предварительно отделяют в виде гидроксидов гидролизом в присутствии уротропина. При этом в растворе устанавливается pH не выше 6—6,5, и отделение трехвалентных металлов от кальция, магния и марганца достигается однократным осаждением. При осаждении гидроксидов в присутствии уротропина следует избегать кипячения раствора, так как после этого осадки плохо фильтруются. Окисленные соединения ванадия и хрома восстанавливаются уротропином и осаждаются вместе с гидроксидами трехвалентных металлов и лишь следы хрома проходят в фильтрат вместе с кальцием и магнием. Напротив, никель, содержание которого в магнезиальных породах нередко доходит до 0,5 % и выше, большей частью проходит в фильтрат. Медь, свинец и цинк могут присутствовать в силикатных породах в незначительных количествах, при осаждении уротропином эти элементы в основном попадают в осадок гидроксидов [44].

Для осаждения гидроксидов к фильтрату после отделения кремниевой кислоты для окисления железа(II) до железа(III) добавляют 1 мл HNO<sub>3</sub> (*d* = 1,4) и кипятят в течение 3—5 мин. Остывший раствор нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до бурого окрашивания индикаторной бумаги конго и появления легкой мути, которую растворяют в нескольких каплях соляной кислоты (1 : 1). Прибавляют 15 мл 25 %-ного раствора уротропина и нагревают до начала кипения (кипячения следует из-

бегать). Затем раствор оставляют на 15—20 мин на теплой плитке или на водяной бане для коагуляции осадка. Раствор контрольного опыта нейтрализуют аммиаком до побурения бумаги конго ( $\text{pH} = 2 - 3$ ) и добавляют 15 мл 25 %-ного раствора уротропина.

Выпавший осадок гидроксидов отфильтровывают (фильтр с красной лентой диаметром 11—12,5 см) промывают 6—8 раз теплым 0,5 %-ным раствором уротропина и затем осадок смывают с фильтра водой в стакан, в котором велось осаждение. Частицы осадка, оставшиеся на фильтре, растворяют, промывая фильтр 3—4 раза горячей  $\text{HCl}$  (1:6). Добавляют 30 мл  $\text{HCl}$  (1:1), нагревают до растворения осадка и количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл. Полученный раствор служит для определения железа, алюминия, титана (и фосфора). Фильтрат, полученный после отделения гидроксидов, и фильтрат, содержащий уротропин и промывной раствор, объединяют, если нужно упаривают, переносят в мерную колбу на 250 мл и доливают водой до метки. Этот раствор служит для определения кальция, магния и марганца.

**Определение оксида железа (общее содержание).** Железо(III) определяют комплексометрическим или фотометрическим методом. Комплексометрическим методом определение проводят в солянокислом растворе ( $\text{pH} = 1,0 - 1,5$ ) с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора, образующей с железом(III) окрашенное комплексное соединение, менее прочное, чем комплексоанат железа. Верхний предел  $\text{pH}$  ограничивается присутствием алюминия и титана.

При температуре 50—60 °C и  $\text{pH} > 1,5$  алюминий и титан могут частично связываться комплексоном III. При  $\text{pH} < 1$  железо неполностью связывается комплексоном III. Растворы с высоким содержанием титана следует нейтрализовать осторожно, так как гидроксид титана может не раствориться при последующем подкислении раствора до  $\text{pH} = 1,5$ . В присутствии заметных количеств титана фосфор при содержании  $\text{P}_2\text{O}_5$  больше 1 % искажает переход окраски индикатора в точке эквивалентности. В материалах, содержащих фосфор, оксид железа определяют фотометрическим методом по реакции с сульфосалициловой кислотой.

Фотометрический метод основан на способности  $\text{Fe(III)}$  образовывать с сульфосалициловой кислотой в аммиачном растворе при  $\text{pH} = 8,5 - 11,5$  внутрикомплексное соединение, окрашенное в желтый цвет. Если в растворе присутствует железо(II), то оно окисляется в щелочной среде кислородом воздуха и интенсивность окраски комплекса будет пропорциональна общему содержанию железа. Окраска возникает практически мгновенно и остается устойчивой в течение 2—3 месяцев. Максимум поглощения света раствором сульфосалицилового комплекса железа — около 424 нм. Сульфосалициловую

кислоту вводят в кислый раствор. Если в пробе много алюминия, количество сульфосалициловой кислоты увеличивают.

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

Комплексонометрический метод рекомендуется для применения при содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,5—25 %, а фотометрический — 0,2—15 %.

Для определения железа комплексонометрическим методом из солянокислого раствора, полученного при растворении гидроксидов и находящегося в мерной колбе вместимостью 250 мл, отбирают пипеткой аликвотную часть 50 мл и помещают в коническую колбу 250 мл или в стакан. Раствор нейтрализуют аммиаком (1:1) до бурого окрашивания бумаги конго, добавляют 5 мл  $\text{HCl}$  (1:4) и разбавляют вдвое кипящей водой, чтобы температура раствора была 50—55 °С (в холодных растворах переход окраски в точке эквивалентности растянут, а при  $t > 60$  °С может частично титроваться титан и алюминий). Затем добавляют 5 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют железом(III) 0,05 или 0,02 М раствором комплексона III до перехода лилово-красной окраски сульфосалицилата железа в зеленовато-желтую, характерную для комплексоната железа. В конце титрования реакция взаимодействия ЭДТА с железом замедляется, титрант добавляют осторожно по каплям.

Для определения железа фотометрическим методом аликвотную часть раствора, полученного после растворения гидроксидов  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Ti}$  переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Прибавляют 10 мл 25 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты (или 15 мл 15 %-ного раствора сульфосалицилового натрия), перемешивают, приливают 25 %-ный раствор аммиака. Раствор охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Одновременно готовят нулевой раствор, не содержащий железа. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 мл вносят раствор сульфосалициловой кислоты в количестве, указанном выше, разбавляют водой, прибавляют аммиак до слабого запаха и избыток его 5 мл, доводят до метки водой и перемешивают.

Абсорбцию испытуемого раствора измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре ( $\lambda = 420 - 430$  нм) в кювете с толщиной слоя 10 мм по отношению к нулевому раствору.

Параллельно анализу ведут контрольный опыт с теми же реактивами.

Содержание Fe(III) находят по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл отмеривают микробюреткой 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 100 мкг/мл оксида железа, в каждую колбу добавляют по 10 мл 25 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты (или по 15 мл 15 %-ного раствора сульфосалициловокислого натрия), аммиак до появления желтой окраски и по 5 мл избытка его. Раствор охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Абсорбцию раствора измеряют по отношению к нулевому раствору.

Определение оксида алюминия. Алюминий определяют комплексометрическим методом по обратному титрованию (см. раздел 2). Для определения используют раствор, в котором оттитровано железо (переведено в комплексонат). Комплексометрический метод определения алюминия, включающий обратное титрование, применим для силикатных пород, содержащих не более 0,5 %  $\text{TiO}_2$  и не содержащих меди, цинка, свинца. Эти элементы при введении избытка комплексона образуют комплексонаты подобно алюминию, что приводит к значимой систематической погрешности. При анализе материалов, содержащих более 0,5 %  $\text{TiO}_2$  и примеси цветных металлов, рекомендуется применять косвенный комплексометрический — фторидный метод (см. раздел 2).

К раствору, в котором оттитровано железо, добавляют из бюретки 20 мл 0,05 М раствора комплексона, кипятят в течение 2—3 мин. Осторожно нейтрализуют аммиаком (1:1) до бурого окрашивания бумаги конго ( $\text{pH} = 2 - 3$ ), приливают 20 мл ацетатного буферного раствора и снова нагревают до кипения, а затем охлаждают. Добавляют 2—3 капли 0,5 %-ного раствора ксиленолового оранжевого или 50 мг сухой смеси его с хлористым калием и титруют избыток комплексона 0,05 М раствором хлорида цинка до перехода желтой окраски в оранжево-бурую. Содержание алюминия рассчитывают по формуле, приведенной на с. 50.

Определение суммы алюминия и титана в оттитрованной пробе можно повторить, вытесняя эти элементы из комплексонатов фторидом натрия. Для этого к оттитрованной пробе добавляют 25 мл насыщенного раствора фтористого натрия, нагревают 1—2 мин, далее определение алюминия и расчет содержания его проводят как описано на с. 53.

Определение диоксида титана. Титан определяют фотометрическим методом по реакции с диантипирилметаном в солянокислом растворе.

Титан IV в кислой среде образует с диантипирилметаном (ДАМ) цветное комплексное соединение; в разбавленных

растворах — желтое, в концентрированных — ярко-оранжевое. Максимум светопоглощения раствора цветного комплекса находится при  $\lambda = 380$  нм. Отрываемый минимум составляет 0,01 мкг/мл титана. Условный молярный коэффициент погашения комплекса  $\alpha$  равен 18 000.

Интенсивность окраски раствора не зависит от кислотности в интервале 1—4 н. по соляной кислоте; при увеличении кислотности до 6 н. окраска раствора незначительно уменьшается. Интенсивность окраски раствора комплекса титана с ДАМ зависит от количества реактива; при содержании 1 мг титана (1,67 мг диоксида титана) в 100 мл раствора необходимый минимум реактива составляет 0,25 г (25 мл 1 %-ного раствора). Окраска раствора развивается за 45—50 мин и сохраняется в течение длительного времени.

Прямолинейная зависимость между концентрацией титана и величиной абсорбций растворов, содержащих 0,12 г ДАМ в 50 мл, наблюдается в интервале от 5 до 70 мкг  $\text{TiO}_2$ ; в интервале от 50 до 800 мкг  $\text{TiO}_2$  прямолинейная зависимость нарушается.

При содержании диоксида титана 5—70 мкг в 50 мл абсорбцию измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре в кювете с толщиной слоя 50 мм. При большем содержании диоксида титана используют кюветы с меньшей толщиной слоя (10 мм).

Кроме титана цветные комплексные соединения с ДАМ образуют Fe(III) и V(V). Мешающее влияние этих элементов устраняют, восстанавливая их аскорбиновой кислотой в присутствии ионов меди в качестве катализатора.

Анализ выполняется следующим образом. Из раствора, полученного после отделения кремниевой кислоты или растворения осадка гидроокисей, отбирают аликвотную часть 5—25 мл, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, прибавляют 2 капли 5 %-ного раствора сернокислой меди, 5 мл 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и оставляют на 5—10 мин. Приливают 12 мл раствора диантипирилметана, доливают 2 M раствор HCl до метки, перемешивают и оставляют на 1 ч.

Абсорбцию растворов измеряют на фотоколориметре в кювете с толщиной слоя 50 или 10 мм со светофильтром  $\lambda = 410 - 420$  нм по отношению к раствору контрольного опыта; если в растворе присутствуют ионы, имеющие собственную окраску, измерение проводят по отношению к испытуемому раствору без добавки в него диантипирилметана. Содержание диоксида титана в растворе определяют по градуировочным графикам.

Строят два градуировочных графика: а) для малых (0,0 n — 0, n %) и б) для больших (0, n — n %) содержаний диоксида титана:

а) в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают 0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6 или 7 мл стандартного раствора Б, содержащего 10 мкг диоксида титана в 1 мл, прибавляют 12 мл раствора диантипирилметана и доливают до метки 2 н. раствором НСl. Абсорбцию измеряют не ранее, чем через 1 ч в кювете с толщиной слоя 50 мм по отношению к нулевому раствору;

б) в мерные колбы на 50 мл помещают 0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 и 8 мл стандартного раствора А, содержащего 100 мкг диоксида титана в 1 мл, прибавляют 12 мл раствора диантипирилметана и доливают до метки 2 н. раствором НСl. Абсорбцию раствора измеряют не ранее, чем через 1 ч в кювете с толщиной слоя 10 мм.

Определение оксида кальция. Кальций определяют комплексометрическим методом в аликвотной части фильтрата после осаждения гидроксидов Al(III), Fe(III), и Ti(IV) уротропином. В качестве металл-индикатора применяют флуорексон. Могут быть применены и другие индикаторы, например метилтимоловый синий или тимолфталексон в смеси с метиловым красным, рН раствора при титровании 13—13,5. Соли магния и марганца в такой среде гидролизуются и не взаимодействуют с комплексом, однако при высоком их содержании ( $n \cdot 10^0\%$ ) частично сорбируют кальций.

Для определения кальция аликвотную часть (50 мл) фильтрата после отделения осадка гидроокисей в присутствии уротропина, находящегося в мерной колбе вместимостью 250 мл, переносят в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 200 мл дистиллированной воды и 1—2 капли раствора малахитового зеленого. Цвет раствора при этом становится светло-бирюзовым. Небольшими порциями при непрерывном перемешивании добавляют 5 М раствор КОН до обесцвечивания (10—12 мл) и 10 мл избытка. К полученному сильно щелочному раствору (рН = 13) добавляют 30—50 мг флуорексона в виде сухой смеси с хлористым калием, раствор при этом приобретает желтоватый цвет с интенсивной зеленой флуоресценцией. Раствор титруют 0,05 или 0,02 М раствором комплексона III до перехода окраски в оранжево-розовую и резкого уменьшения зеленой флуоресценции. Более четко переходы наблюдаются на черном фоне. Раствор подготавливают непосредственно перед титрованием проб. Одновременно по ходу анализа проводят контрольный опыт.

Содержание оксида кальция вычисляют по формуле

$$\% \text{CaO} = \frac{T(A-B) \times 250}{50m} 100,$$

где  $T$  — титр раствора комплексона III, выраженный в г/мл оксида кальция;  $A$  — количество раствора комплексона III, пошедшего на титрование, мл;  $B$  — количество раствора комплексона III, пошедшего на титрование кальция в растворе

контрольного опыта, мл; 250 — общий объем испытуемого раствора, мл; 50 — объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;  $m$  — навеска, г.

Определение оксида магния. Магний определяют комплексометрическим или фотометрическим методом в аликвотной части фильтрата после осаждения гидроксидов уротропином. Определение комплексометрическим методом (в сумме с кальцием и марганцем) проводят при  $\text{pH} = 9,5 - 10$  титрованием комплексоном в присутствии хромогена черного  $\text{ET} = 00$  в качестве индикатора. Чтобы предупредить окисление марганца(II) в щелочной среде кислородом воздуха, в раствор предварительно прибавляют солянокислый гидроксилламин (или аскорбиновую кислоту) и затем все другие реактивы непосредственно перед титрованием каждого раствора. Цинк, кадмий и свинец титруются в условиях определения магния. Ионы никеля, меди и кобальта блокируют индикаторы и мешают титрованию. Небольшое количество этих элементов (в сумме не более 0,5 мг в титруемом растворе) можно замаскировать добавлением раствора сернистого натрия. При более высоком содержании их осаждают диэтилдитиокарбонатом натрия [53]. Содержание магния рассчитывают по разности между результатом определения суммы кальция, магния и марганца и суммой кальция и марганца. При введении в раствор диэтилдитиокарбоната марганец отделяется вместе с цинком, свинцом и другими элементами.

Фотометрический метод определения магния основан на реакции взаимодействия коллоидного гидроксида магния с титановым желтым [50] в щелочной среде. Максимум поглощения окрашенного соединения находится при  $\lambda = 545$  нм. Прямолинейная зависимость абсорбции раствора от концентрации магния сохраняется при содержании оксида магния 10—100 мкг в 50 мл раствора. Для стабилизации коллоида в раствор вводят желатину или поливиниловый спирт.

Определению магния мешают фосфаты при содержании  $> 100$  мкг  $\text{PO}_4^{3-}$  в колориметрируемом растворе и кальций при содержании  $> 500$  мкг/мл. Присутствие цинка и олова приводит к ослаблению окраски, а меди, никеля и марганца — к усилению. Комплексометрический метод рекомендуется для применения при содержании  $\text{MgO}$  больше 0,5 %, фотометрический — от 0,1 до 3,0 %.

Для определения оксида магния комплексометрическим методом аликвотную часть (50 мл) фильтрата, полученного после отделения осадка гидроксидов в присутствии уротропина, доведенного до объема 250 мл, переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 100 мл дистиллированной воды, около 50 мг солянокислого гидроксилламина или аскорбиновой кислоты, 1 мл 30 %-ного раствора

сульфида натрия, 10 мл аммиачного буферного раствора с рН около 9,8 и около 30 мг хромогена черного ЕТ-00 в виде смеси с хлористым калием (1 : 100). Подготовленный таким образом раствор титруют 0,05 или 0,02 М раствором комплексона III до перехода окраски из винно-красной в зеленовато-синюю. Титровать следует медленно, энергично перемешивая раствор.

Содержание оксида магния вычисляют по формуле

$$\% \text{ MgO} = \frac{T(A - \Gamma - D) \times 250}{50m} 100 - (E \times 0,568),$$

где  $T$  — титр раствора комплексона III, выраженный в г/мл MgO;  $A$  — объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование в аликвотной части раствора (50 мл) суммы кальция, магния и марганца, мл;  $\Gamma$  — объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование суммы кальция, магния и марганца в растворе контрольного опыта, мл;  $D$  — объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование кальция в аликвотной части раствора (50 мл) за вычетом объема раствора комплексона III, израсходованного при титровании кальция в растворе контрольного опыта, мл;  $D = A - B$  ( $A - B$ , см. стр. 85); 250 — общий объем испытуемого раствора, мл; 50 — объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;  $m$  — навеска, г;  $E$  — содержание оксида марганца(II), %; 0,568 — поправочный коэффициент для пересчета оксида марганца(II) на оксид магния.

Если анализируемая проба содержит в сумме больше 0,5 % цветных металлов, их отделяют от магния в виде диэтилдитиокарбоминатов. Для этого отбирают 50 мл фильтрата после осаждения гидроксидов уротропином в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 3 мл 25 %-ного раствора уротропина и 20 мл 2 %-ного раствора диэтилдитиокарбомата натрия (ДЭДТК Na). В случае повышенного содержания цветных металлов (>1 %) добавляют еще немного сухой соли ДЭДТК Na при энергичном встряхивании раствора до неизменяющегося цвета осадка. При введении в раствор ДЭДТК Na осаждаются не только цветные металлы, но и марганец. Дают осадку отстояться и фильтруют через фильтр «синяя лента». Осадок промывают 4—5 раз 0,5 %-ным раствором уротропина и в фильтрате определяют кальций и магний.

К полученному раствору добавляют 15 мл аммиачного буфера, около 50 мг хромогена черного ЕТ-00 в виде смеси с хлористым калием и титруют сумму кальция и магния 0,05 или 0,02 М раствором комплексона до перехода винно-красной окраски в синюю.

Содержание оксида магния рассчитывают по формуле

$$\% \text{ MgO} = \frac{T(B - \Gamma - D) \times 250}{50m} 100,$$

где  $T$  — титр раствора комплексона выраженный в г/мл  $MgO$ ;  $B$  — количество раствора комплексона, пошедшего на титрование суммы кальция и магния (после отделения цветных металлов и марганца ДЭДТК  $Na$ );  $G$  — количество раствора комплексона, пошедшего на титрование контрольного опыта (после введения ДЭДТК  $Na$ );  $D$  — количество раствора комплексона, пошедшего на титрование кальция за вычетом количества раствора комплексона, израсходованного на титрование кальция в растворе глухого опыта, мл; 250 — общий объем испытуемого раствора, мл; 50 — объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;  $m$  — навеска, г.

Для определения оксида магния фотометрическим методом аликвотную часть фильтрата, содержащего уротропин, 5—10 мл помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 10—15 мл дистиллированной воды и из пипетки отмеренные количества реактивов в следующем порядке: 5 мл 5 %-ного раствора гидроксилamina, 1 мл 0,5 %-ного раствора желатинны, 4 мл 0,01 %- раствора титанового желтого и 10 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия. После прибавления каждого реактива растворы перемешивают; раствор гидроксида натрия добавляют постепенно, непрерывно перемешивая. Через 15 мин абсорбцию измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре при  $\lambda = 545$  нм по отношению к раствору контрольного опыта.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят от 0 до 5,0 мл с интервалом 0,5 мл стандартный раствор оксида магния, содержащий 0,04 мг  $MgO$  в 1 мл, затем 25 мл воды и последовательно все реактивы, прибавляемые к испытуемым растворам. После внесения гидроксида натрия растворы доводят водой до метки, перемешивают и через 15 мин измеряют абсорбцию при  $\lambda = 545$  нм в кювете с толщиной слоя 50 мм по отношению к нулевому раствору. Содержание оксида магния в пробе рассчитывают по формуле

$$\% MgO = \frac{MV_1 100}{V_2 m 1000},$$

где  $M$  — количество  $MgO$  (в мкг), найденное по градуировочному графику, мкг;  $V_1$  — общий объем раствора, мл;  $V_2$  — объем аликвотной части раствора, мл;  $m$  — навеска, мг.

Определение оксида марганца (II). Марганец определяют фотометрическим методом из отдельной аликвотной части фильтрата, содержащего уротропин. Определение основано на взаимодействии ионов трехвалентного марганца в аммиачной среде с формальдоксимом с образованием комплексного соединения, окрашивающего раствор в винно-красный цвет. Окисление ионов марганца (II) до марганца (III) происходит в щелочной среде за счет растворенного кислорода воздуха. Никель (II) образует с формальдоксимом соединение,

окрашивающее раствор в буро-зеленый цвет, и мешает определению марганца. В присутствии никеля в количестве, соизмеримом с содержанием марганца, последний определяют из отдельной навески фотометрическим периодатным методом по окраске марганцевой кислоты.

Для определения аликвотную часть (25—50 мл) фильтрата, полученного после отделения гидроксидов уротропином и доведенного до объема 250 мл, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 20—30 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиака (1:1), 1—2 мл раствора формальдоксима, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор при этом окрашивается в винно-красный цвет.

Абсорбцию раствора измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре в кювете с толщиной слоя 20 мм по отношению к нулевому раствору. Окраска устойчива в течение рабочего дня.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл отбирают 0; 0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 50 мкг/мл  $MnO$ , прибавляют воду до 30 мл, 5 мл раствора аммиака (1:1), 1—2 мл раствора формальдоксима, доливают до метки водой и перемешивают. Абсорбцию раствора измеряют по отношению к нулевому раствору.

Б. МЕТОДИКА АНАЛИЗА С МАСКИРОВАНИЕМ  $Al(III)$ ,  $Fe(III)$   
И  $Mn(III)$  ТРИЭТАНОЛАМИНОМ \*

*Специальные реактивы.* 1. Триэтаноламин, разбавленный водой 1:3. Если реактив сильно окрашен, его предварительно очищают, переводя в солянокислый триэтаноламин: 100 г триэтанолamina помещают в стакан емкостью 250 мл, погружают стакан в холодную воду и добавляют при перемешивании 150 мл смеси равных объемов соляной кислоты ( $d=1,18$ ) и этилового спирта. Образующийся солянокислый триэтаноламин отфильтровывают и сушат на воздухе. При приготовлении реактива из кристаллического триэтанолamina 25 г его растворяют в 80 мл воды при нагревании на водяной бане.

2. Буферный раствор аммиачный,  $pH = 9,8$  (для определения магния). 54 г хлористого аммония растворяют в 350 мл 25 %-ного аммиака и доводят до 1 л водой.

3. Буферный раствор ацетатный,  $pH = 5,5$  (для определения алюминия). 250 г уксуснокислого натрия  $CH_3COONa \times 3H_2O$  и 20 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют водой до 1 л.

---

\* Методика разработана В. А. Хализовой (ВИМС), И. А. Столяровой (ВСЕГЕИ), дополнена рекомендациями из опыта работы химико-аналитических лабораторий ОЭП ВИМСа, ЦЛ Уральского ТГУ, ЦЛ Южно-Казахстанского ГУ, ЦЛ Миннео УзССР и др.

4. Комплексон III,  $\sim 0,05$  и  $\sim 0,02$  M растворы. Соответственно 20 и 8 г комплексона III растворяют в небольшом количестве воды и доводят объем раствора до 1 л. Титр раствора комплексона III устанавливают по стандартным растворам соответствующих солей, приготовленных из чистого металла или соли постоянного состава (см. методику I-X, вариант А, специальные реактивы).

Переведение пробы в раствор и определение диоксида кремния. См. методику I-X, вариант А.

Определение оксида железа (общее содержание). См. методику I-X, вариант А. Определение проводят из аликвотной части раствора, полученного после отделения кремниевой кислоты.

Определение оксида алюминия. Определение алюминия проводят в аликвотной части раствора, полученного после отделения кремниевой кислоты, комплексометрическим фторидным методом (см. раздел 2).

К раствору, в котором оттитровано железо\*, добавляют мерным цилиндром 20 мл 0,05 M раствора комплексона III и кипятят 2—3 мин. Осторожно нейтрализуют аммиаком (1:1) до бурого окрашивания бумаги конго, приливают 20 мл ацетатного буферного раствора и снова нагревают до кипения, затем охлаждают, добавляют 2—3 капли 0,5 %-ного раствора кислородного оранжевого или 50 мг сухой смеси его с хлористым калием, титруют избыток комплексона III 0,05 M раствором хлористого цинка до перехода желтой окраски в оранжево-бурю. Добавляют 30 мл насыщенного раствора фтористого натрия, нагревают раствор до кипения и кипятят 3 мин. Раствор оставляют на ночь. На следующий день перед титрованием добавляют еще 3 капли кислородного оранжевого и титруют 0,05 M раствором цинка до такого же перехода, как и при первом титровании\*\*.

Так как при определении алюминия титан ведет себя подобно алюминию, при расчете содержания  $Al_2O_3$  в анализируемом материале необходимо учитывать содержание титана. Титан определяют из аликвотной части раствора колориметрическим методом по реакции с диантипирилметаном.

---

\* Для определения алюминия может быть использована аликвотная часть раствора без предварительного определения железа, ход анализа при этом не изменяется.

\*\* В ходе анализа не рекомендуется изменять объемы растворов, указанные в прописи, и время выдерживания растворов, так как это сказывается на точности определения алюминия (условия для установки титра раствора цинка по стандартному образцу или величины поправочного коэффициента к теоретическому титру цинка и определение алюминия в пробах должны быть одинаковыми).

Содержание алюминия в анализируемом материале рассчитывают по формуле

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = \frac{250T AII}{50m} 100 - (B \times 0,638),$$

где 250 — общий объем раствора, мл;  $T$  — титр 0,05  $M$  раствора хлористого цинка, выраженный в г/мл оксида алюминия (0,002549);  $A$  — объем 0,05  $M$  раствора хлористого цинка, пошедшего на второе титрование, мл;  $II$  — поправочный коэффициент к теоретическому титру цинка. Величина поправки  $II$  зависит от содержания алюминия и находится по табл. 8;  $m$  — навеска, г; 50 — объем аликвотной части раствора, мл;  $B$  — содержание  $\text{TiO}_2$ , %; 0,638 — поправочный коэффициент для пересчета содержания титана на оксид алюминия.

Определение диоксида титана. См. методику I-X, вариант А. Определение проводят из аликвотной части раствора, полученного после отделения кремниевой кислоты.

Определение оксида кальция. Кальций определяют комплексометрическим методом в щелочной среде ( $\text{pH} = 13-13,5$ ) в присутствии флуорексона в качестве металлиндикатора без отделения сопутствующих элементов. Алюминий(III), железо(III) маскируют триэтаноламином. Марганец(II) в щелочной среде быстро окисляется кислородом воздуха и в виде ионов  $\text{Mn}^{3+}$  также переходит в комплексное соединение с триэтаноламином. Однако соединение марганца(III) с триэтаноламином окрашено в зеленый цвет, поэтому титрование растворов, содержащих более 1,0 мг оксида марганца(II) в исследуемом материале, затруднительно. Медь также маскируют триэтаноламином. При  $\text{pH}$  раствора 13—13,5 магний гидролизует с образованием прочных гидроксидов, которые при повышенном содержании магния выделяются в осадок. Это не мешает титрованию кальция комплексоном, однако большие осадки гидроксида магния сорбируют некоторое количество кальция. Поэтому метод не применим для определения кальция в породах, содержащих более 30 % оксида магния. Цинк(II) и свинец(II) не мешают титрованию кальция в щелочной среде. Стронций(II), барий(II) титруются подобно кальцию и завышают результат его определения.

Кадмий(II) и хром(III) при содержании в растворе больше 1 мг каждого мешают титрованию. Не мешают определению кальция — кобальт(II), лантан(III), молибден(V), мышьяк(V), ниобий(V), никель(II), олово(II), свинец(II), сурьма(III) и сурьма(V).

Для определения кальция аликвотную часть (50 мл) раствора, полученного после отделения кремниевой кислоты и находящегося в мерной колбе на 250 мл, переносят в стакан или коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 100 мл воды и перемешивают. Затем добавляют 10 мл 25 %-ного

раствора триэтанолamina, 2 капли малахитового зеленого, раствора едкого калия до обесцвечивания и 10 мл избытка, перемешивают. Раствор должен быть бесцветным или окрашенным в слабозумрудный цвет комплексным соединением марганца(III) с триэтанолamiном. Через 1—2 мин добавляют на кончике шпателя флуорексон и титруют 0,05 или 0,02 М раствором комплексона III до перехода окраски в оранжево-розовую и резкого уменьшения зеленой флуоресценции. Более четко переходы окрасок наблюдаются на черном фоне. Раствор приготавливают непосредственно перед титрованием пробы.

Одновременно по всему ходу анализа проводят контрольный опыт. Содержание оксида кальция вычисляют по формуле

$$\% \text{CaO} = \frac{T(A-B)250}{50m} 100,$$

где  $T$  — титр раствора комплексона III, выраженный в г/мл оксида кальция;  $A$  — количество раствора комплексона III, пошедшего на титрование, мл;  $B$  — количество раствора комплексона III, пошедшего на титрование раствора контрольного опыта, мл; 250 — общий объем испытуемого раствора, мл; 50 — объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;  $m$  — навеска, г.

Определение оксида магния. Магний (вместе с кальцием, барием, стронцием) определяют комплексометрическим методом в среде аммиачного буферного раствора ( $\text{pH} = 9,8$ ) в присутствии алюминия, железа и марганца(III), которые маскируются триэтанолamiном. В качестве индикатора применяют метилтимоловый синий, можно также применять смешанный индикатор — крезолфталексон на фоне тропеолина или другого индифферентного красителя.

Не мешают определению — бор, висмут, молибден, олово(II), сурьма(III), сурьма(V), сульфаты, серебро(I), таллий(I), торий(IV), уран(VI), фосфор(V), цирконий(IV).

Блокируют индикатор и препятствуют определению магния — кобальт(II) > 0,3 мг, лантан(III) > 1 мг, медь(II) > 0,5 мг, никель(II) > 0,3 мг, олово(IV) > 1 мг, цинк(II) > 0,5 мг. Бериллий(II) и хром(III) образуют гидроксиды в условиях определения магния. Бериллий не препятствует определению, а гидроксид хрома сорбирует магний, это приводит к заниженным результатам.

Для определения магния аликвотную часть (50 мл) раствора, полученного после отделения кремниевой кислоты и находящегося в мерной колбе вместимостью 250 мл, переносят в стакан или коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 50 мл воды, перемешивают, приливают 10 мл 25 %-ного раствора триэтанолamina, 20 мл аммиачного буферного раствора ( $\text{pH} \sim 9,8$ ) и снова перемешивают. Через 1—2 мин добавляют на кончике шпателя около 50 мг метилтимолового

синего в виде 1 %-ной смеси с хлористым калием. Раствор при этом окрашивается в синий цвет. Раствор титруют 0,05 М раствором комплексона III до перехода синей окраски в серую.

В качестве индикатора могут быть использованы также крезолфталексон или тимолфталексон на фоне тропеолина. Одновременно ведут контрольный опыт с теми же реактивами. Содержание оксида магния вычисляют по формуле

$$\% \text{MgO} = \frac{T(B - \Gamma - D) 250}{50m} 100,$$

где  $T$  — титр раствора комплексона III, выраженный в г/мл оксида магния;  $B$  — объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование в аликвотной части испытуемого раствора (50 мл) суммы кальция и магния, мл;  $\Gamma$  — объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование суммы кальция и магния в растворе контрольного опыта, мл;  $D$  — объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование кальция в аликвотной части раствора (50 мл) за вычетом количества раствора комплексона, израсходованного при титровании кальция с флуорексоном в растворе контрольного опыта, мл; 250 — общий объем испытуемого раствора, мл; 50 — объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;  $m$  — навеска, г.

### 3.2.2. МЕТОДИКА II-X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИЛИКАТОВ МЕТОДАМИ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ И ФОТОМЕТРИИ ПРИ ВСКРЫТИИ СПЛАВЛЕНИЕМ С ТЕТРАБОРАТОМ И КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

Методика, разработанная Е. М. Гельман и И. Д. Старобинной [Инструкция НСАМ № 138-X], предназначена для определения  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MnO}$  в силикатных горных породах и других объектах (табл. 12).

ТАБЛИЦА 12

Компоненты, определяемые по методике II-X

Компоненты	Интервалы содержания, %	Метод определения
$\text{SiO}_2$	0,05—80	Фотометрический, прямой и дифференциальный по окраске восстановленной молибдокремневой гетерополикислоты
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,1—75	Фотометрический по реакции с алюминоном
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,05—25	Фотометрический по реакции с 2,2-дипиридиллом
$\text{TiO}_2$	0,02—15	Фотометрический по реакции с диантипирилметаном
$\text{CaO}$	0,1—60	Комплексонометрический
$\text{MgO}$	0,15—60	Комплексонометрический
$\text{MnO}$	0,02—10	Фотометрический по реакции с формальдоксимом

Методика основана на вскрытии силикатной породы путем сплавления навески 0,1 г со смесью соды и буры с последующим выщелачиванием плава раствором соляной кислоты. Рекомендуемое в методике соотношение масс анализируемой навески, плавня и соляной кислоты в растворе позволяет перевести все компоненты силиката, в том числе и кремниевую кислоту, в ионную форму, пригодную для последующего образования компонентами анализируемой породы аналитического сигнала.

В методике практически отсутствуют операции разделения элементов, что позволяет выполнить анализ с высокой производительностью. Вместе с тем применение фотометрических методов для определения компонентов при высокой их концентрации требует особых условий проведения анализа — калиброванной посуды, постоянства температурного режима, а также неоднократного измерения абсорбции в испытуемых и стандартных растворах.

*Специальные реактивы.* 1. Алюминон, 0,2 %-ный раствор в ацетатном буферном растворе с  $\text{pH} = 4,6 - 4,75$ . Предварительно готовят буферный раствор; навеску 55 г ацетата натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ч. д. а. растворяют в 500 мл воды, фильтруют и добавляют 250 мл уксусной кислоты (1:9). Отдельно приготавливают раствор алюминона марки ТУ 11 П-59-69-1973 экстра: навеску алюминона 2 г растворяют в 200 мл воды и кипятят в течение 10 мин. Остывший раствор фильтруют, вливают в буферный раствор, доливают водой до 1 л, перемешивают. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в темноте.  $\text{pH}$  полученного раствора проверяют на  $\text{pH}$ -метре.

2.2,2'-дипиридил, 0,25 %-ный раствор. Навеску 2,2'-дипиридила 2,5 г растворяют в 1 л горячей воды с добавлением 1 мл 1 н. соляной кислоты.

3. Диантипирилметан, 5 %-ный раствор в 1 н. соляной кислоте. 50 г диантипирилметана растворяют в 700 мл 1 н. соляной кислоты, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 л и доливают до метки той же кислотой. Раствор диантипирилметана может иметь розоватый оттенок. Это не является препятствием к использованию раствора, так как окраска исчезает при добавлении к анализируемому раствору аскорбиновой кислоты.

4. Диэтилдитиокарбомат натрия, 5 %-ный раствор.

5. Метолсульфитный реагент. 20 г метола растворяют в 800 мл воды, добавляют 13 г безводного сульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), раствор отфильтровывают от осадка и доливают до 1 л водой. Хранят в темной склянке не более 10 дней.

6. Смесью для сплавления состоит из двух компонентов — тетрабората натрия (буры) обезвоженного и безводного карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , х. ч. Буру  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  х. ч. для обезвоживания помещают порциями по 8—10 г в фарфоровых

чашках в муфельную печь. В течение 2 ч поднимают температуру в муфеле до 300—400 °С и выдерживают буру при этой температуре в течение приблизительно 4 ч. Готовят смесь из соды и буры (обезвоженной) с соотношением масс 2 : 1 и тщательно истирают ее в яшмовой или фарфоровой ступке. Полученную смесь, кроме того, тщательно перемешивают в стеклянной банке с притертой крышкой до однородного состояния. Чистоту смеси проверяют по контрольному опыту.

7. Раствор для разбавления. В платиновом тигле сплавляют при 900 °С в течение 7—10 мин 3 г смеси для сплавления. Остывший плав растворяют в 100 мл HCl (1 : 3), переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доливают до метки водой.

8. Триэтаноламин, разбавленный (1 : 3). Коричнево-желтая окраска реактива не является препятствием к его использованию.

9. Формальдоксим, раствор. Навеску солянокислого гидроксиламина 4 г растворяют в небольшом количестве воды, добавляют 5 мл 40 %-ного раствора формалина, доливают водой до 100 мл и перемешивают. Раствор устойчив длительное время.

10. Комплексон III, ~0,005 M раствор, 1,9 г комплексона III растворяют в небольшом количестве воды, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 л и доливают до метки водой. Титр раствора комплексона III по оксиду кальция устанавливают по стандартному образцу известняка, не содержащего элементов, мешающих определению кальция, или по соли кальция особой частоты в тех же условиях, в которых определяют кальций в анализируемом растворе. Титр раствора комплексона III по оксиду магния рассчитывают по титру, установленному по оксиду кальция, умножая его на соотношение  $M_{MgO} : M_{CaO} = 0,7188$ .

11. Стандартные растворы диоксида кремния, содержащие от 0 до 200 мкг/мл SiO<sub>2</sub>, готовят в соответствии с приведенным ходом анализа из стандартных образцов силикатов, руд, шлаков и других материалов, содержащих от 1 до 95 % SiO<sub>2</sub> с интервалом через 10—12 % и не содержащих Ta, Nb, W и больших количеств Bi и Pb. Растворы могут храниться длительное время.

12. Стандартные растворы оксида алюминия. Запасной раствор, содержащий 1000 мкг/мл Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Навеску оксида алюминия х. ч. 0,5121 сплавляют в платиновом тигле с 5 г смеси для сплавления при 950 °С в течение 20—25 мин. Остывший плав выщелачивают горячей водой (100—150 мл), добавляют 100 мл HCl (1 : 3) и после полного растворения плава переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл. Доливают водой до метки и перемешивают. Раствор может храниться продолжительное время.

Раствор, содержащий 100 мкг/мл  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , готовят разбавлением запасного раствора раствором для разбавления. Растворы стандартных образцов готовят из образцов, содержащих от 0,1 до 35 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и не содержащих мешающих элементов. Для приготовления растворов берут навески от 0,05 до 0,5 г с таким расчетом, чтобы полученные растворы содержали не более 100 мг  $\text{SiO}_2$  в 500 мл. Навески сплавляют с 3 г смеси для сплавления и выщелачивают как при приготовлении запасного стандартного раствора оксида алюминия.

13. Стандартные растворы оксида железа, содержащие от 0 до 200 мкг/мл  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , готовят в соответствии с ходом анализа из стандартных образцов силикатов, руд, шлаков и других материалов, содержащих от 0,1 до 30 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с интервалами 5—6 % и не содержащих мешающих элементов. Навески от 0,05 до 0,5 г берут с таким расчетом, чтобы полученные растворы содержали не более 100 мг  $\text{SiO}_2$  в 500 мл.

14. Стандартный раствор оксида марганца(II). В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают такое количество 0,05 н. раствора марганцевокислого калия, чтобы в нем содержалось 5 мг  $\text{MnO}$ . 1 мл точно 0,05 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,7094 мг  $\text{MnO}$ . Раствор разбавляют водой до 50—60 мл, добавляют две капли концентрированной соляной кислоты, две капли пероксида водорода, перемешивают, доливают водой до метки. В 1 мл раствора содержится 50 мкг  $\text{MnO}$ . Растворы стандартных образцов готовят из образцов, содержащих от 0,05 до 6,0 %  $\text{MnO}$  и не содержащих мешающих элементов. Для приготовления растворов берут навески от 0,05 до 0,5 г с таким расчетом, чтобы полученные растворы содержали не более 100 мг  $\text{SiO}_2$  в 500 мл. Навески сплавляют с 3 г смеси для сплавления и продолжают, как указано в ходе анализа.

15. Стандартные растворы оксида титана, содержащие от 0 до 200 мкг/мл  $\text{TiO}_2$ . Готовят серию растворов из стандартных образцов силикатов, руд, шлаков или других материалов, содержащих от 0,02 до 10,0 % диоксида титана и не содержащих мешающих элементов. Навески от 0,05 до 0,5 г берут с таким расчетом, чтобы полученные растворы содержали не более 100 мг  $\text{SiO}_2$  в 500 мл.

16. Буферный раствор,  $\text{pH} = 4,7$ . 55 г. ацетата натрия ч. д. а. ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) растворяют в 500 мл воды, фильтруют, прибавляют 250 мл уксусной кислоты (1 : 9), доливают водой до 1 л и перемешивают.

17. Буферный раствор,  $\text{pH} = 10,5$ . 70 г хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ч. д. а. растворяют в 400 мл воды, добавляют 600 мл 25 %-ного раствора аммиака, перемешивают.

18. Пентаоксикрасный 0,1 %-ный раствор.

19. Тимолфталексон, 0,1 %-ный раствор. Раствор можно хранить не более 10—15 дней.

20. Метилоранж, 0,1 %-ный водный раствор.

21. Флуорексон, 0,1 %-ный водный раствор.

22. Эриохром черный ЭТ-00.

*Выполнение анализа.* Переведение навески в раствор. Навеску  $0,1000 \pm 0,0001$  г анализируемого материала помещают в платиновый тигель и перемешивают стеклянной палочкой с 3 г смеси соды и буры (2 : 1) и 5—10 мг азотнокислого калия. Тигель накрывают крышкой и сплавляют пробу в муфеле при  $900^\circ\text{C}$  в течение 15—20 мин до получения жидкого плава. Вынув тигель из муфеля, быстрым вращением распределяют остывающий плав по стенкам тигля. Остывший тигель с крышкой помещают в полиэтиленовый стакан вместимостью не менее 300 мл и заливают таким количеством кипящей воды, чтобы тигель был покрыт ею, но не менее 100 мл. Перемешивают пластмассовой палочкой три-четыре раза и оставляют на ночь. После полного выщелачивания плава в стакан (одновременно не более чем в два) последовательно быстро при энергичном перемешивании добавляют 100 мл соляной кислоты (1 : 3) и продолжают перемешивать до полного растворения осадка. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, обмывают стакан, тигель и крышку дистиллированной водой и, не доливая до метки, перемешивают. Если при этом образуется желтовато-коричневый осадок диоксида марганца, добавляют 2—3 капли 3 %-ного раствора пероксида водорода и нагревают для разрушения избытка пероксида, не доводя до кипения. По охлаждению раствор доливают до метки водой и перемешивают. Получен исходный раствор, в аликвотных частях которого определяют содержания элементов.

Растворы стандартных образцов для построения градуировочных графиков готовят так же, как и раствор анализируемой пробы. При отборе аликвотных частей исходного анализируемого раствора, стандартных растворов для построения графиков, растворов стандартных образцов и раствора контрольного опыта следует пользоваться одними и теми же пипетками.

*Определение диоксида кремния.* Определение содержания диоксида кремния основано на реакции образования желтого молибденокремниевго комплекса, восстановлении его и измерении абсорбции синего раствора восстановленного комплекса. Для восстановления желтого комплекса используют метолсульфитный реагент. Окраска восстановленного соединения развивается в течение 1 ч и устойчива не менее 2 сут. Максимум поглощения раствора находится при  $\lambda = 815$  нм (см. рис. 2). Абсорбцию растворов измеряют при  $\lambda = 640 - 720$  нм, интервал содержания диоксида кремния составляет 0,005—2,0 мг в 100 мл измеряемого раствора.

Определению кремния мешают фосфор, мышьяк и германий, также образующие цветные комплексные соединения с молиб-

датом аммония. Мешающее влияние этих элементов устраняют введением в раствор винной кислоты.

При содержании  $\text{SiO}_2$  от 0,2 до 40 % абсорбцию измеряют методом прямого фотометрирования на спектрофотометре при  $\lambda=700$  нм или на фотоколориметре. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, прошедший все стадии анализа. При содержании  $\text{SiO}_2$  более 40 % абсорбцию измеряют дифференциальным методом [11]. Растворами сравнения служат растворы стандартных образцов, близких по содержанию кремния к анализируемым пробам, прошедшие все стадии анализа.

При прямом фотометрировании для построения градуировочного графика используют растворы не менее десяти стандартных образцов, содержащих от 0,3 до 50 % оксида кремния.

Для определения кремния из полученного исходного раствора отбирают аликвотную часть 10 мл и помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 мл. Добавляют 50—60 мл дистиллированной воды и 5 мл 5 %-ного раствора молибдага аммония, перемешивают и оставляют на 8—10 мин. Затем добавляют 5 мл 10 %-ного раствора винной кислоты, перемешивают и через 1—2 мин (не более) добавляют 20 мл метолсульфитного реагента. Раствор доливают водой до метки, перемешивают и не ранее чем через 1 ч измеряют абсорбцию раствора в кюветах с толщиной слоя 5 мм. Растворы, содержащие до 40 %  $\text{SiO}_2$ , измеряют по отношению к раствору контрольного опыта, а растворы, содержащие более 40 %  $\text{SiO}_2$ , измеряют дифференциальным методом по отношению к одному из растворов сравнения\*, наиболее близкому по окраске к анализируемому раствору.

Для построения градуировочного графика при измерении абсорбции прямым методом используют стандартные образцы, содержащие до 50 %  $\text{SiO}_2$ . Навеску стандартного образца 0,1000 г переводят в раствор, как указано в разделе «Переведение навески в раствор», и помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл. Растворы для построения графика должны содержать от 0,05 до 1,0 мг  $\text{SiO}_2$  в 100 мл. Для этого берут аликвотные части растворов различных стандартных образцов по 10 мл, добавляют 50—60 мл воды и продолжают, как указано по ходу анализа.

---

\* Перед измерением анализируемых растворов проверяют правильность приготовления раствора сравнения. Для этого измеряют абсорбцию раствора сравнения, содержащего 40—60 % диоксида кремния, по отношению к раствору контрольного опыта и сравнивают полученное содержание диоксида кремния с указанным в паспорте стандартного образца, из которого приготовлен данный раствор. Абсорбцию следующего раствора сравнения, содержащего 60—75 % диоксида кремния, измеряют по отношению к ранее проверенному раствору сравнения и т. д.

Абсорбцию измеряют по отношению к раствору контрольного опыта в кюветах с толщиной слоя 5 мм.

Для построения градуировочного графика при измерении абсорбции дифференциальным методом используют растворы стандартных образцов, содержащих более 40 %  $\text{SiO}_2$ .

Растворы для градуировочного графика должны содержать от 0,08 до 2,0 мг  $\text{SiO}_2$  в 100 мл. Для этого отбирают аликвотные части растворов стандартных образцов (10 мл), добавляют 50—60 мл воды и далее продолжают, как указано в ходе анализа.

При использовании дифференциального графика наиболее правильные результаты получаются при измерении абсорбции растворов, концентрация кремнекислоты в которых близка к концентрации кремнекислоты в растворе сравнения. Например, абсорбцию растворов стандартных образцов, содержащих 45—60 % диоксида кремния, следует измерять по отношению к раствору, содержащему 40 %  $\text{SiO}_2$ . Абсорбцию измеряют в кюветах с толщиной слоя 5 мм. Полученные значения абсорбции наносят на соответствующую по содержанию диоксида кремния линию графика (три-четыре точки).

Градуировочные графики должны иметь одинаковый угол наклона.

**Определение оксида алюминия.** Определение содержания алюминия основано на реакции образования коллоидного комплексного соединения алюминия с алюминоном красного цвета (красного лака) и измерении абсорбции его. Комплексное соединение образуется в ацетатном буферном растворе при  $\text{pH} = 4,7 \pm 0,02$  и комнатной температуре. Это соединение нерастворимо в воде и для удержания его в коллоидном состоянии применяют крахмал или поливиниловый спирт. Окраска развивается в течение 3—4 ч и устойчива в течение 2 ч. Максимум светопоглощения окрашенного раствора находится при  $\lambda = 530\text{—}540$  нм, максимум поглощения раствора алюминона — при  $\lambda = 520$  нм.

Тетраборат-ион заметно снижает оптическую плотность растворов как свободного алюминона, так и соединения его с алюминием. Поэтому в анализируемые растворы и растворы для построения градуировочных графиков вводят одинаковое количество тетрабората. Прямолинейная зависимость абсорбции коллоидного комплекса от концентрации алюминия сохраняется в интервале 0—650 мкг  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в 100 мл.

Кроме алюминия, в условиях анализа цветные соединения с алюминоном образует также ряд других элементов, методика применима, если содержание каждого из них в 100 мл раствора не превышает: Ti(IV)—60 мкг; Cr(III)—50 мкг; Be(II)—50 мкг; V(V)—40 мкг; Co(II)—4 мкг; Zr(IV)—60 мкг РЗЭ (иттриевая и цериевая группы) и Th(IV)—1000 мкг.

Fe(III) также образует с алюминием цветное соединение, поэтому при содержании его до 1800 мкг в 100 мл раствора Fe(III) восстанавливают до Fe(II) аскорбиновой кислотой.

Цинк(II), медь(II), свинец(II), марганец(II), никель(II), фосфор(V) не мешают определению алюминия при содержании в измеряемом растворе до 1000 мкг каждого элемента. Диоксид кремния не мешает при содержании до 2000 мкг.

Фтор связывает алюминий в более прочный комплекс, чем алюминий. Поэтому при содержании фтора более 4 мкг в колориметрируемом растворе его следует предварительно удалить нагреванием раствора с серной кислотой.

На величину абсорбции влияет солевой состав раствора, поэтому необходимо строго соблюдать одинаковую концентрацию ацетата и других солей в анализируемых растворах и в растворах, приготовленных для построения градуировочных графиков.

Величина абсорбции растворов зависит от температуры. Разница в температуре при построении градуировочных графиков и при фотометрировании анализируемых растворов не должна превышать 5—6 °С. Абсорбцию растворов измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре.

Для определения в мерные колбы вместимостью 100 мл помещают 10 мл исходного раствора (при содержании  $Al_2O_3$  от 1 до 35 %), добавляют 15 мл 1,1 %-ного раствора тетраборнокислого натрия. Прибавляют 3 мл 1,5 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и оставляют на 10 мин для полного восстановления железа, затем добавляют две капли индикатора  $\alpha$ - или  $\beta$ -динитрофенола и осторожно по каплям разбавленный 1:4 раствор аммиака до появления слабожелтой окраски. Добавляют осторожно по каплям 1 н. раствор соляной кислоты до обесцвечивания раствора и сразу 2 мл этой же кислоты\*. Добавляют 1 мл раствора аскорбиновой кислоты, 0,5 мл раствора крахмала и 25 мл раствора алюминона. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают. Затем раствор в колбе доливают до метки ацетатным буферным раствором с  $pH = 4,7$  и тщательно перемешивают. Через 4 ч измеряют абсорбцию раствора на фотоколориметре или спектрофотометре (максимум поглощения при  $\lambda = 500 - 560$  нм) в кювете с толщиной слоя 5 мм по отношению к раствору, содержащему 10 мл раствора для разбавления, и все остальные реактивы. Так как при длительном стоянии кюветы в фотоколориметре раствор нагревается, то после каждых пяти — семи измерений следует обновлять раствор сравнения в кювете,

---

\* Можно приготовить смесь соляной кислоты и крахмала: слить вместе 25 мл раствора крахмала и 100 мл 1 н. соляной кислоты и сразу после нейтрализации добавить в колбу 2,5 мл этой смеси.

чтобы температура анализируемого раствора и раствора сравнения была одинаковой.

Для построения градуировочных графиков в девять мерных колб вместимостью 100 мл с помощью бюретки вносят 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 5,5; 6,0; 7,0 мл стандартного раствора оксида алюминия, содержащего 100 мкг/мл  $Al_2O_3$  и доливают до 10 мл раствором для разбавления. Одновременно составляют серию растворов стандартных образцов: в первые несколько мерных колб вместимостью 100 мл помещают по 10 мл растворов стандартных образцов, содержащих до 30 % оксида алюминия, в последующие колбы — по 5 мл растворов образцов с более высоким содержанием оксида алюминия.

В колбы добавляют по 15 мл 1,1 %-ного раствора тетрабората натрия, по 3 мл 1,5 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и далее поступают, как в ходе выполнения анализа при определении содержания алюминия.

Для проверки правильности приготовления стандартного раствора оксида алюминия на эти графики наносят результаты измерения абсорбции растворов нескольких стандартных образцов.

Определение оксида железа (III). Определение железа основано на восстановлении  $Fe(III)$  до  $Fe(II)$  и реакции образования комплексного соединения железа(II) с 2,2'-дипиридиллом, окрашенного в винно-красный цвет. Максимумы светопоглощения раствора этого комплекса находятся при  $\lambda = 436$  и  $546$  нм. Молекулярный коэффициент погашения раствора комплекса 8000. Величина абсорбции постоянна при  $pH = 3,8 - 8,0$ . Для установления кислотности раствора используют индикатор пентаметоксикрасный (малиновая окраска исчезает при  $pH = 1,2 - 3,4$ ) и ацетатный буферный раствор с  $pH = 4,7$ . Окраска развивается в течение 30 мин и устойчива не менее 2 сут. В рекомендуемых условиях зависимость абсорбции от концентрации железа(II) линейна в интервале от 1,5 до 900 мкг  $FeO$  в 50 мл раствора.

Для восстановления  $Fe(III)$  до  $Fe(II)$  используют гидроксилламин.

С 2,2'-дипиридиллом, кроме железа, комплексные соединения образует ряд элементов, однако присутствие в 50 мл раствора до 1000 мкг  $Zn(II)$ , 600 мкг  $Cu(II)$  и  $Cr(III)$ , 200 мкг  $Sn(IV)$ , 50 мкг  $Ni(II)$  и  $Co(II)$ , 20 мкг  $Bi(III)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Be(II)$ ,  $Mo(VI)$  и  $W(VI)$ , 2 мкг  $Ag(I)$ ,  $Hg(II)$ ,  $UO_2(II)$  не влияет на определение  $Fe(II)$ .

Для предотвращения гидролиза  $Al(III)$  и  $Ti(IV)$  применяют винную кислоту, связывающую эти элементы в растворимые комплексные соединения.

Фосфор снижает величину абсорбции окрашенных растворов, однако в присутствии винной кислоты этого явления не наблюдается.

Кремний, кальций, магний, марганец не оказывает влияния на определение железа.

Для определения железа в мерную колбу вместимостью 50 мл помещают аликвотную часть исходного анализируемого раствора 10 мл. Если содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не более 25 %, то в колориметрируемом растворе содержится не более 0,500 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . К раствору добавляют 3 мл 10 %-ного раствора гидроксиламина, перемешивают, приливают 5 мл 3 %-ного раствора винной кислоты, 1—2 капли индикатора пентаметоксикрасного и по каплям разбавленный 1 : 1 аммиак до исчезновения красно-фиолетового окрашивания. Сразу же добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора с  $\text{pH} = 4,7$  и 4 мл 0,25 %-ного раствора 2,2'-дипиридила. Доливают до метки водой и перемешивают. Через 30 мин измеряют абсорбцию раствора. При содержании оксида железа до 3,5 % абсорбцию измеряют в кювете с толщиной слоя 50 мм, при большем содержании — в кювете с толщиной слоя 5 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта, содержащего те же реактивы, что и испытуемые растворы.

Абсорбцию измеряют на спектрофотометре  $\lambda = 500$  нм или фотоколориметрах с сине-зеленым светофильтром.

Растворы для построения градуировочного графика должны содержать от 0,0 до 500 мкг оксида железа в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают по 10 мл растворов стандартных образцов с различным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и далее поступают, как указано в ходе выполнения анализа.

Определение диоксида титана. Определение содержания титана проводят по реакции с диантипирилметаном. Сущность определения приведена в методике I-X.

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 25 мл исходного анализируемого раствора. При содержании диоксида титана менее 0,15 % (при более высоких содержаниях 10 мл) добавляют 4 мл соляной кислоты (1 : 1), 2 капли 5 %-ного раствора сульфата меди, 1 мл 1,5 %-ного раствора аскорбиновой кислоты (для восстановления железа и ванадия) и раствор перемешивают. После исчезновения характерной желто-зеленой окраски хлорного железа добавляют 7 мл 5 %-ного раствора диантипирилметана, доливают водой до метки и перемешивают. Через 1 ч или более величину абсорбции измеряют относительно раствора, в 50 мл которого содержатся 10 мл раствора контрольного опыта и все реактивы.

Абсорбцию измеряют в кюветах с толщиной слоя 50 или 10 мм (в зависимости от предполагаемого содержания титана) на спектрофотометре или фотоколориметре.

Содержание титана находят по градуировочному графику. Растворы для построения градуировочного графика должны содержать от 2 до 240 мкг диоксида титана в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают по 10 мл рас-

творов стандартных образцов, которые содержат от 0,02 до 12 %  $\text{TiO}_2$  и добавляют реактивы в той же последовательности, что и в анализируемые растворы. Абсорбцию растворов, содержащих  $\text{TiO}_2$  от 2 до 40 мкг в 50 мл, измеряют в кюветах с толщиной слоя 50 мм, растворов, содержащих от 20 до 240 мкг,— в кюветах с толщиной слоя 10 мм.

Определение оксида кальция. Определение содержания кальция проводят комплексонометрическим методом. Раствор титруют комплексом III при  $\text{pH} = 12,7 \pm 0,2$  с индикатором тимолфталексоном. Для определения кальция берут аликвотную часть исходного анализируемого раствора 25—100 мл. Точку эквивалентности устанавливают с помощью фотоэлектрического титриметра или визуально.

Мешающее влияние железа(III), алюминия(III), титана(IV), марганца(II) при их содержании до 3 мг, меди(II) до 2 мг, цинка(II) до 1,5 мг в 100 мл раствора устраняют, связывая их в комплексные соединения с триэтанолламином.

Магний в условиях определения кальция гидролизует, образуя малорастворимый гидроксид. Чтобы предотвратить возможную абсорбцию кальция осадком гидроксида магния, прибавляют сахарозу.

Барий и стронций титруются вместе с кальцием, поэтому их определяют отдельно методом фотометрии пламени и вносят поправку в результаты определения кальция.

Фосфор при его содержании более 2—3 мг в 100 мл раствора мешает определению кальция (в таком случае кальций рекомендуется определять методом атомной абсорбции).

Нейтральные соли ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) при содержании каждой до 0,5 г в 100 мл раствора не мешают определению кальция. Избыток щелочи уменьшает четкость перехода окраски титруемого раствора: при  $\text{pH}$  больше 13,5 установление точки эквивалентности практически невозможно.

Для определения кальция в стакан вместимостью 300 мл помещают аликвотную часть исходного раствора 100 мл (одновременно отбирают аликвотную часть раствора контрольного опыта), прибавляют 20—30 мг сахарозы и 10 мл триэтанолламина, разбавленного 1 : 3. Непосредственно перед титрованием добавляют 20 мл 20 %-ного раствора едкого калия. В стакан опускают магнитный элемент, помещают стакан в гнездо титриметра или на магнитную мешалку, добавляют 3—5 капель флуорексона, титруют 0,005 M раствором комплексона, при визуальном титровании до исчезновения зеленой флуоресценции.

Определение магния. Магний определяют в сумме с кальцием комплексонометрическим методом. Раствор титруют 0,005 M раствором комплексона III при  $\text{pH} = 10,2 \pm 0,2$  с индикатором тимолфталексоном. Точку эквивалентности устанавливают с помощью фотоэлектрического титриметра или визуально.

Мешающее действие железа (III), алюминия (III), титана (IV), цинка (II) при их содержании до 0,01 мг, меди до 0,15 мг, никеля до 0,05 мг в 100 мл раствора устраняют, связывая их в комплексные соединения с триэтаноломином. Мешающее действие больших количеств меди или цинка можно устранить добавлением сульфида натрия. При содержании никеля от 0,05 до 0,3 мг его связывают в растворимое комплексное соединение с диметилглиоксимом. При более высоких содержаниях никель удаляют из раствора в виде осадка диметилглиоксимата или диэтилдитиокарбамата.

Барий, стронций и марганец (II) титруются вместе с магнием и кальцием, поэтому их определяют отдельно и вносят поправку в результате определения магния.

Фосфор мешает определению магния при содержании его более 2—3 мг в 100 мл раствора (в таком случае для определения магния можно рекомендовать метод атомной абсорбции).

Нейтральные соли ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) при содержании каждой до 0,5 г в 100 мл раствора не мешают определению магния. При более высоких содержаниях наибольшим мешающим действием отличается  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : присутствие более 1,5 г этой соли в 100 мл раствора сильно затрудняет титрование.

Для определения магния в стакан вместимостью 300 мл помещают аликвотную часть исходного анализируемого раствора 50 мл, доливают водой до 100 мл, прибавляют 10 мл 5 %-ного раствора гидроксилamina и 10 мл триэтанолamina, разбавленного 1 : 3. Непосредственно перед титрованием добавляют 15 мл концентрированного раствора аммиака. В стакан опускают магнитный элемент, помещают стакан в гнездо титриметра или на магнитную мешалку. Добавляют 10 капель 0,1 %-ного раствора тимолфталексона и титруют раствор 0,005 М раствором комплексона.

По количеству израсходованного на титрование комплексона рассчитывают содержание оксида магния, учитывая содержание магния в растворе контрольного опыта и вычитая содержание кальция ( $\% \text{CaO} \times 0,719$ ). Если в анализируемой пробе содержится марганец, то он количественно титруется комплексоном III вместе с магнием и кальцием. При расчете содержания оксида магния количество марганца ( $\% \text{MnO} \times 0,568$ ) вычитают.

Определение оксида марганца (II). Определение содержания марганца основано на реакции взаимодействия  $\text{Mn(III)}$  с формальдоксимом. Сущность определения описана в методике I-X.

Тетраборат натрия, присутствующий в исходном растворе, мешает определению марганца, поэтому его предварительно удаляют, обрабатывая аликвотную часть исходного раствора фтористоводородной и серной кислотами при нагревании.

Для определения марганца аликвотную часть анализируемого раствора 5—50 мл\* помещают в стакан вместимостью 250 мл и упаривают на слабонагретой плитке до влажных солей. Обмывают стенки стакана горячей водой, добавляют 5 мл серной кислоты (1:1), 0,5 мл фтористоводородной кислоты и продолжают слабо нагревать на плитке до появления густых паров серной кислоты. По охлаждении обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают до появления густых паров серной кислоты. Еще раз обмывают стакан и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку прибавляют 3 мл соляной кислоты (1:1), около 10—15 мл воды и нагревают до растворения солей. Для осаждения гидроксидов трехвалентных металлов и титана нагретый до кипения раствор нейтрализуют раствором аммиака (1:2) до  $pH \sim 3-4$  по бумаге конго, прибавляют 5 мл 25%-ного раствора уротропина, нагревают до начала кипения (не кипятить) и оставляют раствор на теплой плитке на 30—40 мин для коагуляции осадка. Раствор отфильтровывают от осадка через фильтр с красной лентой (11—12,5 см) в мерную колбу вместимостью 50 мл. Осадок промывают горячим 0,5%-ным раствором уротропина, собирая фильтрат в ту же колбу до объема  $\sim 35$  мл.

К остывшему раствору в колбе прибавляют 2 мл формальдегида, 4 мл буферного раствора с  $pH=10,5$ , перемешивают, через 10 мин доливают водой до метки. Снова перемешивают и измеряют абсорбцию полученного раствора. Раствором сравнения служит аликвотная часть раствора контрольного опыта, прошедшая все стадии анализа\*\*. При содержании  $MnO$  в анализируемом образце до 1% используют кювету с толщиной слоя 10 или 20 мм.

Абсорбцию можно измерить на спектрофотометре или любом фотоколориметре с сине-зеленым светофильтром.

Содержание  $MnO$  находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в стакан вместимостью 250 мл помещают 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0 мл стандартного раствора марганца, содержащего 50 мкг/мл  $MnO$ . Добавляют 5 мл 0,1%-ного раствора хлорида железа(III), 50—60 мл воды, нагревают и далее продолжают, как при определении марганца в исходном растворе.

Градуировочный график проверяют по стандартным образцам, содержащим от 0,02 до 3%  $MnO$ . Растворы этих образцов готовят так же, как растворы анализируемых проб. Аликвотную часть растворов 5—50 мл помещают в стаканы вместимостью 250 мл, выпаривают на плитке до влажных солей и далее продолжают, как в ходе анализа.

---

\* Объем аликвотной части устанавливают из такого расчета, чтобы в анализируемом растворе содержалось от 2 до 500 мкг  $MnO$ .

\*\* Объемы аликвотных частей исходного раствора и раствора контрольного и объемы фотометрируемых растворов должны быть одинаковыми.

3.2.3. МЕТОДИКА III-X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ  
СИЛИКАТОВ МЕТОДАМИ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ  
И ФОТОМЕТРИИ ПРИ ВСКРЫТИИ СПЛАВЛЕНИЕМ  
С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

Методика, разработанная В. Л. Шахминым, предназначена для определения  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в силикатных горных породах и других объектах (табл. 13).

ТАБЛИЦА 13

Методы определения компонентов и интервалы их содержания

Компоненты	Интервалы содержаний, %	Метод определения
$\text{SiO}_2$	0,2—80	Фотометрический по окраске восстановленной молибдокремневой гетерополиоксидной кислоты
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5—60	Фотометрический по реакции с алюминоном
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,5—25	Фотометрический по реакции с 2,2'-дипиридиллом
$\text{TiO}_2$	0,04—7	Фотометрический по реакции с диантипирилметаном
$\text{MgO}$	0,2—40	Комплексонометрический
$\text{CaO}$	0,2—60	Комплексонометрический
$\text{MnO}$	0,005—3	Фотометрический по реакции с формальдегидом
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,005—0,5	Фотометрический по реакции с дифенилкарбазидом
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,004—12	Фотометрический по окраске восстановленной молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты

Методика основана на вскрытии силикатной породы путем сплавления навески 0,5 г со смесью гидроксида натрия и пероксида натрия с последующим выщелачиванием плава водой. В раствор вводится соляная кислота до получения раствора 0,5 н. по  $\text{HCl}$ . В таком растворе все определяемые компоненты силиката находятся в ионной форме.

Методика позволяет выполнять анализ силикатных горных пород различного состава с высокой производительностью.

*Специальные реактивы.* 1. Алюминон 0,3 %-ный раствор в ацетатном буферном растворе. 6 г алюминона «экстра» ТУ 11 П-59-69-1973 растворяют в 600 мл воды, раствор нагревают до кипения и кипятят в течение 10 мин. Горячий раствор фильтруют через фильтр «красная лента» и по охлаждению разбавляют водой до 1 л. Полученный раствор смешивают с 1 л 5 М раствора ацетата аммония, содержащего 100 мл ледяной уксусной кислоты. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в темном месте.

2. Аскорбиновая кислота, 2- и 5 %-ные растворы. Хранят в темной посуде не более 10 дней.

3. Диантипирилметан, 5 %-ный раствор. 50 г диантипирилметана растворяют в 700 мл 1 М раствора соляной кислоты. Раствор фильтруют, доводят до 1 л той же кислотой.

4. Диметилглиоксим, 4 %-ный раствор в 5 М растворе едкого калия. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

5. 2,2'-дипиридил, 0,5 %-ный раствор. 5 г реагента растворяют в 20 мл этилового спирта. Спиртовой раствор вливают при перемешивании в 1 л воды, предварительно подкисленной 1 мл HCl (1:1).

6. Диэтилдитиокарбонат натрия, свежеприготовленный 20 %-ный раствор. Раствор хранят в темной посуде не более 10 суток.

7. Дифенилкарбазид, 1 %-ный спиртовой, ацетоновый или водный раствор. 1 г дифенилкарбазида растворяют в 100 мл воды при комнатной температуре или в 100 мл этилового спирта при нагревании на водяной бане. Ацетоновый раствор хранят в темной бутылки не более 30 дней, спиртовой не более 10 суток.

8. Метол-сульфитный реагент. 20 г метола растворяют в 1 л воды, добавляют 13 г сульфита натрия. Раствор отфильтровывают от осадка и хранят в закрытой темной стеклянной посуде. Раствор устойчив в течение 10 суток.

9. Триэтиоламин, разбавленный 1:3.

10. Формальдоксим, 0,5 М раствор. 400 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина смешивают с 80 мл 40 %-ного раствора формалина, доводят до 1 л водой.

11. Стандартный раствор оксида алюминия, исходный, содержащий 1 мг  $Al_2O_3$  в 1 мл, готовят из металлического алюминия. 0,2648 г металлического алюминия ОСЧ переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и растворяют в 45 мл соляной кислоты (1:1). Разбавляют раствор водой до 60—80 мл и нагревают до кипения.

По охлаждению объем раствора доводят до метки водой. Параллельно готовят раствор контрольного опыта.

Последующим разбавлением исходного раствора в 10 и 20 раз соляной кислотой (1:25) готовят растворы, содержащие 100 и 50 мкг/мл  $Al_2O_3$ .

12. Стандартный раствор оксида железа (II) готовят из соли Мора  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ . 2,4605 г соли Мора растворяют в 500 мл соляной кислоты (1:25). Полученный раствор соответствует 1 мг/мл  $Fe_2O_3$ . Последующим разбавлением раствора в 10 раз соляной кислотой (1:25) готовят раствор, соответствующий 100 мкг/мл  $Fe_2O_3$ .

13. Стандартный раствор оксида кальция, содержащий 1 мг/мл CaO. 0,8930 г  $CaCO_3$ , высушенного при 110 °С, растворяют в мерной колбе вместимостью 500 мл в 100 мл соляной кислоты (1:25). Доводят до метки водой.

14. Стандартный раствор диоксида кремния, содержащий 100 мкг/мл  $\text{SiO}_2$ . Навеску 0,0500 г  $\text{SiO}_2$ , взятой из х. ч. прокаленного при  $1100^\circ\text{C}$  препарата, сплавляют с 3 г  $\pm 0,1$  гидроксида натрия в никелевом тигле при  $560\text{--}580^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. По окончании сплавления тигель удаляют из муфеля, охлаждают и переносят в полиэтиленовый стакан вместимостью 500 мл. В стакан добавляют 100—120 мл горячей воды. После выщелачивания плава и отделения частичек его от тигля стеклянной палочкой с резиновым наконечником в стакан добавляют 100 мл горячей соляной кислоты (1:3). Теплый раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют его до 450 мл водой. По охлаждении доводят до метки водой. Параллельно готовят раствор контрольного опыта.

15. Стандартный раствор оксида марганца (II), содержащий 0,2 мг/мл  $\text{MnO}$ . 0,2236 г перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  растворяют в 50 мл воды в мерной колбе вместимостью 500 мл, прибавляют 1 мл серной кислоты (1:4) и 30 %-ный раствор пероксида водорода по каплям до обесцвечивания раствора. Раствор нагревают до кипения для разложения избытка пероксида водорода и по охлаждению доводят до метки водой. Параллельно готовят раствор контрольного опыта.

Раствор, содержащий 20 мкг/мл  $\text{MnO}$ , готовят десятикратным разбавлением исходного раствора соляной кислотой (1:25). Параллельно готовят разбавленный раствор контрольного опыта.

16. Стандартный раствор диоксида титана, содержащий 280 мкг/мл  $\text{TiO}_2$ . 0,0705 г диоксида титана переводят в раствор сплавлением с гидроксидом натрия по той же методике, которая рекомендована для разложения анализируемой пробы. Параллельно ведут контрольный опыт. Разбавленный стандартный раствор, содержащий 14 мкг/мл  $\text{TiO}_2$ , готовят разбавлением исходного стандартного раствора в 20 раз соляной кислотой (1:25). Параллельно готовят разбавленный раствор контрольного опыта.

17. Стандартный раствор оксида фосфора (V), содержащий 0,4 мг/мл  $\text{P}_2\text{O}_5$ , готовят из однозамещенного фосфата калия. 0,3870 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  растворяют в мерной колбе вместимостью 500 мл в соляной кислоте (1:25). Раствор, содержащий 40 мкг/мл  $\text{P}_2\text{O}_5$ , готовят разбавлением в 10 раз соляной кислотой (1:25). Параллельно готовят раствор контрольного опыта.

18. Стандартный раствор оксида хрома (III), содержащий 250 мкг/мл  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . 0,2420 г двуххромовокислого калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 500 мл. Раствор, содержащий 25 мкг  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в 1 мл, готовят разбавлением в 10 раз исходного раствора.

19. Комплексон III,  $\sim 0,05$  M раствор. 20 г комплексона III растворяют в 200 мл теплой воды, раствор фильтруют и раз-

бавляют до 1 л водой. Титр раствора по СаО устанавливают по стандартному раствору оксида кальция. Отбирают три аликвотные части стандартного раствора по 50 мл, переносят в конические колбы вместимостью 500 мл. Добавляют 150 мл воды, 10 мл 5 М раствора КОН, одну каплю флуорексона и титруют раствором комплексона III до резкого уменьшения зеленой флуоресценции и перехода окраски в розовую.

Титр раствора комплексона III по оксиду магния рассчитывают, умножая титр комплексона III по СаО на соотношение  $MgO/CaO = 0,7188$ .

Теоретический титр 0,05 М раствора комплексона III по СаО равен 0,002804 г/мл, по MgO — 0,002016 г/мл.

20. Комплексон III, ~0,2 М раствор. 80 г препарата растворяют в 1 л теплой воды.

21. Ацетатный буферный раствор. К 1 л 5 М раствора ацетата аммония добавляют 100 мл ледяной уксусной кислоты.

22. Тимолфталейн, 1 %-ный спиртовой раствор.

23. Флуорексон, 2 %-ный раствор.

24. Эрнхромчерный, 1 %-ная смесь с KCl.

#### *Выполнение анализа.*

Переведение навески в раствор. Навеску силиката 0,5000 г переносят в никелевый тигель и равномерно распределяют по дну тигля. Добавляют  $5,0 \pm 0,1$  г гранулированного гидроксида натрия и  $1,0 \pm 0,1$  г пероксида натрия\*. Смесь сплавляют в муфельной печи при  $580-600^\circ$  в течение 30 мин. Параллельно проводят контрольный опыт (пробу контрольного опыта сплавляют в течение 15 мин) при периодическом помешивании смеси покачиванием. По окончании сплавления тигель удаляют из муфеля и после охлаждения переносят в стакан вместимостью 500 мл. В стакан добавляют 100—120 мл нагретой до кипения воды (во избежание выщелачивания кремния из стенок стакана не рекомендуется добавлять воду одновременно более чем в пять стаканов). По окончании бурной реакции выщелачивания плава тигель удаляют из раствора, тщательно обмывают водой и отделяют частицы плава палочкой с резиновым наконечником.

Раствор подкисляют, добавляя 50 мл соляной кислоты (1:1) и нагревают до кипения. В случае появления бурого осадка диоксида марганца или опалесценции гидроксида титана, к раствору добавляют пероксид водорода до получения прозрачного раствора. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и после охлаждения доводят до метки водой. Полученный исходный раствор пробы содержит  $0,50 \pm 0,05$  н. HCl.

---

\* Пероксид натрия хранят в полиэтиленовой посуде, помещенной в эксикатор с едким натром. Едкий натр хранят в плотно закрытой полиэтиленовой банке.

Разбавленный раствор пробы готовят из аликвотной части 25 мл исходного раствора в мерной колбе вместимостью 250 мл. Раствор доводят до метки соляной кислотой (1:25). Одновременно готовят и разбавленный раствор контрольного опыта.

Определение диоксида кремния. Определение содержания кремния проводят по реакции образования молибдокремневой гетерополикислоты, восстановленной до молибденовой сини. Сущность определения приведена в методике II-X и в разделе I.

Аликвотную часть 10 мл разбавленного раствора пробы переносят в полиэтиленовый стакан вместимостью 100 мл, добавляют полиэтиленовой пипеткой 1—2 капли (не более) фтористоводородной кислоты (1:3), перемешивают и оставляют на 10—15 мин для деполимеризации кремниевой кислоты. Затем добавляют 10 мл 3 %-ного раствора борной кислоты и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до 50—60 мл и сразу же прибавляют 5 мл 5 %-ного раствора молибдата аммония\*, оставляют на 10—15 мин (не рекомендуется работать одновременно более чем с пятью растворами). Затем добавляют в колбу 5 мл 10 %-ного раствора винной кислоты и через 1—2 мин (не более) 15 мл метолсульфитного реагента для восстановления. Раствор доводят до метки водой. Через час измеряют величину абсорбции раствора на фотоколориметре или спектрофотометре при  $\lambda = 815$  нм в кювете 10 мм. Содержание диоксида кремния находят по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам.

Для построения градуировочного графика готовят серию стандартных растворов. В шесть сухих мерных колб вместимостью 50 мл вносят стандартный раствор, содержащий 100 мкг/мл  $\text{SiO}_2$ , одной пипеткой на 10 мл и раствор контрольного опыта, приготовленный вместе со стандартным раствором  $\text{SiO}_2$ , взятые в следующих количествах (в мл): 0 и 50, 10 и 40, 20 и 30, 30 и 20, 40 и 10, 50 и 0. Далее, из приготовленных растворов отбирают аликвотные части по 10 мл (по две из каждого раствора) переносят в мерные колбы на 100 мл и добавляют все реактивы, указанные в методике при проведении анализа. Измерения абсорбции проводят в кювете 10 мм.

Определение оксида алюминия. Определение содержания алюминия проводят фотометрическим методом по реакции образования комплексного соединения алюминия с алюминоном\*\*. Сущность определения приведена в методике II-X.

---

\* Раствор молибдата аммония хранят в полиэтиленовой посуде.

\*\* Оксид алюминия можно определить и по реакции образования комплексного соединения алюминий-антразохром. Описание методки приведено в главе II.

Аликвотную часть 5 мл разбавленного анализируемого раствора переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл 2 %-ного свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты, 70 мл воды и 10 мл (отмеривают пипеткой) 0,3 %-ного раствора алюминона. Раствор до метки доводят водой.

Через 3—4 ч абсорбцию раствора измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре при  $\lambda=525$  нм в кювете с толщиной слоя 20 мм (при содержании  $Al_2O_3$  0,5—25 %) или 5 мм (при содержании  $Al_2O_3$  20—50 %). Содержание оксида алюминия находят по градуировочному графику.

Для интервала содержаний  $Al_2O_3$  0,5—25 % градуировочный график строят из стандартного раствора, содержащего 50 мкг/мл  $Al_2O_3$ . Для этого в шесть сухих мерных колб вместимостью 50 мл вносят пипеткой стандартный раствор  $Al_2O_3$  и разбавленный раствор контрольного опыта, взятые в следующих количествах (в мл): 0 и 50, 4 и 46, 10 и 40, 20 и 30, 30 и 20, 40 и 10, 50 и 0.

Для интервала содержаний  $Al_2O_3$  20—50 % в сухие мерные колбы вместимостью 50 мл вносят одной пипеткой стандартный раствор, содержащий 100 мкг/мл  $Al_2O_3$ , и раствор контрольного опыта, в следующих количествах (в мл): 0 и 50, 20 и 30, 30 и 20, 40 и 10, 50 и 0.

Из приготовленных растворов отбирают аликвотные части 5 мл (по две каждого раствора) в мерные колбы вместимостью 100 мл и далее вводят все реактивы, как указано в методике при определении алюминия.

Абсорбцию растворов измеряют соответственно содержанию  $Al_2O_3$  в кюветах с толщиной слоя 20 и 5 мм.

Определение оксида железа (общее содержание). Общее содержание железа определяют фотометрическим методом после восстановления  $Fe(III)$  до  $Fe(II)$  по реакции образования комплекса  $Fe(II)$  с 2,2'-дипиридилем. Сущность определения приведена в методике II-X.

Аликвотную часть 5 мл разбавленного анализируемого раствора переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Прибавляют 2 мл 10 %-ного раствора гидроксилamina, 2 мл 10 %-ного раствора винной кислоты, 2 мл ацетатного буферного раствора, 5 мл 0,5 %-ного раствора 2,2'-дипиридила. Раствор до метки доводят водой. Абсорбцию раствора измеряют через 1 ч на фотоколориметре или спектрофотометре при  $\lambda=530$  нм в кювете с толщиной слоя 5—50 мм. Содержание оксида железа (II) находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в шесть сухих мерных колб вместимостью 50 мл вносят стандартный раствор оксида железа (II), 1 мл которого соответствует 100 мкг  $Fe_2O_3$ , и разбавленный раствор контрольного опыта в следующих со-

отношениях (в мл): 0 и 50; 10 и 40; 20 и 30; 30 и 20; 40 и 10; 50 и 0.

Для измерения отбирают из каждого раствора по две аликвотные части по 5 мл и переносят в мерные колбы вместимостью 50 мл. Далее добавляют все реактивы и измеряют абсорбцию так, как указано в методике.

**Определение диоксида титана.** Определение содержания титана проводят по реакции образования комплексного соединения с диантипирилметаном. Сущность определения приведена в методике I-X.

Аликвотную часть 25 мл разбавленного исходного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 0,1 мл 5%-ного раствора сульфата меди, 5 мл 2%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 4 мл раствора соляной кислоты (1:1), 5 мл 5%-ного раствора диантипирилметана, доводят до метки водой и перемешивают. Через 1 ч абсорбцию раствора измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре при  $\lambda = 380$  нм в кювете с толщиной слоя 20—50 мм. Содержание диоксида титана находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в шесть мерных колб вместимостью 100 мл вносят стандартный раствор титана, содержащий 14 мкг/мл  $\text{TiO}_2$ , и разбавленный раствор контрольного опыта в следующих соотношениях в (мл): 0 и 100; 20 и 80; 40 и 60; 60 и 40; 80 и 20; 100 и 0. Растворы перемешивают и сохраняют. Из приготовленных растворов отбирают аликвотные части 25 мл (по две из каждого) и переносят в мерные колбы вместимостью 50 мл. Далее вводят все реактивы и измеряют абсорбцию раствора так, как указано в методике определения титана.

**Определение оксида марганца (II).** Определение содержания марганца (II) проводят фотометрическим методом по реакции образования окрашенного комплекса с формальдоксимом. Сущность определения приведена в методике I-X.

Аликвотную часть 20 мл основного раствора пробы переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 0,2 мл 15%-ного раствора хлорного железа, 12 мл 0,2 М раствора комплексона III, 3 мл раствора триэтанолamina, воду до 35 мл и 5 мл 5 М раствора гидроксида натрия. Раствор оставляют на 10—15 мин для окисления  $\text{Mn(II)}$  до  $\text{Mn(III)}$  кислородом воздуха. Затем прибавляют при перемешивании 1 мл раствора формальдоксима, через 10—15 мин 1 мл раствора аскорбиновой кислоты и доливают водой до метки. Через 3—4 ч измеряют абсорбцию раствора на фотоколориметре или спектрофотометре при  $\lambda = 450$  нм в кювете с толщиной слоя 20 мм. Содержание оксида марганца (II) находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в шесть сухих мерных колб вместимостью 50 мл вносят стандартный раствор,

содержащий 20 мг/мл  $MnO$  и раствор контрольного опыта в соотношениях: 0—50 мл, 10—40 мл, 20—30 мл, 30—20 мл, 40—10 мл и 50—0 мл. Далее из приготовленных растворов отбирают аликвотные части 10 мл (по две из каждого) и переносят в мерные колбы вместимостью 50 мл. Вводят все реактивы и измеряют абсорбцию, как указано в методике определения марганца.

Определение оксидов кальция и магния. Содержания кальция и магния определяют комплексонометрическим методом, последовательным титрованием в одной аликвотной части раствора полученного после отделения  $Al(III)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Ti(IV)$  и  $Ni(II)$  в виде труднорастворимых соединений, полученных после одновременного добавления уротропина и диметилглиоксима. Марганец титруется вместе с магнием, на его содержание при расчете вносится поправка.

Аликвотную часть 50 мл исходного раствора пробы переносят в стакан вместимостью 150—200 мл, прибавляют при перемешивании 3—4 капли пергидроля и 3 мл раствора диметилглиоксима. К раствору добавляют 10 мл 28 %-ного раствора уротропина и нагревают до начала кипения (не кипятить!). Через 10—15 мин раствор отфильтровывают через фильтр «красная лента» диаметром 12 см, фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 500 мл. Осадок на фильтре промывают теплым  $\sim 0,5$  %-ным раствором уротропина до объема фильтрата 200—250 мл.

Для определения кальция к фильтрату добавляют 1 мл триэтанолamina, 10 мл раствора гидроксида калия, 1—2 капли тимолфталена, 1 каплю 2 %-ного раствора флуорексона и титруют 0,05  $M$  раствором комплексона III до резкого уменьшения зеленой флуоресценции и перехода окраски в красно-фиолетовую.

Для определения магния (в сумме с марганцем) в раствор, в котором оттитрован кальций, прибавляют 15 мл раствора соляной кислоты (1:1), при этом раствор должен иметь рН около 2. Добавляют 10 мл триэтанолamina, 10 мл концентрированного раствора аммиака 2 мл 10 %-ного раствора гидроксиламина, 1 мл диэтилдитиокарбомата натрия, затем непосредственно перед титрованием прибавляют 30—50 мг смеси индикатора эриохромчерного с хлористым калием и титруют 0,05  $M$  раствором комплексона III до полного исчезновения красной окраски или значительного ослабления ее. При приближении к точке эквивалентности скорость титрования значительно уменьшают.

Содержание  $CaO$  и  $MgO$  рассчитывают по формулам

$$\% CaO = \frac{T(A - B) 250 \cdot 100}{50m},$$

$$\% MgO = \frac{T(A - B) 250 \cdot 100}{50m} - \% MnO \cdot 0,57,$$

где  $T$  — титр раствора комплексона III, выраженный в г/мл оксида кальция или оксида магния;  $A$  — объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование кальция или магния и марганца в аликвотной части раствора, мл;  $B$  — объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование раствора контрольного опыта, мл;  $m$  — навеска, г; 0,57 — коэффициент пересчета  $MnO$  на  $MgO$ .

**Определение оксида фосфора(V).** Содержание фосфора определяют фотометрическим методом по реакции образования фосфорномолибденового комплекса (восстановленная форма). Сушность определения приведена в методике IX—X.

Аликвотную часть 10 мл исходного раствора пробы переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, прибавляют 5 мл 5 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, 5,8 мл раствора соляной кислоты ( $d = 1,10$ ), 2,5 мл 5 %-ного раствора молибдата аммония и воду до метки. Абсорбцию раствора измеряют на следующий день на фотоколориметре или спектрофотометре при  $\lambda = 820$  нм в кювете толщиной слоя 10 мм. Содержание фосфора находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в шесть мерных колб вместимостью 50 мл вносят стандартный раствор, содержащий 40 мкг/мл  $P_2O_5$ , и раствор контрольного опыта в соотношении: 0—50 мл, 20—30 мл, 30—20 мл, 40—10 мл, 50—0 мл. Далее из приготовленных растворов отбирают аликвотные части 10 мл (по две из каждого) и переносят в мерные колбы вместимостью 50 мл. Вводят все реактивы и измеряют абсорбцию, как указано в методике при определении фосфора.

**Определение оксида хрома(III).** Методика основана на реакции окисления дифенилкарбазида хроматом в кислой среде.

Аликвотную часть 25 мл исходного раствора переносят в стакан вместимостью 100 мл, прибавляют 3 мл 15 %-ного раствора пероксида водорода, 3 мл 5 М раствора гидроксида натрия. Нагревают до начала кипения (не кипятить!), снимают с плитки, прибавляют по каплям 5 %-ный раствор перманганата калия до устойчивой малиновой окраски. Затем прибавляют 1 мл ацетона или спирта и через 1 ч (или более) раствор отфильтровывают от осадка через двойной фильтр «красная лента» диаметром 9 см, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 50 мл; промывают стакан и осадок на фильтре 0,1 М раствором гидроксида натрия до объема фильтрата 40 мл. Затем прибавляют 2 мл раствора  $HCl$  (1:1) и сразу же 2 мл 1 %-ного раствора дифенилкарбазида. Доводят раствор до метки водой. Через 1 ч измеряют абсорбцию раствора на фотоколориметре или спектрофотометре при  $\lambda = 546$  нм.

Одновременно с партией проб рекомендуется проводить три контрольных опыта на реактивах и три навески стандартного образца. При отсутствии стандартного образца правиль-

ность получаемых результатов может быть проверена методом добавок. Для этого отбирают три аликвотные части в мерные колбы вместимостью 50 мл, добавляют к ним по 5 мл стандартного раствора, содержащего 10 мкг/мл  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , вводят все реактивы, как указано в методике, и измеряют абсорбцию, учитывая, что введенное количество стандартного раствора соответствует 0,1 % оксида хрома(III). Содержание оксида хрома в анализируемых растворах находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в шесть мерных колб вместимостью 50 мл вносят 0, 10, 20, 30, 40, 50 мл стандартного раствора, содержащего 25 мкг/мл  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , объем в колбах доводят водой до метки и перемешивают. Далее в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят аликвотные части по 5 мл из каждого раствора, прибавляют 30 мл воды, 1 мл  $\text{HCl}$  (1:1), 2 мл раствора дифенилкарбазида и доводят до 50 мл водой.

### 3.3. ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИЛИКАТОВ

Методы оптического спектрального анализа для определения химического состава силикатов применяются особенно широко. Важнейшая область их применения, как показало изучение свыше 25 000 результатов международного аттестационного анализа стандартных образцов состава горных пород за последние 25 лет,— это определение микрокомпонентов при содержании  $10^{-4}$ — $10^{-1}$  %, где методы спектрального анализа занимают лидирующее положение. Область больших содержаний ( $\gg 1$  %) широко распространенных компонентов горных пород долгое время оставалась для спектрального анализа трудной проблемой. Только в последние годы позиции оптической спектроскопии в этой области несколько укрепились. Это произошло главным образом благодаря широкому внедрению в практику атомно-абсорбционного метода с атомизацией растворов проб в химическом пламени, а отчасти и вследствие расширения использования в эмиссионном анализе более совершенной аппаратуры — пламенных фотометров, спектрофотометров и спектрометров.

Развитие методики и техники оптического спектрального анализа еще не завершено и даже ближайшие возможности еще далеко не использованы в аналитической практике. Следует отметить усиление тенденции к разработке и внедрению многоэлементных методик, в которых полнее реализуются преимущества оптических спектральных методов, а также к автоматизации операций анализа и его математическому обеспечению. Дальнейшему повышению правильности результатов спектрального анализа будет способствовать использование стан-

Содержания элементов, уверенно определяемые эмиссионным спектрографическим методом в силикатах (нижние пределы), г/т

Элемент	Горные породы	Породообразующие минералы				
		кварц	плагиоклаз, полевые шпаты	амфиболы, биотит	мусковит	пироксенн, гранаты
Ag	0,7	(0,5)	—	(2)	(3)	—
Al	×	3	×	×	×	×
B	7	3	10	—	20	—
Ba	5	(10)	10	200	100	(100)
Be	1	(3)	4	6	2	1
Ca	×	3	100	—	—	—
Co	6	—	—	15	—	10
Cr	3	(1)	(10)	50	(10)	10
Cu	0,7	1	—	4	1	2
Fe	×	1	×	×	×	×
Ga	3	(3)	5	5	3	5
Ge	10	(1)	—	—	—	(30)
K	×	(100)	×	×	×	—
La	(50)	—	—	—	—	(60)
Li	10	10	10	30	30	—
Mg	×	1	×	×	×	×
Mn	10	1	—	40	50	40
Mo	(4)	—	—	—	—	—
Na	×	30	×	×	×	—
Nb	(15)	—	—	50	30	40
Ni	5	(1)	—	15	—	7
Pb	7	2	10	(50)	15	(50)
Rb	5	—	5	—	10	—
Sc	4	(10)	—	7	3	4
Si	×	×	×	×	×	×
Sn	4	2	—	(15)	10	(20)
Sr	5	(5)	5	—	—	—
Ti	10	1	100	100	20	100
V	5	1	—	10	10	20
Y	(4)	(3)	—	(20)	(10)	20
Yb	1,5	—	—	4	—	4
Zn	(200)	(100)	—	200	—	—
Zr	10	—	(100)	30	(30)	30

Заполненная клеточка таблицы означает, что элемент определяется в породах или минерале уверенно, × — элемент обнаруживается и определяется всегда, число без скобок — примерно в 50 % анализируемых проб, число в скобках — только в пробах с повышенным содержанием, прочерк — отсутствие данных.

дартных образцов химического состава горных пород и других веществ. Отмеченные тенденции особенно быстро реализуются в методиках атомно-абсорбционного анализа.

Практических методик многоэлементного спектрального анализа силикатов, удовлетворяющих современным требованиям [18, 48, 93], немного. В разрабатываемых методиках имеет место несоответствие интервалов определяемых содержаний реальной распространенности элементов в природных объектах. Для оценки возможностей эмиссионного метода по этому критерию полезна табл. 14, составленная В. А. Галибным [18].

Практически эмиссионным методом в силикатных горных породах уверенно определяется около 30 элементов, включая порообразующие, а в минералах от 15 до 20.

Чтобы составить подобное представление о возможностях атомно-абсорбционного метода, следует сопоставить нижние пределы определения элементов в пробе с кларками элементов для горных пород [по А. П. Виноградову]. Нижние пределы определения (НПО, %) связаны с пределами обнаружения элемента в растворе пробы (ПО, мкг/мл) соотношением

$$\text{НПО} \geq \text{ПО} \frac{KV}{m} 10^{-4} \alpha / \alpha_0,$$

в котором  $m$  — масса навески пробы, г;  $V$  — объем основного раствора (мерной колбы), мл;  $K$  — коэффициент дополнительного разбавления основного раствора при измерении абсорбции. Используя данные У. Славина о пределах обнаружения (ПО) и принимая оптимальное отношение  $KV/m = 1000$ , можно получить следующий перечень элементов, уверенно определяемых атомно-абсорбционным методом в большинстве проб горных пород с указанными пределами обнаружения (в г/т): Co — 0,5; Cr — 0,5; Cu — 0,5; Li — 0,5; Ni — 0,5; Pb — 10; Sr — 10; V — 40; Zn — 0,2. Почти такой же перечень реализуется на практике.

При увеличении навески до 1 г и том же объеме раствора 100 мл ( $KV/m = 100$ ), получим дополнительно перечень «перспективных» элементов, обнаруживаемых этим методом при содержаниях, более указанного (в г/т): Ag — 0,5; Ba — 2; Be — 2; Cs — 5; Ga — 10; La — 20; Rb — 0,5; Yb — 4; Zr — 50.

В методиках многоэлементного анализа силикатов атомно-абсорбционным методом этот перечень элементов не реализован, в отличие от эмиссионного (см. табл. 14), включающего фотометрию пламени по Li, Rb, Cs [32]. Так как общее содержание солей пробы в растворе («солевой фон пробы») при этом существенно (в 10 раз) выше рекомендуемого уровня  $\sim 0,1$  %, то реализация дополнительных возможностей метода по указанным элементам зависит от успешного уравнивания

солевого состава измеряемых и стандартных растворов либо от решения задачи выделения определяемых элементов из раствора. В обоих случаях универсальные методические решения трудны, и это не позволяет надеяться на высокую точность результатов при большом солевом фоне пробы.

Ряд элементов — В, Ge, Mo, Nb, Sc, W, Y и многие редкоземельные элементы и платиноиды могут определяться атомно-абсорбционным методом в реальных силикатах только с еще большими трудностями; почти все эти элементы, кроме вольфрама и большинства редких земель, легко определяются эмиссионным дуговым методом.

Строгое сопоставление нижних пределов обнаружения аналитического сигнала при атомизации растворов в пламени оксид азота (I)-ацетилен [61] показывает, что по чувствительности атомно-абсорбционный метод в 100 раз и более превосходит эмиссионный по следующим элементам (выделены распространенные элементы силикатов): **Ag, As, Au, Be, Bi, Cd, Co, Cs, Fe, Ge, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Ru, Sb, Se, Si, Te, V, Zn**; напротив за эмиссионным методом остается преимущество по следующим элементам: **B, Ba, Ca, Dy, Eu, In, K, Li, Pr, Sn, Tb, W** (более, чем в 3 раза). По прочим элементам чувствительность одинакова: **Al, Cr, Cu, Ga, Hf, Na, Nb, Rb, Re, Rh, Sc, Sr, Ti, Tl, Zr, Y** и остальные TR\*.

Возможность реализации указанных здесь преимуществ эмиссионной фотометрии пламени все еще ограничивается отставанием аппаратного оформления этого метода от атомно-абсорбционного.

В заключение следует сказать об ошибочности распространенного мнения, что абсорбционный метод принципиально более «чувствителен», чем эмиссионный. Действительные преимущества какого-либо метода реализуются только для отдельных элементов при конкретной постановке задачи анализа конкретного объекта. Ниже мы ограничимся рассмотрением небольшого числа многоэлементных методик оптического спектрального анализа силикатов, прежде всего апробированных в аналитической практике и (или) интересных в методическом отношении. Некоторые методики определения отдельных главных компонентов силикатов, входящих в общий (полный) анализ, вынесены в раздел 3.5.

---

\* При использовании данных о нижних пределах обнаружения или определения элементов, публикуемых в изданиях рекламного характера, а также в некоторых монографиях, следует соблюдать большую осторожность. Нередко такие данные получают в условиях, далеких от аналитической практики. Лучшим подтверждением реальности данных о чувствительности является наличие аналитических методик определения соответствующего элемента в природных объектах анализа. Данные У. Славина следует считать приемлемыми.

### 3.3.1. АНАЛИЗ СИЛИКАТОВ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Для анализа силикатов атомно-абсорбционным методом имеют значение только методики, обеспечивающие определение главных и сопутствующих компонентов в соответствии с петрохимическими требованиями к полному анализу (категория II) или геологическими — к отдельным компонентам (категория не ниже III)\*. Таким требованиям в настоящее время обычно удовлетворяют методики, основанные на атомизации в химических пламенах растворов, получаемых химическими методами вскрытия силикатов. Применяемые в таких методиках приборы-атомизаторы и спектрофотометры в большинстве случаев обеспечивают высокую воспроизводимость измерений, так что погрешности измерения абсорбции не существенны по сравнению с погрешностями химической подготовки проб и другими (погрешностями пробоотбора, градуирования и т.п.). Спектрофотометры более высокого класса — двухлучевые, снабжаемые корректорами фона и неселективных помех (дейтериевыми и вольфрамовыми лампами), позволяют, кроме того, снизить или устранить методические (систематические) погрешности, обусловленные взаимными влияниями компонентов пробы.

Об удовлетворительной воспроизводимости атомно-абсорбционного определения главных компонентов горных пород (использовалась методика со вскрытием фтористоводородной кислотой [78], далее характеризуемая подробно) могут свидетельствовать стандартные отклонения  $\sigma_s$ , %, вычисленные по достаточной статистике [77]:  $\text{SiO}_2$  0,48,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,19,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,093,  $\text{MgO}$  0,047,  $\text{CaO}$  0,091,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,12,  $\text{K}_2\text{O}$  0,16,  $\text{TiO}_2$  0,013,  $\text{Mn}$  0,002.

Точность (правильность) метода обычно сопоставима с точностью, обеспечиваемой в химическом анализе, причем благодаря лучшему аппаратному оснащению и достоинствам метода [32] это достигается в настоящее время с меньшими трудностями, чем при эмиссионном методе.

Другие способы атомизации с использованием пламен (вдувание в пламя порошковой пробы, внесение в пламя таблеток, атомизация лазерным импульсом, электрической дугой и т.п.), а также непламенные способы типа «графитовой кюветы» и другие, не имеют широкого значения для анализа силикатов. В целом они характеризуются использованием малых масс материала — порядка 1 мг и более (до 20 мг, редко больше), что увеличивает также риск ошибок от посторонних загрязнений.

---

\* Для других задач целесообразнее применять менее трудоемкие эмиссионно-спектрографические методики, примеры которых даны в разделе 3.3.2.

Ниже представлены избранные методики анализа силикатов атомно-абсорбционным методом с атомизацией в химическом пламени растворов, получаемых вскрытием силикатов различными способами: а) фтористоводородной кислотой на открытом воздухе [78] и в герметичных сосудах — так называемых фторопластовых «бомбах» [57, 60, 78] — по методикам I-C, II-C, III-C; б) смесью кислот [5, 6] — по методикам IV-C и V-C; в) сплавлением со смесью тетрабората и карбоната натрия [5] — по методике VI-C; г) сплавлением с метаборатом лития [25, 73, 82, 92] — по методикам VII-C и VIII-C.

Кроме того, существуют методики, в которых для определения компонентов силикатов атомно-абсорбционным методом используется вскрытие сплавлением со смесью мета- и тетрабората лития [86], мало отличающееся от сплавления с одним метаборатом лития [62], а также со смесью оксида бора с карбонатом лития.

Сведения об эффективности упомянутых способов вскрытия силикатов можно найти в известном руководстве [22], в работе Ф. Лэнгмюра [76] — по вскрытию различных минералов с фтористоводородной кислотой при температурах ниже и выше азеотропной точки (112°C) и работе М. Кример и Ю. Шлокера [62] — по вскрытию минералов сплавлением с метаборатом лития или смесью последнего с тетраборатом лития (1:2).

С особенностями применения малой лабораторной автоклавной техники типа тефлоновой «бомбы» можно ознакомиться по специальным работам [37, 45, 76, 79].

Приведенные ниже методики I—VIII-C не всегда принципиально различны, однако в конкретных задачах даже небольшие методические различия могут оказаться важными. Ряд таких методик приведен, чтобы показать, как могут решаться сходные задачи различными исследователями, в чем положительные и отрицательные стороны различных методических решений. Надеемся, что это поможет читателю выработать собственное представление о целесообразной схеме и организации анализа.

**МЕТОДИКА I-C. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ  
СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ ПРИ ВСКРЫТИИ  
ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ**

Ф. Лэнгмюр и П. Паус [78] разработали методику атомно-абсорбционного определения главных компонентов силикатных горных пород и минералов, основанную на разложении пробы (обычно 0,2000 г) 38—40 %-ной фтористоводородной кислотой (обычно 5,0 мл) в пластмассовом сосуде с последующим растворением осажденных фторидов насыщенным раствором борной кислоты (обычно 50 мл) и добавлением в тот же сосуд воды до 100 мл (обычно 45 мл), с тем, чтобы не переводить по-

лученный основной раствор в стеклянную мерную колбу\*; определение элементов выполняется по этой методике из основного раствора и его аликвотных частей методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии пламени (ацетилен-воздух и ацетилен-оксид азота (I)) с использованием известных средств подавления химических помех измерению абсорбции\*\*.

Методика рассчитана на определение естественно встречающихся в породах содержаний девяти главных порообразующих оксидов Si, Al, Fe (общ.), Mg, Ca, Na, K, Ti, Mn, причем условия разложения резервируют возможность определения из основного раствора повышенных содержаний обычных сопутствующих микрокомпонентов — Ba, Cr, Cu, Li, Pb, Sr, V, Zn, Zr. В зависимости от степени вскрываемости силикатов фтористоводородной кислотой в методике предусматриваются варианты (А, Б, В) вскрытия, что позволяет при поточном анализе легковскрываемых силикатов обходиться более простым способом (А) вместо обычного, требующего автоклавной техники (Б), когда материал вскрывается фтористоводородной кислотой с трудом или не полно, а также при неизученных объектах анализа; кроме того, вариант В позволяет упростить разложение обычных материалов, если не требуется определять кремнезем\*\*\*.

При испытании данной методики по стандартным образцам гранита G-1 и диабазы W-1 было найдено [78], что воспроизводимость — относительное стандартное отклонение  $\sigma_{rel}$  (в %) и максимальное относительное смещение результатов по сравнению с паспортными данными  $\Delta$  (в %), были удовлетворительными:  $SiO_2 - \sigma_{rel} = 0,2-0,5\%$  и  $\Delta = \sim 0,2\%$ ,  $Al_2O_3$  — соответственно  $\sim 1\%$  и  $\sim 3\%$ ,  $Fe_2O_3$  1—2 и  $\sim 1$ ,  $MgO$  1,5—2 и  $\sim 0,5$ ,  $CaO$  1—2 и  $\sim 6$ ,  $Na_2O$  1—5 и  $\sim 5$ ,  $K_2O$  2—3 и  $\sim 6$ ,  $TiO_2$  1—3 и  $\sim 4$ ,  $MnO$   $\sim 2$  и  $\sim 17$ .

Основные условия измерения атомной абсорбции порообразующих компонентов применительно к спектрофотометру фирмы «Перкин—Элмер», модель 303, приведены в табл. 15.

Используются кислоты  $HCl \sim 37\%$ -ная,  $HF \sim 40\%$ -ная,  $HClO_4 \sim 70\%$ -ная.

*Специальные реактивы.* 1. Раствор хлорида алюминия (4 мг/мл  $Al_2O_3$ ), 2,12 г алюминиевой стружки растворяют в стакане с  $50 \pm 2$  мл  $H_2O$  и  $50 \pm 1$  мл  $HCl$ , накрывают и греют до растворения; после охлаждения переводят в мерную колбу

---

\* При контакте со стеклом растворов фтористоводородной и борной кислот желательно избежать извлечения в растворы компонентов стекла, особенно кремния, кальция, натрия; считается практически безопасным время такого контакта, не превышающее 1 ч [60].

\*\* Солевой фон пробы (0,2 %) лишь немного выше уровня 0,1 %, рекомендованного У. Славиним для атомно-абсорбционного анализа.

\*\*\* Крайне трудноискрываемые минералы [22, 76] рекомендуют разлагать смесью кислот по методике IV-С.

Условия измерения атомной абсорбции главных породообразующих компонентов в методике I-C

Элемент, аналитическая линия, нм	Тип пламени	Помехи измерению	Средства подавления помех	Разбавле- ние- раствора	Пределы измерения		Оксид
					в растворе, мкг/мл	в пробе, %	
Si I 251,6	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	Нет	—	4	200—400	40—80	SiO <sub>2</sub>
Al I 309,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub>	Вводят HF + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> в стандартные растворы	4	50—125	10—25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fe I 248,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	Нет	—	10	2—30	1—15	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mg I 285,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O*	Si, Al, P Нет	Вводят La в стандарт- ные и измеряемые рас- творы	10 или 100	0,2—3	0,1—1,5 1—15	MgO
Ca I 422,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O*	Si, Al, P Ионизация	То же Вводят K в стандартные и измеряемые растворы	10 или 100	0,5—6	0,25—3 3—12	CaO
Na I 589,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	Другие щелочи	Вводят Cs в стандарт- ные и измеряемые рас- творы	100	0,1—1,6	0,5—8	Na <sub>2</sub> O
K I 766,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	То же	То же	50	0,2—3,2	0,5—8	K <sub>2</sub> O
Ti I 364,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	Al, HBF <sub>4</sub>	Вводят Al и HF + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> в стандартные растворы	1	2—30	0,1—1,5	TiO <sub>2</sub>
Mn I 279,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	Нет	—	1	1—10	0,05—0,45	MnO

\* Рекомендуемый режим, учтенный при описании шкалы стандартных растворов.

вместимостью 1 л и доводят до метки водой. Применяют для определения титана только в бокситах.

2. Раствор борной кислоты. Помещают в большой стакан  $200 \pm 5$  г борной кислоты, добавляют  $1000 \pm 50$  мл воды, накрывают и греют до растворения; по охлаждении до  $40 \pm 10^\circ\text{C}$  насыщенный раствор декантируют в полиэтиленовую бутылку.

3. Раствор фтороборной кислоты ( $\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ). В полиэтиленовой бутылки смешивают  $500 \pm 3$  мл раствора борной кислоты с  $50 \pm 1$  мл фтористоводородной кислоты и  $450 \pm 5$  мл воды.

4. Раствор хлорида цезия (10 мг/мл  $\text{Cs}_2\text{O}$ ). В мерной колбе вместимостью 1 л растворяют 11,95 г хлорида цезия в воде и доводят до метки.

5. Раствор хлорида кальция (31,5 мг/мл  $\text{CaO}$ ). Прокаливают карбонат кальция при  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 2—4 ч, берут 56,3 г, вносят в стакан с  $500 \pm 50$  мл воды, взбалтывают, накрывают, добавляя  $100 \pm 5$  мл  $\text{HCl}$ , и кипятят до удаления  $\text{CO}_2$ ; по охлаждении переводят в мерную колбу вместимостью 1 л водой и доводят до метки. Применяют только для анализа кремнистых известняков, цемента, клинкера.

6. Раствор хлорида лантана, 50 мг/мл  $\text{La}$ . Взбалтывают 58,7 г оксида лантана в стакане с  $250 \pm 25$  мл воды, добавляют  $250 \pm 5$  мл  $\text{HCl}$ , накрывают и греют до растворения. Разбавляют водой в мерной колбе вместимостью 1 л. Количество раствора лантана, добавляемое в стандартные и измеряемые растворы, должно быть одинаковым.

7. Раствор хлорида калия (10 мг/мл  $\text{K}$ ). В мерной колбе вместимостью 1 л растворяют 19,07 г хлорида калия водой и доводят до метки.

8. Исходные стандартные растворы определяемых компонентов готовят следующим образом.

Раствор  $\text{SiO}_2$ , 2000 мкг/мл. 0,2000 г диоксида кремния, прокаленного до постоянной массы при  $1150 \pm 50^\circ\text{C}$ , в пластмассовом флаконе или колбе, обрабатывают 5,0 мл  $\text{HF}$ , взятой пластмассовой пипеткой, сосуд закрывают и оставляют при комнатной температуре до растворения ( $\sim 2$  ч), пипеткой или бюреткой добавляют 50 мл раствора  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 45 мл воды и перемешивают. Объем — 100 мл.

Раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2000 мкг/мл. 1,0585 г стружки алюминия помещают в стакан, вводят  $50 \pm 5$  мл воды и  $50 \pm 1$  мл  $\text{HCl}$ , накрывают и греют до растворения; по охлаждении переводят в мерную колбу водой. Объем — 1 л.

Раствор  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1000 мкг/мл. Навеска 0,6995 г стружки железа. Приготовление такое же, как для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Раствор  $\text{MgO}$ , 1000 мкг/мл. 1,0000 г оксида магния, прокаленного до постоянной массы при  $700 \pm 25^\circ\text{C}$ , вносят в стакан, вводят  $25 \pm 1$  мл  $\text{HCl}$ , накрывают и греют до растворения; по охлаждении переводят в мерную колбу водой. Объем — 1 л.

Раствор  $\text{CaO}$ , 500 мкг/мл. 0,8924 г карбоната кальция, прокаленного до постоянной массы при  $110 \pm 5^\circ\text{C}$ , вносят в стакан, взбалтывают с  $50 \pm 5$  мл воды, добавляют  $50 \pm 1$  мл  $\text{HCl}$  и кипятят до удаления  $\text{CO}_2$ ; по охлаждении переводят в мерную колбу водой. Объем — 1 л.

Раствор  $\text{Na}_2\text{O}$ , 100 мкг/мл. 0,1886 г хлорида натрия, прокаленного до постоянной массы при  $550 \pm 50^\circ\text{C}$ , растворяют в мерной колбе в воде. Объем — 1 л.

Раствор  $\text{K}_2\text{O}$ , 100 мкг/л. 0,1583 г хлорида калия, прокаленного до постоянной массы при  $550 \pm 50^\circ\text{C}$ , растворяют в мерной колбе в воде. Объем — 1 л.

Раствор  $\text{TiO}_2$ , 1000 мкг/мл. Навеска. 0,5995 г титана металлического приготавливают как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но по охлаждению обмывают стакан и доводят до метки  $\text{HCl}$  (1 : 100). Объем — 1 л.

Раствор  $\text{MnO}$ , 1000 мкг/мл. 0,7745 г марганца металлического вносят в стакан, вводят  $25 \pm 5$  мл воды, добавляют  $25 \pm 5$  мл  $\text{HCl}$ , накрывают и греют до растворения; по охлаждении переводят в мерную колбу водой. Объем — 1 л.

9. Шкалы стандартных растворов, соответствующие пределам измерения компонентов (см. табл. 14), готовят по табл. 16.

*Основная аппаратура и оборудование.* Атомно-абсорбционный спектрофотометр.

Баллоны с оксидом азота (I) и ацетиленом, газовые горелки для оксида азота и трехщелевая.

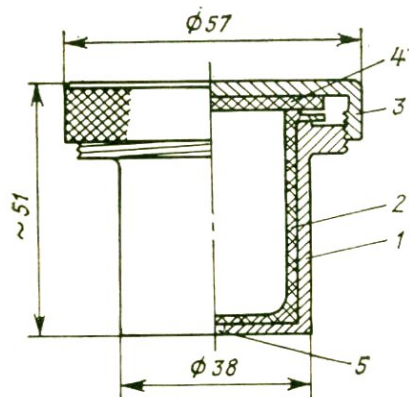


Рис. 5. Тефлоновая «бомба» (микро-автоклав) для разложения силикатов:

1 — дюралюминиевый корпус; 2 — тефлоновый стакан; 3 — дюралюминиевая крышка с резьбой М56×3; 4 — тефлоновый сальник; 5 — предохранительное отверстие

Посуда из пластмассы, устойчивой к фтористоводородной кислоте (в том числе флаконы или эрленмейеровские колбы с завинчивающимися крышками на 100—200 мл), — из линейного полиэтилена, полипропилена, поликарбоната и др., устойчивых до  $130^\circ\text{C}$ .

Специальные герметичные «бомбы» для автоклавного разложения с вкладышами — тиглями на 120—150 мл с крышками из фторопласта-4 (тефлона, политетрафторэтилена РТФЕ), устойчивыми до  $250^\circ\text{C}$  (рис. 5).

*Выполнение анализа.* Всегда берут воздушно-сухую навеску 0,2000 г материала, истертого до 180—200 меш, и разлагают фтористоводородной кислотой по одному из вариантов (А, Б, В), дозируя  $\text{HF}$  (5,0 мл) пластмассовой пипеткой.

Вариант А применяют для заведомо легко разлагаемых силикатов при однотипном составе проб. Во флакон или колбу из пластмассы, с завинчивающейся крышкой, вносят навеску, добавляют фтористоводородную кислоту, завинчивают крышку сосуда и содержимое слегка подогревают, а затем выдерживают в течение 15—30 мин на кипящей водяной бане. По охлаждению сосуд открывают, вводят пипеткой раствор  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (50 мл) и перемешивают. Если раствор содержит не раство-

## Шкала стандартных растворов и ее приготовление

Компонент	Содержание компонента, мкг/мл		Объем вспомогательного раствора (в мл) на 100 мл подного раствора	Содержание компонента в растворах серии, мкг/мл	Примечания
	исходный раствор	вспомогательный раствор			
SiO <sub>2</sub>	2000	2000	10 (0,5) 20	200 (10) 400	а
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000	500	10 (1,0) 25	50 (5) 120	б, в
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	100	2 (2,0) 30	2 (2) 30	б
MgO	1000	10	2 (2,0) 30	0,2 (0,2) 3	б
CaO-I	500	20	2,5 (2,5) 30	0,5 (0,5) 6	б, г
CaO-II	500	20	3 (1,0) 12	0,6 (0,2) 2,4	б, г
Na <sub>2</sub> O	100	10	1 (1,0) 16	0,1 (0,1) 1,6	б, д
K <sub>2</sub> O	100	10	2 (2,0) 32	0,2 (0,2) 3,2	б, д
TiO <sub>2</sub>	1000	100	2 (2,0) 30	2 (2,0) 30	б, е
MnO	1000	10	10 (10) 100	1 (1,0) 10	б

Примечание. а — берут пластмассовой пипеткой или бюреткой 10,0 мл исходного раствора и разбавляют в мерной колбе на 100 мл водой, получая стандартный раствор с 200 мкг/мл SiO<sub>2</sub>; затем берут 10,5 мл раствора и аналогично разбавляют до 100 мл, получая раствор с 210 мкг/мл SiO<sub>2</sub> и т. д., увеличивая объем раствора каждый раз на 0,5 мл, получают шкалу с приращением содержания компонента на 10 мкг/мл; наибольшее содержание SiO<sub>2</sub> в 21-м растворе шкалы будет 400 мкг/мл;

б — исходный раствор компонента перед приготовлением шкалы разбавляют водой до указанного содержания во вспомогательном растворе;

в — пользуются пластмассовой пипеткой или бюреткой, отбирая вспомогательный раствор в пластмассовый флакон; в каждый раствор шкалы затем вводят, также пластмассовой пипеткой, 25 мл раствора HF+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, после чего бюреткой добавляют воду до 100 мл;

г — перед разбавлением взятого объема вспомогательного раствора водой в мерную колбу вводят по 10 мл раствора хлорида калия;

д — до разбавления в мерную колбу вводят по 10 мл раствора хлорида цезия;

е — пользуются пластмассовой пипеткой или бюреткой, отбирая вспомогательный раствор в пластмассовый флакон; в каждый раствор шкалы затем вводят: исходный раствор алюминия (с 2000 мкг/мл Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в количестве, приблизительно соответствующем среднему содержанию алюминия в разбавленных (1:3) основных растворах проб, затем пластмассовой пипеткой 5 мл HF и 50 мл реактива H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, после чего добавляют бюреткой воду до 100 мл.

ряющийся при этом осадок, сосуд закрывают и нагревают на водяной бане в течение еще 15—30 мин до получения прозрачного раствора.

После растворения добавляют (пипеткой) 45 мл воды и перемешивают основной раствор (100 мл).

Вариант Б применяют для неизвестных и трудноскрываемых силикатных материалов. Реакционную смесь помещают в тefлоновый тигель — «бомбу», заворачивают и нагревают при 150—200 °С в течение 30—60 мин, непрерывно перемешивая содержимое (магнитной мешалкой). «Бомбу» охлаждают, погружая в воду, и открывают, поступая далее по варианту А. Основной раствор переливают для сохранения в сухой пластмассовый флакон.

Вариант В применяют, когда не требуется определение кремния. Реакционную смесь помещают в пластмассовую емкость с крышкой и нагревают на кипящей водяной бане около 30 мин, после чего в охлажденный прозрачный раствор вводят пипеткой 50 мл раствора  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, немедленно разбавляют, доводят до метки водой и переносят полученный основной раствор для сохранения в сухой пластмассовый флакон. Если охлажденный раствор содержит осадок, то вводят пипеткой 50 мл раствора  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , накрывают емкость и греют на водяной бане до осветления раствора, после чего переводят в мерную колбу и далее поступают так, как описано выше.

Руководствуясь табл. 15, определение компонентов ведут в следующем порядке:

- определяют  $\text{Ti}$  и  $\text{Mn}$  в основном растворе;
- определяют  $\text{Si}$  и  $\text{Al}$ , отбирая пластмассовой пипеткой 25 мл основного раствора в сухой пластмассовый флакон, добавляя 75 мл воды и хорошо перемешивая;
- определяют  $\text{Fe}$ , отбирая 10 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляя водой;
- определяют  $\text{Na}$  и  $\text{K}$ , используя 10 мл и 20 мл раствора, приготовленного для определения железа и по 10 мл раствора хлорида цезия, соответственно разбавляемых водой в двух мерных колбах вместимостью по 100 мл;
- определяют низкие содержания  $\text{Mg}$  и  $\text{Ca}$  (до 1—3 % оксидов), отбирая 10 мл основного раствора и добавляя 10 мл раствора хлорида калия в мерную колбу вместимостью 100 мл (доводят до метки водой);
- определяют высокие содержания  $\text{Mg}$  и  $\text{Ca}$ , используя 10 мл предыдущего раствора и 9 мл раствора хлорида калия на 100 мл (в мерной колбе, разбавляют водой).

Определение содержания компонента в растворе ( $\bar{X}$ ) выполняют по четырем сериям измерений абсорбции ( $A$ ), предварительно оценив его содержание: 1) юстируют нуль прибора по воде, измеряют абсорбцию стандартного раствора с содер-

жанием  $a_m < \bar{X}$ , абсорбцию раствора пробы с содержанием  $\bar{X}$ , абсорбцию стандартного раствора с содержанием  $a_b > \bar{X}$ ; 2) юстируют нуль, измеряют абсорбцию стандартного раствора  $a_b > \bar{X}$ , затем пробы и стандартного раствора  $a_m < \bar{X}$ ; 3) повторяют (1); 4) повторяют (2).

Содержание элемента в растворе  $X_i$  (в мкг/мл) по каждой серии находят по интерполяционной формуле

$$X_i = a_m + (a_b - a_m) \frac{A_i - A_m}{A_b - A_m},$$

где  $a_m$  и  $a_b$  — соответственно меньшее и большее содержание компонента в ближайших стандартных растворах, мкг/мл;  $A_i$  — абсорбция измеряемого раствора,  $A_m$  и  $A_b$  — абсорбция стандартных растворов меньшего и большего по содержанию компонента, а затем берут их среднее арифметическое.

Результат анализа (в %) находят по формуле

$$C = \frac{\bar{X}VK \cdot 100}{m10^6},$$

где  $\bar{X}$  — найденное содержание компонента в растворе, мкг/мл;  $m$  — навеска, г;  $V$  — объем основного раствора, мл;  $K$  — коэффициент разбавления раствора, или при заданных методико условиях ( $m = 0,2$  г,  $V = 100$  мл) по упрощенной формуле

$$C = \bar{X}K/20.$$

При необходимости результат может быть пересчитан на сухое вещество введением множителя  $100/(100 - C_{H_2O})$ , где  $C_{H_2O}$  — содержание гигроскопической влаги.

При работе по данной методике и по всем последующим необходимо соблюдать правила безопасной работы с химическими веществами и с газами, находящимися под давлением.

#### МЕТОДИКА II-С. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД ИЗ МАЛЫХ НАВЕСОК ПРИ ВСКРЫТИИ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Весьма простая и предельно-унифицированная методика атомно-абсорбционного определения главных породообразующих оксидов — Si, Al, Fe(общ.), Mg, Ca, Na, K, Ti из навесок 0,050 г предложена Б. Бирнэсом [57] для анализа силикатов, особенно в условиях недостатка материала (минералы, образцы лунного грунта и т. п.). Она основана на разложении пробы 48 %-ной фтористоводородной кислотой при 110 °С в спе-

\* Позже была показана возможность применения обычной 40 %-ной фтористоводородной кислоты [30, 60]. В СССР выпускается фтористоводородная (плавиковая) кислота, содержащая не менее 45 % HF (х. ч.) и не менее 40 % HF (ч. д. а.), а также высококонцентрированная кислота с содержанием HF 65 и 70 %.

циальной «бомбе», снабженной тефлоновым стаканом вместимостью 110—120 мл (см. рис. 5), с последующим растворением осадка фторидов кристаллической борной кислотой и получением 100 мл основного раствора для определения обычных для силикатов содержаний компонентов атомно-абсорбционным методом — без специальных средств подавления химических помех.

Условия вскрытия пробы и измерения абсорбции обработаны применительно к спектрофотометру фирмы «Перкин—Элмер», модель 303 (табл. 17). Взаимные помехи компонентов пробы, по наблюдениям автора методики [57], отсутствовали — вероятно, вследствие малого солевого фона пробы (0,05 %), который менее рекомендованного У. Славным значения 0,1 %. Во всяком случае, при испытании методики по стандартным образцам гранита G-1 и диабазы W-1 максимальные относительные отклонения результатов от паспортных содержаний ( $\Delta$ , %) были того же порядка, что и в методике I-C: SiO<sub>2</sub> 0,7 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,6 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,5 %, MgO 3,9 %, CaO 3,0 %, Na<sub>2</sub>O 2,0 %, K<sub>2</sub>O 1,6 %, TiO<sub>2</sub> 4,8 %. Полнота вскрытия подтверждена на тугоплавких соединениях (NbB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, SiN). Эффективность данной методики подтверждена также другими авторами [60], разработавшими на ее основе методику одновременного определения 18 компонентов из навески 0,1 г (далее см. методику III-C). Л. А. Лернер, Л. П. Орлова и Д. Н. Иванов [30] также успешно применили тефлоновую «бомбу» (см. рис. 5) для разработки методики атомно-абсорбционного определения меди, цинка и марганца в почвах, разлагая 0,9 г пробы прибавлением 5 мл «царской водки» и 30 мл 40 %-ной фтористоводородной кислоты при 110 °С. Избыток свободной HF после разложения связывали введением 12 г борной кислоты; они подтвердили, что влияние «третьих компонентов» на абсорбцию определявшихся элементов практически отсутствует. В методике Б. Бирнэса [57] высокая скорость и полнота разложения силикатов с фтористоводородной кислотой достигается сравнительно просто — за счет придания днищу тефлонового стакана сфероподобной формы. Этим при относительно малой температуре нагревания «бомбы» 110 °С, а затем и 100 °С, т. е. на водяной бане — в методиках [30, 60] обеспечивается интенсивная конвекционная циркуляция частиц пробы без механического перемешивания. В других методиках [78], когда применялись тефлоновые «бомбы» с плоскими днищами (фирма «Перкин—Элмер»), приходится использовать магнитные мешалки и повышать температуру процесса (последнее, по-видимому, отчасти компенсирует «непромешивание» реагентов в углах днища).

Используются кислоты: HF 48 %-ная, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> кристаллическая.

*Специальные реактивы.* 1. Исходные стандартные растворы. Приготавливают в соответствии с табл. 17. Для приготовления

Условия измерения атомной абсорбции главных породообразующих компонентов и состав исходных стандартных растворов в методике П-С

Элемент, аналитическая линия, нм	Тип пламени	Расширенные шкалы	Разбавление раствора	Оптимальные пределы измерения в растворе (на элемент), мкг/мл	Исходные стандартные растворы			Примечания *
					Исходный реагент	Растворитель	Содержание элемента, мкг/мл	
Si I 251,6	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	1	1	100—200	SiO <sub>2</sub>	HBF <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1000	а, г
Al I 309,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	1	1	20—50	Al	HCl	1000	а
Fe I 372,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	3	1	5—20	Fe	HCl	1000	а
Mg I 285,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	1	2—5	0,5—2,0	MgO	HCl	1000	а
Ca I 422,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	3	5—10	1—5	CaCO <sub>3</sub>	HCl	500	б
Na I 589,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	3	10	0,4—1,2	NaCl	H <sub>2</sub> O	1000	в
K I 766,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	3—10	10—100	0,3—1,0	KCl	H <sub>2</sub> O	700	в
Ti I 364,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	3—10	1	1—6	TiO <sub>2</sub>	KHSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1800	а, г

\* Исходные и рабочие стандартные растворы (шкалы) этих элементов содержат в 100 мл водных растворов: а — 3,0 мл 48 % HF и 2,8 г H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; б — стандартные растворы содержат в 100 мл: 0,75 мл 48 % HF и 0,70 г H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; в — стандартные растворы разбавляются только водой; г — см. в тексте: с. 130.

исходного стандартного раствора кремния 0,2139 г диоксида кремния вносят в пластмассовый (полистереновый и т. п.) флакон с винтовой пробкой, добавляют 4 мл воды и 3,0 мл 48 %-ной HF, завинчивают пробку и оставляют при комнатной температуре до растворения; вводят 2,8 г  $H_3BO_3$ , ускоряя растворение тефлоновой палочкой, затем разбавляют до  $\sim 40$  мл, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, немедленно доводят водой до метки и переливают в сухой пластмассовый флакон для хранения. Исходный стандартный раствор титана готовят сплавлением навески диоксида титана с бисульфатом калия, разлагая плав разбавленной серной кислотой.

2. Шкалы стандартных растворов следует приготавливать для оптимальных интервалов измерения элементов примерно с той же дробностью, что и в методике I-C, по данным табл. 17; все стандартные растворы, кроме растворов натрия и калия, после доведения их объемов до метки немедленно переводят в пластмассовые флаконы.

*Аппаратура и оборудование.* Атомно-абсорбционный спектрофотометр любой модели.

Баллоны с ацетиленом и оксидом азота(I), горелки и другие принадлежности.

Тефлоновая «бомба» со стаканом (см. рис. 5).

*Выполнение анализа.* Навеску 50 мг истертого ( $-150$  меш) материала помещают в тефлоновую емкость «бомбы», вводят для смачивания и иницирования процесса 0,5 мл «царской водки», добавляют 3,0 мл 48 %-ной фтористоводородной кислоты и завинчивают крышку «бомбы». Не наклоняя емкости с пробой, помещают «бомбу» в термостат (сушильный шкаф) и выдерживают (без перемешивания) при  $110^\circ C$  в течение 30—40 мин. «Бомбу» вынимают из термостата, охлаждают до комнатной температуры, отвинчивают и снимают крышку. С помощью 4—6 мл воды (микропромывалкой) переводят содержимое в пластмассовый флакон вместимостью 50 мл, заботясь о количественном переводе частиц осажденных фторидов. Общий объем раствора не должен превышать 10 мл. Во флакон вводят 2,8 г кристаллической борной кислоты, перемешивая тефлоновой палочкой, достигающей до дна флакона. Любые осадки фторидов при этом растворяются с выделением небольшого количества тепла. Полученный прозрачный раствор разбавляют водой до  $\sim 40$  мл, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят водой до метки. Не рекомендуется оставлять этот и подобные растворы более 1 ч в стеклянной посуде, а лучше немедленно переводить растворы в пластмассовые флаконы.

Из основного раствора, по необходимости разбавляя, определяют компоненты пробы согласно данным табл. 17. Содержания определяют методом «ограничивающих растворов», как описано выше, в методике I-C.

МЕТОДИКА III-C. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ И СОПУТСТВУЮЩИХ  
КОМПОНЕНТОВ СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ  
ПРИ ВСКРЫТИИ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

Методика разработана Д. Бакли и Р. Грэнстоун [60]. Она является прямым усовершенствованием предыдущей методики II-C [57], причем условия разложения в «бомбе» с тефлоновым стаканом [57] сохранены, за исключением сделанного пропорционального увеличения количества реагентов ввиду необходимости использовать вдвое большую навеску пробы (0,1 г), чтобы обеспечить определение микрокомпонентов; кроме того, по сравнению с методикой II-C показана возможность снижения температуры разложения силикатов фтористоводородной кислотой до 100°C, а концентрации кислоты — до обычной 40 %-ной. Авторами методики III-C сделано важное заключение о том, что увеличение времени разложения пробы HF вообще полезнее увеличения температуры.

По-видимому, если в распоряжении аналитика имеются необходимые для разложения «бомбы» с тефлоновым стаканом вместимостью 110—120 мл, то данная методика может быть достаточно широко использована в анализе силикатов атомно-абсорбционным методом. Один техник-аналитик может выполнить за смену 20 анализов на содержание 18 компонентов [60]. Принципиальная основа методики разложения материала та же, что и в методике II-C, и те же достоинства. Ее воспроизводимость ( $\sigma_{rel}$ , %) по девяти главным компонентам и максимальные относительные отклонения результатов от паспортного содержания в стандартном образце диабазы  $W=1$  ( $\Delta$ , %), найденные по 20 анализам за несколько месяцев, в основном удовлетворительны:  $SiO_2$  —  $\sigma_{rel}=4,8\%$  и  $\Delta=0,1\%$ ,  $Al_2O_3$  — соответственно 3,5% и 2,5%,  $Fe_2O_3$  3,5 и 0,8,  $MgO$  6,9 и 2,8,  $CaO$  10 и 2,2,  $Na_2O$  7,3 и 1,3,  $K_2O$  3,7 и 1,9,  $TiO_2$  4,8 и 1,6,  $MnO$  3,8 и 0,8.

Воспроизводимость определения микрокомпонентов  $\sigma_{rel}$  характеризуется однако, цифрами, мало отличающимися от обычного уровня погрешностей эмиссионного дугового спектрографического анализа — Co 26%, Cr 6%, Cu 16%, Li 21%, Ni 15%, Sr 11%, V 9%, Zr 9%; Pb — при содержании в диабазе  $W=1$  5—10 г/т чувствительность атомно-абсорбционного метода (50 г/т) оказалась недостаточной. Данных по правильности методики еще мало, но в целом полученные средние результаты находятся в пределах межлабораторных (достаточно широких) вариаций. Возможно, что для повышения воспроизводимости результатов анализа по микрокомпонентам, где не всегда можно ручаться за линейность связи между абсорбцией и содержанием элемента, авторам методики III-C следовало бы увеличить дробность шкалы стандартных растворов — примерно, как в методике I-C.

Основные условия измерения абсорбции определяемых элементов обобщены в табл. 18. Следует отметить, что другие, не указанные в таблице условия соответствуют рекомендованным в методической инструкции фирмы «Перкин—Элмер», прилагаемой к ее спектрофотометрам (авторы применяли модель 303). Особенность данной методики в том, что не используются разбавления основного раствора\* (так же, как и концентрирование компонентов), так что все определения ведутся при соотношении навеска/объем основного раствора, равном 1:1000 (солевой фон пробы — 0,1 % на уровне, рекомендуемого У. Славинным). Интенсивность сигнала регулируется поворотом горелки (параллельно и перпендикулярно оптической оси).

Используются кислоты HF 40 %-ная и  $H_3BO_3$ .

*Специальные реактивы.* 1. Исходные стандартные растворы, пригодные для длительного хранения, готовят из металлов и солей высокой чистоты по табл. 19. Готовят по 1 л раствора каждого элемента с содержанием 1000 мкг/мл (в расчете на элемент).

2. Шкалы стандартных растворов готовят разбавлением исходных растворов в полипропиленовой бутылки вместимостью 1 л согласно табл. 20. Так как в данной методике все растворы содержат фтористоводородную и борную кислоты, воздействующие на стекло, после установления их точных объемов в мерных колбах, растворы должны немедленно возвращаться в пластмассовые (полипропиленовые и т. п.) флаконы для хранения более 1 ч.

*Аппаратура и оборудование.* Атомно-абсорбционный спектрофотометр.

Баллоны с оксидом азота (I) и ацетиленом, с принадлежностями.

Газовые горелки для оксида азота (I), трехщелевая и воздушно-ацетиленовая (короткая).

«Бомбы» со фторопластовыми стаканами вместимостью 110—120 мл (см. в методике II-C).

*Выполнение анализа.* Навеску 0,1000 г истертого до —150 меш материала помещают в тефлоновую емкость «бомбы» для разложения, смачивают содержимое 1 мл «царской водки», добавляют 6,0 мл 40 %-ной HF, завинчивают крышку «бомбы» и нагревают при 100 °С (можно использовать кипящую водяную баню) в течение 30 мин для обычных силикатов или 60 мин для глинистых образцов. По охлаждении «бомбу» открывают, и раствор с осадков фторидов смывают в полипропиленовый флакон емкостью 125 мл, содержащий 5,6 г  $H_3BO_3$  и 20 мл воды. Труднорастворимые фториды быстрее растворяются при встряхивании раствора. Прозрачный основной

\* Ступенчатое разбавление растворов в разной степени может являться источником систематических погрешностей [60].

Условия измерения атомной абсорбции главных породообразующих и сопутствующих компонентов в методике III-C

Элемент, аналитическая линия, нм	Тип пламени	Тип горелки *	Положение горелки	Расширение шкалы	Аналитическая чувствитель- ность, мкг/мл/1 %	Пределы определения (в пробе)		
						Компонент	Верхний, %	Нижний, г/т
Si I 251,6	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	H		1	4,0	SiO <sub>2</sub>	75	—
Al I 309,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	H		1	1,2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	—
Fe I 372,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	КА	⊥	3	4,0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	—
Mg I 285,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	H	⊥	1	0,6	MgO	8	—
Ca I 422,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	H	⊥	1	1,3	CaO	14	—
Na I 589,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	КА	⊥	1	0,5	Na <sub>2</sub> O	5	—
K I 766,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	КА	⊥	3	1,5	K <sub>2</sub> O	6	—
Ti I 364,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	H		10	2,0	TiO <sub>2</sub>	5	—
Mn I 279,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	T		3	0,06	MnO	0,4	—
Co I 240,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	T		30	0,15	Co	—	20
Cr I 357,9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	T		30	0,20	Cr	—	20
Cu I 324,9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	T		30	0,07	Cu	—	10
Li I 670,8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	T		30	0,05	Li	—	10
Ni I 232,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	T		30	0,15	Ni	—	20
Pb I 283,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	T		30	0,50	Pb	—	50
Sr I 460,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	H		10	0,12	Sr	—	100
V II 318,4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	H		30	1,0	V	—	100
Zn I 307,6	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	T		10	0,20	Zn	—	20

\* H — нормальная горелка для оксида азота (I); T — трехщелевая; КА — короткая (5 см) воздушно-ацетиленовая.

Приготовление исходных стандартных растворов (объем каждого раствора 1 л, содержание каждого элемента 1000 мкг/мл)

Элемент	Исходные реагенты	Растворитель	Элемент	Исходные реагенты	Растворитель
Si	SiO <sub>2</sub>	HF *	Co	Металл	HNO <sub>3</sub>
Al	Металл	HCl	Cr	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
Fe	Металл	HCl	Cu	Металл	HNO <sub>3</sub>
Mg	Металл	HCl	Li	LiCl	H <sub>2</sub> O
Ca	CaCO <sub>3</sub>	HCl	Ni	Металл	HNO <sub>3</sub>
Na	NaCl	H <sub>2</sub> O	Pb	Металл	HNO <sub>3</sub>
K	KCl	H <sub>2</sub> O	Sr	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Ti	TiO <sub>2</sub>	HF *	V	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HCl
Mn	Металл	HCl	Zn	Металл	HCl

\* Разложение ведут в тефлоновой «бомбе».

ТАБЛИЦА 20

## Шкалы стандартных растворов, мкг/мл

Элемент	Стандартные растворы			
	I	II	III	IV

## Породообразующие элементы

Si	350	175	35	17,5
Al	100	50	10	5,0
Fe	100	50	10	5,0
Mg	50	25	5,0	2,5
Ca	100	50	25	5,0
Na	40	20	4,0	2,0
K	50	25	5,0	2,5
Ti	20	10	2,0	1,0
Mn	2,0	1,0	0,2	0,1

## Микроэлементы

Co	0,20	0,10	0,020	0,010
Cr	0,50	0,25	0,050	0,025
Cu	0,20	0,10	0,020	0,010
Li	0,10	0,05	0,010	0,005
Ni	0,30	0,15	0,030	0,015
Pb	0,20	0,10	0,020	0,010
Sr	1,00	0,50	0,10	0,050
V	0,50	0,25	0,050	0,025
Zn	0,20	0,10	0,020	0,010

## Реагенты \*

HF	6,0	6,0	6,0	6,0
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5,6	5,6	5,6	5,6
Царская водка*	1	1	1	1

\* Выражено в процентах по объему раствора.

раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и возвращают в полипропиленовый стакан для хранения во время анализа. Растворы «холостого опыта» готовят в «бомбе» точно так же, как и пробу.

Все определения делают из основного раствора, не применяя его дополнительных разбавлений, по условиям табл. 18 и рабочей инструкции к спектрофотометру, используя обычные методы «градуировочного графика» или «ограничивающих растворов». Результаты рассчитывают, как описано в методике I-C.

Однако дробность примененных в этой методике шкал (см. табл. 20) представляется недостаточной, особенно по микрокомпонентам, определяемым вблизи пределов обнаружения (здесь снижается воспроизводимость измерений, а кроме того за счет искривления градуировочного графика возможны систематические ошибки, выявляемые как «случайные»). Воспроизводимость результатов по микрокомпонентам действительно оказалась ниже ожидаемой для атомно-абсорбционного метода. Для того чтобы улучшить положение, следует: 1) увеличить дробность шкал и использовать метод интерполяции, описанный в методике I-C; 2) не пренебрегать при этом постоянным контролем линейности графика в окрестности измеряемого содержания (по 4 точкам дробной шкалы). Кроме того, хотя солевой фон пробы нормален (0,1%), нельзя исключать возможность влияния вариации химического состава растворов при значительном различии проб — обычно по кальцию, магнию, иногда алюминию и щелочным металлам, потому что измерению непосредственно подвергаются основные растворы. Разбавление последних для микрокомпонентов практически не применимо, так как они определяются на пределе возможностей метода атомной абсорбции (навеска 0,1 г на 100 мл раствора). Влияние состава целесообразно проверять добавками в стандартные растворы некоторых количеств соединений кальция, магния и других элементов, соответствующих крайним вариациям их состава в анализируемых пробах. С указанными оговорками методика III-C представляется достаточно интересной для практики.

#### МЕТОДИКА IV-C. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ ВСКРЫТИИ СМЕСЬЮ КИСЛОТ

Если определение натрия, калия и кремния атомно-абсорбционным методом почему-либо не требуется, то можно использовать кислотное разложение силикатов по нижеприведенной методике [5]. В этом случае атомно-абсорбционным методом, подробно описанным в методике VI-C, в полученном основном растворе определяют Al, Fe(общ.), Mg, Ca, Ti, Mn.

Навеску пробы 0,1—0,5 г, истертой до —200 меш и высушенной до постоянной массы при 105—110°C (если сообщают

результат на сухое вещество), помещают в платиновую чашку, смачивают водой, добавляют 10—20 мл 40 %-ной фтористоводородной кислоты, 1—2 мл азотной кислоты ( $d=1,4$ ), 10 мл серной кислоты (1:1) и нагревают на плитке до начала выделения паров серной кислоты. По охлаждении остаток дважды обрабатывают водой, упаривая почти досуха, приливают 6 мл соляной кислоты (1:1) и 10 мл воды, нагревают до растворения и переводят в стакан, обмывая чашку небольшим количеством воды, а затем кипятят раствор 2—3 мин. Если материал разложился, добавляют 6 мл соляной кислоты, переводят полученный основной раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и перемешивают. Если материал разложился не полностью, раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл, остаток на фильтре промывают 3 раза водой и помещают в платиновый тигель. После подсушивания и озоления сплавляют с небольшим количеством щелочного плава (смесь 2:1 карбоната и тетрабората натрия). Плава растворяют в 6 мл соляной кислоты (1:1), раствор и промывные воды присоединяют к основному раствору, который доводят до метки водой и перемешивают.

Основной раствор, 0,7 н. по HCl, характеризуется солевым фоном пробы на уровне 0,1—0,5 %, так что уравнивание состава проб и стандартных образцов в дальнейшем может потребоваться. Для подготовки к измерению абсорбции по методике VI-C, рассматриваемой далее, в мерные колбы вместимостью 25 мл помещают по 2; 5 или 10 мл основного раствора, вводят по 12,5 мл фонового раствора А (см. в методике VI-C), добавляют по 2,5 мл 10 %-ного раствора лантана (см. там же), доводят до метки 0,7 н. раствором HCl и перемешивают. Полученные растворы, 0,7 н. по соляной кислоте и 1 %-ные по лантану содержат в 1 мл 2,7 мг натрия, готовы для определения Al, Fe, Mg, Ca, Ti, Mn по методике VI-C. При необходимости их разбавляют фоновым раствором Б (см. там же).

Данная методика не позволяет определять натрий и калий, что в общем анализе силикатов является большим недостатком, так как тогда возникает необходимость еще одного трудоемкого разложения материала. Лучше поэтому применять другой способ разложения, предложенный [78] для анализа наиболее трудно вскрываемых силикатов.

Для определения Al, Fe, Mg, Ca, Ti, Mn, а также Na, K и и других элементов, если позволяет чувствительность метода конечного определения, предусматривается следующий вариант вскрытия (без применения автоклавной техники), в котором возможность определения кремния сохраняется, когда используется специальная аппаратура для количественного улавливания  $\text{SiF}_4$  раствором гидроксида натрия. По этому варианту образец (0,200 г) истирают так тонко, как это возможно, помещают в открытую платиновую или тефлоновую чашку (можно

использовать чашки из стеклоуглерода) со смесью  $\sim 5$  мл 40 %-ной HF и 5 мл 70 %-ной HClO<sub>4</sub> и нагревают на горячей плитке (тефлон — не выше 280 °С) до сухого остатка, после чего операцию еще раз повторяют с новой порцией кислот. Сухой остаток, не содержащий кремния и фтора, охлаждают, увлажняют 37 %-ной HCl, добавляют воды до растворения солей при нагревании. Прозрачный раствор по охлаждении переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл водой и доводят до метки. Определения выполняют по методике I-C.

#### МЕТОДИКА V-C. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОМПОНЕНТОВ СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД И РУД ПРИ ВСКРЫТИИ СМЕСЬЮ КИСЛОТ

Используя разложение смесью кислот, можно определить атомно-абсорбционным методом (на любом абсорбционном спектрофотометре, с пламенем ацетилен — воздух) ряд элементов-примесей, как предложено в инструкции НСАМ № 155ХС. Во многих силикатных горных породах этой методикой из сравнительно больших навесок (1 г на 100 мл раствора) обычно определяются: медь и цинк — больше 5 г/т, марганец — больше 10 г/т, никель и кобальт — 50 г/т. В силикатных горных породах, характеризующихся существенно сульфидным и полиметаллическим оруденением, часто удается определить кадмий и свинец, а в рудах также сурьму и висмут (табл. 21). Из 0,1—0,2 г материала в силикатах уверенно определяются только медь, цинк (выше 50 г/т) марганец (выше 100 г/т) и в ультраосновных и основных горных породах — никель, иногда кобальт (выше 500 г/т).

Для определения типоморфных микрокомпонентов изверженных горных пород нормального ряда во многих отношениях целесообразнее пользоваться методикой III-C со вскрытием фтористоводородной кислотой в герметичной емкости (тефлоновой «бомбе»), если такая возможность имеется.

В рассматриваемой методике малые содержания Cu, Zn, Ni, Co, Mn, а также других сопутствующих элементов при их повышенных содержаниях определяются в условиях, далеких от оптимальных для пламенной атомно-абсорбционной фотометрии растворов, прежде всего по высокому содержанию солей пробы  $\sim 1$  %. В этих условиях необходимо использовать, по возможности, все известные средства обеспечения правильности результатов путем подавления неселективных спектральных, химических и физических помех.

Неселективные спектральные помехи, имеющие различную природу (неупругие столкновения атомов и диссоциация молекул и радикалов в пламени, ионизация атомов и т. п.), в конечном счете обусловлены, как и в эмиссионном методе спектрального анализа, «однотипным» влиянием вариаций химического состава пробы на весь спектр определяемого элемента.

Условия измерения атомной абсорбции некоторых элементов-примесей силикатов по методике V-C (стехиометрическое пламя воздух — ацетилен, навеска 1 г, объем раствора 100 мл)

Элемент, аналитическая линия, нм	Ширина щели, мм	Аналитическая чувствительность, мкг/мл	Верхняя граница линейности графика, мкг/мл*	Интервал определения в пробе, %	Помехи определению — содержание в растворе более указанного, мг/мл	
					Оксиды породообразующих элементов	Сопутствующие элементы
Bi I 223,1	0,1—0,5	0,5	30	0,02—0,2	0,3Si; 0,5Ti; 2,5Ca; 3Mg, Fe, Na, Mn; 5Al	0,1Ba; 0,2Mo; 0,5Cu; 1Zn; 2Pb, Sn
Cd I 228,8	0,1—0,5	0,05	15	0,0005—0,1	1Ti; 3Fe, Si; 4Na; 5Mg, Ca; 10Al	0,5Bi; 1Cu, Pb, Ni, Zn, Mo, Cr; 2Ba
Co I 240,7	~ 0,2	0,5	15	0,005—0,1	1Si, Ti, Mn; 2,5Fe; 5Ca, Mg, Na; 10Al	0,5Bi, Sn, Ba; 1Cu, Zn, Mo; 2Ni, Cr
Cu I 324,7	0,1—0,5	0,05	30	0,0005—0,2	1Ti; 3Si; 5Ca, Mg, Fe, Na, Mn; 10Al	0,5Bi; 1Ni, Zn, Sn, Mo, Cr; 2Ba, Pb
Mn I 279,5	~ 0,2	0,05	10	0,001—0,1	0,04Si**; 1Ti; 2,5Mg, Na; 5Ca; 7Al, Fe	0,5Bi; 1Cu, Zn, Sn, Mo, Cr; 2Ba, Pb
Ni I 232,0	~ 0,2	0,5	15	0,005—0,1	1Si, Ti; 2,5Fe; 5Ca, Mg, Na; 10Al	0,2Mo; 0,5Bi, Sn; 1Pb, Ni, Zr, Cr; 2Ba
Pb I 283,3	~ 0,2	0,5	30	0,02—0,2	1Ti; 3Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na, Mn	0,5Bi; 2Cu, Ni, Zn, Sn, Mo, Cr, Ba
Sb I 217,6	~ 0,1	0,5	100	0,05—1	1Si, Al, Mg, Ti, Fe; 2Ca; 3Na	0,5Bi, Mo; 1Cu, Zn, Sn, 2Pb, Ba
Zn I 213,9	0,1—0,5	0,05	10	0,0005—0,05	1Ti, Mn; 2Ca, Mg; 3Si, Fe; 4Al, Na; K	0,5Bi; 1Pb, Ni, Sn, Mo, Cr; 2Ba

\* Указана с учетом возможности ослабления аналитического сигнала в 5—10 раз путем поворота горелки перпендикулярно к оптической оси.

\*\* Влияние снимается добавлением в измеряемый и стандартные растворы одинакового количества лантана (1 %).

Их учитывают поправкой к абсорбции (А) аналитической, обычно более чувствительной (резонансной) линии элемента, вычитая полученную в тех же условиях измерения абсорбцию (А') близкорасположенной (30—50 нм) линии того же или другого элемента, а иногда и фона; для этого полезны многоэлементные лампы с полым катодом или разрядные. Спектрофотометры высокого класса точности позволяют вносить подобные поправки автоматически. Неселективные помехи характерны для атомно-абсорбционного метода с атомизацией растворов в химическом пламени и их учет является обычным делом при определении малых содержаний элементов, когда не удается снизить солевой фон пробы до уровня  $\sim 0,1\%$ ; их снижают также, применяя высокотемпературные и восстановительные пламена. Этот тип помех характерен и для рассматриваемой методики (помехи, указанные в табл. 21, как правило, именно таковы). Список спектральных линий (в нм) для учета неселективных помех определению элементов по аналитическим линиям, приведенным в табл. 21, дан ниже: для определения висмута—Cd II 226,5; кадмия—Cd II 226,5; кобальта—Co II 238,3 и Co I 245,6; Fe II 240,4 и Fe II 241,0; меди—Co I 326,1; Co I 324,4; Fe I 324,4 и Fe I 325,0; Mn I 324,0; марганца—Co I 276,4; Co I 279,1; никеля—Ni II 231,6; Co II 283,3; свинца—Cd 283,7; сурьмы—Cd I 232,9; Cu I 217,2; цинка—Co II 218,2; Cd II 214,4.

Химические помехи, обусловленные различием химической формы нахождения элемента в измеряемом и стандартном растворе и соответственно в рабочей зоне пламени (ячейке поглощения), в отдельных случаях не менее значимы. В данной методике таково влияние кремния (более 0,04 мг/мл) на абсорбцию марганца: образуется силицид марганца и т. п. (см. табл. 21). Определенное значение (при высоком солевом фоне) имеет учет таких физических помех, как вязкость, поверхностное натяжение растворов, не исключая, конечно, и повышенной склонности сильно минерализованных растворов к отложению солей в распылителях и т. п. При выполнении определений микрокомпонентов следует учитывать общие рекомендации, о которых говорилось при обсуждении методики III-C, и не пренебрегать контролем результатов по стандартным образцам.

*Специальные реактивы.* 1. Исходные стандартные растворы А, 2,5 н. по HCl, содержащие по 1000 мкг/мл элемента, готовят растворением 0,5—1 г металлов: Bi, Cu, Mn, Ni, Pb в азотной кислоте с последующим переводением в хлориды; Cd, Co, Zn—в соляной, кадмий с добавлением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Sb—в серной, доливая 2,5 н. раствором HCl.

2. Вспомогательные («рабочие») стандартные растворы Б, 2,5 н. по HCl, содержащие по 100 мкг/мл элемента, готовят разбавлением 50 мл исходных растворов А до 100 мл.

3. Вспомогательные стандартные растворы В, 2,5 н. по HCl, содержащие по 10 мкг/мл элемента, готовят разбавлением 10 мл растворов Б до 100 мл.

4. Вспомогательные стандартные растворы Г, 2,5 н. по HCl, содержащие по 1 мкг/мл элемента, готовят разбавлением раствора В до 100 мл.

5. Шкалы стандартных растворов с указанными ниже содержаниями элементов (в мкг/мл) готовят в мерных колбах вместимостью 100 мл, доливая следующие отмеренные объемы вспомогательных растворов до метки 2,5 н. раствором HCl.

Содержание	Объем, мл	Содержание	Объем, мл	Содержание	Объем, мл
0,025	2,5 (Г)	1,0	10 (В)	10	10 (Б)
0,050	5,0 (Г)	2,0	20 (В)	15	15 (Б)
0,20	20 (Г)	5,0	5,0 (Б)	20	20 (Б)
0,50	5,0 (В)	8,0	8,0 (Б)		

Все растворы с содержанием элементов 1 мкг/мл и менее готовят в день применения, растворы с содержанием 20 мкг/мл и менее (до 1 мкг/мл) устойчивы не более одного месяца. Растворы хранят в полиэтиленовых флаконах.

*Выполнение анализа* \*. Истертую до  $-200$  меш навеску силиката 0,1—1,0 г помещают в платиновую или стеклоглеродную чашку, приливают 10—20 мл 40 % — фтористоводородной кислоты, 7—10 мл 57 % — хлорной и 3—6 мл концентрированной азотной ( $d$  1,4), нагревают до выделения паров хлорной кислоты \*\*. По охлаждении чашку обмывают водой, снова нагревают до паров хлорной кислоты, еще раз добавляют воду и нагревают до полного удаления хлорной кислоты. К остатку приливают 20 мл HCl ( $d$  1,19), 20 мл воды и нагревают. Полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки водой и перемешивают.

В основном растворе измеряют величину атомного поглощения определяемых элементов в условиях, охарактеризованных в табл. 21; если содержание определяемого элемента выше оптимального, соответствующий раствор (не позже чем через 2 дня после получения основного раствора) разбавляют 2,5 н. раствором HCl.

Содержание элемента в растворе ( $\bar{X}$ , мкг/мл) обычно находят по методу «градуировочного графика», иногда — по методу добавок, пользуясь шкалой стандартных растворов.

Содержание элемента в пробе (С, %) вычисляют по формуле, приведенной в методике I-С.

\* Другие силикатсодержащие материалы рекомендуется разлагать: смесью соляной и азотной кислот — полиметаллические руды с высоким содержанием железа, мышьяка, свинца и т. п.; сплавлением со смесью пероксида и карбоната натрия — сурьмяные руды; сплавлением с пероксидом натрия — руды олова, молибдена, хрома и др.

\*\* При работе с хлорной кислотой соблюдают специальные правила [22]

МЕТОДИКА VI-C. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИЛИКАТНЫХ  
ГОРНЫХ ПОРОД И РУД ПРИ ВСКРЫТИИ СПЛАВЛЕНИЕМ  
С ТЕТРАБОРАТОМ И КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

Атомно-абсорбционное определение главных породообразующих компонентов в силикатных горных породах можно выполнить по методике, разработанной в ВИМСе М. А. Воронковой, В. Н. Пятовой, В. С. Воробьевым, Н. А. Степановой, Л. М. Костюковой, Т. А. Буткиной и В. С. Воскресенской [6, 25]. Методика позволяет при сравнительной небольшой затрате времени определять содержания 0,5—50 %  $\text{SiO}_2^*$ ; 0,1—20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,05—40 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,1—40 %  $\text{MgO}$ ; 0,1—30 %  $\text{CaO}$ ; 0,2—5 %  $\text{TiO}_2$ ; 0,05—1 %  $\text{MnO}$  при точности результатов, удовлетворяющей обычным требованиям силикатного анализа [32]; в ряде случаев, например по кремнию, указанные верхние пределы, лимитируемые допустимыми погрешностями [32], не трудно расширить, если в распоряжении аналитика имеется атомно-абсорбционный спектрофотометр достаточно высокого класса точности; обычно требуется уточнять опытом некоторые условия (режим горения пламени, его аналитическую зону и т. п.).

Методика основана на разложении пробы сплавлением со щелочным плавнем, распылении полученного раствора в пламени воздух—ацетилен или воздух—оксид азота (I) и определении содержаний компонентов методом атомно-абсорбционного анализа (по зависимости абсорбции от содержания элемента в стандартных растворах).

Величина атомной абсорбции в общем зависит от состава раствора и горючей смеси, аналитической зоны наблюдения абсорбции, типа распылителя и условий его работы и других факторов. Существенное влияние на процессы, происходящие в пламени, могут оказывать также радиальная диффузия атмосферного кислорода, неоднородность распределения аэрозоля пробы в пламени, эффекты поперечного перераспределения атомов элементов в присутствии избытка постороннего компонента [У. Славин].

Для устранения или уменьшения взаимных влияний элементов в данной методике используются: введение в растворы «освобождающего» агента (1 % лантана), введение в растворы вещества, подавляющего ионизацию (0,1—0,3 % натрия), выбор оптимальной аналитической зоны пламени для каждого элемента, где влияние минимально (зона определяется высотой над вершиной горелки), а при определении кремния, алюминия и титана — обязательное использование пламени ацетилен—оксид азота (I). Аналитические линии определяемых элементов, а также важнейшие условия измерения атомной абсорбции указаны (применительно к спектрофотометру фирмы «Перкин—Элмер», модель 503) в табл. 22.

\* Это исключает анализ гранитоидов.

Условия измерения атомной абсорбции главных породообразующих элементов в методике VI-C. Давление окислителя  $19,6 \cdot 10^4$  Па (30 psig), горючего —  $5,49 \cdot 10^4$  Па (8 psig)

Элемент, аналитическая линия, нм	Ширина щели, мм	Тип пламени	Высота зоны наблюдения, мм	Аналити- ческая чувствитель- ность, мкг/мл/1 %	Верхняя граница линейности графика, мкг/мл	Скорость потока, л/мин	
						Окислитель	Горючее
Si I 251,6	0,2	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> обогащенное	10	1,8	150	13,3	8,3—8,5
Ti I 364,3	0,2	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> обогащенное	5—10	1,9	200	13,3	8,3—8,5
Al I 309,3	0,7	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> обогащенное	5—10	1,0	50	13,3	8,3—8,5
Fe I 248,3	0,2	Воздух-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> стехиометриче- ское	5—10	0,1	5	19,5	4,7
Ca I 422,7	1,4	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> обедненное	5	0,05		13,3	7,4—7,6
		Воздух-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> стехиометриче- ское	10	0,08	7	19,5	4,7—5,2
Mg I 285,2	0,7	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> обедненное	5—10	0,02		13,3	7,4—7,6
		Воздух-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> стехиометриче- ское	10	0,007	0,5	19,5	4,7—5,2
Mn I 279,5	0,2	Воздух-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> стехиометриче- ское	5—10	0,055	3	19,5	4,7

Кремний, алюминий и титан удовлетворительно атомизируются только в высокотемпературном пламени оксид азота (I) — ацетилен в режиме «красная корона» (3000 °С), причем зависимость атомной абсорбции от состава горючей смеси имеет выраженный максимум. При определении средних и высоких содержаний этих элементов с целью повышения воспроизводимости измерения содержание ацетилена в смеси несколько уменьшают против указанного в табл. 22. Введение лантана и натрия в раствор практически полностью устраняет влияние обычных вариаций состава силикатных горных пород.

Кальций и магний атомизируются в пламени воздух—ацетилен (2300 °С) или лучше оксид азота (I) — ацетилен (3000 °С). При работе в пламени оксид азота (I) — ацетилен изменение режима горения влияет на абсорбцию кальция и практически не влияет на абсорбцию магния. Мешающее влияние алюминия и других элементов на определение кальция и магния проявляется в малой степени и полностью устраняется введением в раствор лантана. При работе в пламени воздух — ацетилен величина атомной абсорбции кальция и магния зависит от режима горения и выбранной аналитической зоны. На большей чем 10 мм высоте аналитической зоны воспроизводимость результатов ухудшается. В пламени воздух—ацетилен проявляется значительное влияние Al, Ti, Si и других элементов (химические помехи), объясняемые образованием трудно атомизируемых соединений.

Железо и марганец определяют в пламени ацетилен—воздух. Введение в раствор лантана и натрия устраняет влияние со стороны других элементов.

Методика опробована для анализа силикатов, а также карбонатных горных пород, бокситов, железных и марганцевых руд.

*Специальные реактивы.* 1. Щелочный плавень — смесь карбоната и тетрабората натрия (2:1). Обезвоженный при 300—400 °С тетраборат натрия тщательно растирают с безводным карбонатом натрия в агатовой ступке. На 300 г смеси добавляют 0,5—1,0 г нитрата калия. Смесь хранят в банке с притертой пробкой.

2. Хлорид лантана, 10 % и 2 %-ные растворы по лантану. Может быть приготовлен из оксида или нитрата лантана.

3. Фоновый раствор А для уравнивания солевого состава измеряемых и стандартных растворов, 15 г смеси карбоната и тетрабората натрия (2:1) помещают в стакан на 250 мл, приливают 70 мл воды, покрывают стеклом и постепенно вводят 40 мл соляной кислоты (1:1). Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, добавляют 120 мл соляной кислоты (1:1) и воды до метки, перемешивают. Полученный раствор 0,7 н. по соляной кислоте содержит в 1 мл 5,4 мг Na.

4. Фоновый раствор Б для приготовления шкалы стандартных растворов и дополнительного разбавления измеряемых растворов. 7,5 г смеси карбоната и тетрабората натрия (2:1) помещают в стакан вместимостью 250 мл, доливают 50 мл воды, прикрывают стеклом и постепенно приливают 20 мл соляной кислоты (1:1). Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, добавляют 110 мл соляной кислоты (1:1), 100 мл 10 %-ного раствора лантана, воды до метки и перемешивают. Полученный раствор 0,7 н. по соляной кислоте содержится в 1 мл 10 мг La и 2,7 мг Na.

5. Исходные стандартные растворы, содержащие по 1 мг/мл оксидов определяемых элементов, готовят следующим образом.

Раствор  $\text{SiO}_2$ . 0,5000 г диоксида кремния, прокаленного до постоянной массы при 1100 °С, сплавляют с 3 г смеси карбоната и тетрабората натрия (2:1) в платиновом тигле. Плав растворяют в воде. Для приготовления истинного раствора кремниевой кислоты в мерную колбу вместимостью 500 мл, приготовленную для раствора кремнекислоты, предварительно помещают 4,5 г смеси карбоната и тетрабората натрия (2:1), приливают 13 мл HCl (1:1) и 100 мл воды. Небольшими порциями при помешивании вводят раствор кремниевой кислоты, полученный после выщелачивания плава водой. Доливают небольшими порциями 1300 мл HCl (1:3) и доводят до метки водой. Переводят в объем 500 мл. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 0,5291 г алюминия металлического обрабатывают 30 мл HCl (1:1), сначала на холоду, затем при слабом нагревании, добавляют 90 мл HCl (1:1) и доводят водой в мерной колбе до 1000 мл.

Раствор  $\text{TiO}_2$ . 0,1000 г диоксида титана, прокаленного при 850 °С, сплавляют с 1,5 г смеси карбоната и тетрабората натрия (см. «Выполнение анализа»). Переводят в объем 100 мл.

Раствор  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 0,6984 г железа, металлического обрабатывают 40 мл HCl (1:1) сначала на холоду, затем при слабом нагревании, добавляют 80 мл HCl (1:1), переводят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводят до метки водой.

Раствор  $\text{MgO}$ . 1,000 г карбоната магния, прокаленного до оксида при 900 °С, смачивают водой и осторожно растворяют в 0,7 н. HCl. Нагревают до кипения. После охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводят до метки 0,7 н. HCl.

Раствор  $\text{CaO}$ . 1,7846 г карбоната кальция, высушенного при 105 °С, смачивают водой, осторожно растворяют в 0,7 н. HCl в мерной колбе вместимостью 1000 мл, доводят до метки 0,7 н. HCl.

Раствор  $\text{MnO}$ . 0,7744 г марганца металлического обрабатывают 30 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) при нагревании. Обрабатывают дважды HCl (1:1), упаривая раствор досуха. Остаток растворяют в 20 мл HCl (1:1), добавляют несколько капель  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Приливают 100 мл HCl (1:1), переводят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводят до метки водой.

6. Шкала стандартных растворов готовится из исходных стандартных растворов по табл. 23. Для приготовления раствора I в мерную колбу вместимостью 1 л вводят 200 мл исходного стандартного раствора кремния, 200 мл раствора алюминия, 50 мл раствора титана, 50 мл раствора железа, 10 мл раствора марганца, 20 мл раствора кальция, 20 мл раствора магния, затем добавляют 250 мл фонового раствора А, потом 100 мл 10 %-ного раствора лантана, доводят до метки водой и

Шкалы стандартных растворов для градуирования измерений

№ раствора	Степень разбавления исходного стандартного раствора	Введено исходного стандартного раствора, мл	Содержание оксида в растворе, мкг/мл						
			SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO
I	1,00	100	200	50	200	50	20	20	10
II	1,25	80	160	40	160	40	16	16	8,0
III	2,5	40	80	20	80	20	8,0	8,0	4,0
IV	5,0	20	40	10	40	10	4,0	4,0	2,0
V	12,5	8,0	16	4,0	16	4,0	1,6	1,6	0,8
VI	25	4,0	8,0	2,0	8,0	2,0	0,8	0,8	0,4
VII	50	2,0	4,0	1,0	4,0	1,0	0,4	0,4	0,2
VIII	100	1,0	2,0	0,5	2,0	0,5	0,2	0,2	0,1
IX	200	0,5	1,0	0,25	1,0	0,25	0,1	0,1	0,05

перемешивают. Полученный раствор 0,7 н. по соляной кислоте содержит в 1 мл, кроме указанных элементов, 10 мг La и 2,7 мг Na. Последующие растворы (II—IX) готовят разбавлением раствора I фоновым раствором Б. Раствор I устойчив в течение нескольких месяцев, растворы II—IV — в течение месяца, растворы V—IX не устойчивы, их готовят в день применения.

*Аппаратура и оборудование.* Атомно-абсорбционный спектрофотометр.

Баллоны с оксидом азота (I) и с ацетиленом, горелки с принадлежностями.

*Выполнение анализа.* Навеску 0,1000 г образца истертого до —200 меш и высушенного при 105—110 °С до постоянного веса перемешивают в платиновом тигле с 1,5 г щелочного плавня. Тигель закрывают крышкой и помещают на 10—20 мин в силитовую печь, нагретую до 900 °С. После охлаждения тигель вместе с крышкой переносят в полиэтиленовый стакан вместимостью 250 мл, добавляют в тигель 40 мл горячей воды и оставляют на ночь. Плав выщелачивают, перемешивая раствор полиэтиленовой палочкой или с помощью магнитной мешалки. После полного распада плав доливают 16 мл соляной кислоты (1:1)\*. Охлажденный прозрачный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и перемешивают. Полученный основной раствор пробы 0,7 н. по HCl содержит в 1 мл 5,4 мг Na\*\*.

По ходу анализа ведут контрольный опыт.

\* В случае выделения диоксида марганца вводят в раствор несколько капель пергидроля и перемешивают. Если осадок не растворился, то раствор переводят в стакан и подогревают.

\*\* Солевой фон пробы в данной методике (0,1 %) удовлетворяет условию У. Славина.

Для выполнения измерений абсорбции в мерную колбу (с притертой пробкой) вместимостью 25 мл отбирают 1, 2, 5 или 10 мл основного раствора, доливают до объема 12,5 мл фоновым раствором А; затем вводят 2,5 мл 10 %-ного раствора лантана и доводят до метки 0,7 н. соляной кислотой, перемешивают. В приготовленном растворе измеряют абсорбцию кремния, алюминия, титана, железа, кальция, магния и марганца. В случае необходимости приготовленный раствор дополнительно разбавляют 1 %-ным по лантану фоновым раствором Б, содержащим в 1 мл 2,7 мг натрия.

В тех случаях, когда в присутствии 1 % лантана проявляется остаточное взаимное влияние элементов, его устраняют одним из следующих способов: 1) дополнительным разбавлением раствора, если позволяет чувствительность; 2) нивелированием стандартных и измеряемых растворов по содержанию мешающих элементов; 3) измерением по методу добавок; 4) применением для градуирования измерений растворов стандартных образцов силикатов, близких по составу пробам и проведенных по всему ходу анализа (вместо стандартных растворов).

Чаще отмечается влияние алюминия на атомную абсорбцию кальция и магния. Если алюминия в пробе очень много, его отделяют, осаждая в виде гидроксида уротропином (см. в разделе 3.2). В этом случае алюминий, железо и титан определяют в растворе после растворения осадка гидроокисей, а кальций, магний и марганец — в фильтрате после отделения гидроокисей. В том и другом случае раствор предварительно готовят 0,7 н. по HCl.

Величину атомного поглощения резонансного излучения элементов измеряют в оптимальных условиях и только на линейном участке графика (см. табл. 22) в пламени воздух — ацетилен или оксид азота(I)—ацетилен. Если величина атомной абсорбции оказывается вне (выше) интервала линейного участка градуировочного графика, то измеренный раствор разбавляют фоновым раствором А, поворачивают горелку на 90° к оптической оси или используют прием дифференциального фотометрирования, применяя в качестве нулевого раствора какой-либо стандартный.

Скорость распыления раствора поддерживают между 4,5—5 мл/мин.

Содержание элемента в растворе измеряют одним из известных методов градуирования аналитического сигнала.

А. Метод градуировочного графика («трех эталонов») используют при определении менее ~5 % элемента в пробе, при этом через каждые 10—15 измерений проб дополнительно фотометрируют стандартный раствор с близкой пробам концентрацией. Все растворы фотометрируют дважды. Если условия анализа изменились (давление и расход газа, вид и цвет пламени и др.), то последнюю серию измерений бракуют и устраи-

няют причину нестабильности. Иногда при определении предельно низких содержаний и в случае высокого уровня флуктуаций целесообразно использовать графическую регистрацию сигнала на диаграммной бумаге.

Б. Метод «ограничивающих растворов» (интерполяции) применяют при определении более 5 % элемента в пробе. При измерении этим методом получают отсчеты для раствора пробы и двух стандартных растворов с большим и меньшим содержанием, чем в пробе. Чтобы исключить влияние условий фотометрирования, повторяют все три измерения в обратном порядке и берут среднее значение из двух отсчетов. При определении высоких содержаний элементов (особенно кремния, алюминия) число измерений обычно увеличивают до трех—пяти (см. подробнее в описании методики I-C).

В. Метод добавок применяют при анализе материалов неизвестного или необычного состава. Этот метод снижает ошибки, вызываемые различиями химического состава растворов; как правило, к пробе сначала добавляют количество элемента, приблизительно равное предполагаемому в ней, а затем — в 2—3 раза большее (всего делают 2—3 добавки). Содержание элемента в простейшем случае находят экстраполяцией графика зависимости  $A=f(C)$  в предположении нулевого содержания элемента в измеряемом растворе. Результаты рассчитывают, как описано в методике I-C.

#### МЕТОДИКА VII-C. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД И РУД ПРИ ВСКРЫТИИ СПЛАВЛЕНИЕМ С МЕТАБОРАТОМ ЛИТИЯ

Метаборат лития, как пламень, обеспечивающий однородный сплав, а затем и раствор пробы, имеет важное значение для многих физических методов анализа минерального вещества. При сплавлении силикатов с метаборатом лития получаются вязкие, почти не гигроскопичные и механически прочные стекла, удобные для непосредственного анализа рентгеновскими методами, но в обычных условиях трудно разлагаемые кислотами для последующего атомно-абсорбционного определения.

По данной методике, разработанной М. А. Воронковой, Т. А. Буткиной, В. Н. Пятовой, Н. А. Степановой и др., получаемый еще не остывший плав растворяют быстро без обычного кипячения, вызывающего нежелательную полимеризацию кремнекислоты в горячей 0,9 н. соляной кислоте при энергичном перемешивании (магнитная мешалка), строго придерживаясь рекомендованных ниже условий.

Методика предназначена для определения в силикатах оксидов Si, Al, Fe (общ.), Mg, Ca, Ti и Mn в условиях, рассмотренных при обсуждении методики VI-C, причем в основном растворе могут быть определены также оксиды Na и K (с использованием пламени ацетилен-воздух по линиям NaI

589,0 и KI 766,5 нм). Солевой фон пробы в данной методике невелик (0,05—0,1 %).

*Специальные реактивы.* 1. Метаборат лития  $\text{LiBO}_2$ . Препарат необходимой чистоты готовят, весьма тщательно смешивая 10 г карбоната лития (ос. ч. или х. ч.) с 17 г борной кислоты (ос. ч. или х. ч.), помещая смесь в платиновой чашке в холодную муфельную печь, постепенно (приблизительно  $100^\circ$  в 1 ч) нагреваемую до  $400^\circ\text{C}$ . Синтез должен идти медленно, во избежание потерь борной кислоты, разложение которой начинается при  $180\text{--}200^\circ\text{C}$ . Метаборат лития образуется по реакции



Остывший продукт растирают в агатовой ступке до  $-150\text{--}200$  меш, сохраняя в полиэтиленовом флаконе.

2. Шкала стандартных растворов готовится разбавлением исходных стандартных растворов с содержанием по 1 мг/мл оксидов определяемых элементов, как описано в методике VI-C (см. стр. 144 и табл. 23); для приготовления шкалы и разбавления измеряемых растворов пользуются раствором, содержащим 1 % лантана (в форме хлорида) и 0,5 % метабората лития в 0,9 н. соляной кислоте.

*Аппаратура и оборудование.* 1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр.

2. Баллоны с оксидом азота (I) и с ацетиленом, горелки с принадлежностями.

*Выполнение анализа.* Навеску 0,0500—0,1000 г пробы, тонко истертой до  $-200\text{--}300$  меш и высушенной при  $105\text{--}110^\circ\text{C}$ , помещают в платиновый, графитовый или стеклоуглеродный тигель марки СУ-2000 и перемешивают с 0,5 г метабората лития. Для сплавления в платиновом тигле богатые сульфидами и углеродом материалы предварительно обжигают, чтобы не испортить тигель, а для сплавления в тигле из стеклоуглерода пробу предварительно истирают с метаборатом лития в ступке. Тигель с шихтой для сплавления помещают на 2—5 мин в силитовую печь с температурой  $900\text{--}950^\circ\text{C}$ . Для быстрого разложения плава теплый тигель помещают в полиэтиленовый стакан, наливают в тигель горячую 0,9 н. соляную кислоту, опускают маленький магнитный стержень магнитной мешалки и перемешивают до полного растворения плава обычно 10—15 мин. При затрудненном растворении в тигель вливают несколько новых порций горячей 0,9 н.  $\text{HCl}$ , продолжая перемешивать. Прозрачный раствор по охлаждению переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки 0,9 н.  $\text{HCl}$ , перемешивают.

Полученный основной раствор  $\sim 0,8$  н. по  $\text{HCl}$  содержит 5 мг/мл  $\text{LiBO}_2$  (0,5 %). Для определения в измеряемый раствор вводят 1 % лантана и ведут определения, как описано в методике VI-C.

Сплавление силикатов с метаборатом лития использовано в атомно-абсорбционном анализе в ряде работ зарубежных авторов [82, 92] Дж. Ван-Лун и Ц. Парссис [92] разработали ниже приведенную методику, интересную тем, что она предназначена для определения главных породообразующих оксидов (Si, Al, Fe (общ.), Mg, Ca, Na, K, Ti, Mn) в горных породах широко варьирующего состава — от кислых до ультраосновных, и ее правильность изучена ими по большому числу стандартных образцов химического состава соответствующих горных пород. В ее основе — вскрытие пробы сплавлением с  $\text{LiBO}_2$  и разложение плава азотной кислотой, что не требует специального оборудования и не создает проблем с определением кремния. Основные условия определения элементов даны в табл. 24. При небольшом солевом фоне основного раствора пробы (0,08 %) влияние помех измерению абсорбции определяемых компонентов со стороны остальных компонентов обычных горных пород, как правило, несущественно; в отдельных случаях помехи учитываются или подавляются известными средствами, указанными в той же таблице (выравнивание солевого состава измеряемых и стандартных растворов по содержанию метабората лития, иногда по другим компонентам, а также введение в растворы «освобождающего агента» — 1 % La).

Дополнительное разбавление основного раствора используется в методике VIII-C главным образом для обеспечения измерений в оптимальном интервале содержаний породообразующих оксидов, с тем чтобы охватить приблизительно следующие характерные диапазоны их вариаций в горных породах:  $\text{SiO}_2$  37—75 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5—17 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1—13 %,  $\text{MgO}$  0,7—50 %,  $\text{CaO}$  0,2—14 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  2—5 %,  $\text{K}_2\text{O}$  0,5—6 %,  $\text{TiO}_2$  0,3—3 %,  $\text{MnO}$  0,03—0,4 %.

При испытании методики на 12 стандартных образцах горных пород — дуните DTS-I, перидотите PCC-I, базальте BCR-I, базальте BR, диабазе W-I, андезите AGV-I, тоналите T-I, гранодиорите GSP-I, гранитах G-2, GA, GH и сиените SY-I абсолютные отклонения результатов  $\bar{X}$  от паспортных значений  $C_0$  находились в следующих пределах (в %): по  $\text{SiO}_2$  0,0—0,2 % (максимально 0,5 % отн.),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,0—0,1 % (0,7),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,0—0,16 (5),  $\text{MgO}$  0,01—0,3 (0,8),  $\text{CaO}$  0,0—0,1 (1),  $\text{Na}_2\text{O}$  0,0—0,12 (4),  $\text{K}_2\text{O}$  0,01—0,15 (8),  $\text{TiO}_2$  0,0—0,11 (2),  $\text{MnO}$  0,0—0,05 (15).

*Специальные реактивы.* 1. Хлорид лантана, 10 %-ный раствор по лантану.

2. Метаборат лития для сплавления. Продажный реактив предварительно прокаливает при  $625^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, чтобы увеличить его плотность.

3. Раствор 2,24 %  $\text{LiBO}_2$  в разбавленной азотной кислоте

Условия измерения атомной абсорбции главных

Элемент, аналитическая линия, нм	Тип пламени	Ширина щели, мм	Расширение шкалы	Оптический интервал измерения оксида элемента, мкг/мл
Si I 251,6	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	1,0	1	300-600
Al I 309,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	0,3	1	38-72
Fe I 248,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	0,3	1	3-14
Mg I 285,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	3,0	1	0,5-3
Ca I 422,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	1,0	1	0,75-7
Na I 589,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	0,3	1-2	0,5-1,2
K I 766,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	3,0	5	0,5-1,5
Ti I 364,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	1,0	5	8-60
Mn I 279,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -воздух	1,0	5	0,2-3,5

\* Пользуются реактивным раствором 2,24 % LiBO<sub>2</sub>, чтобы получить ко-0,56 % LiBO<sub>2</sub> в измеряемом растворе не влияет на абсорбцию кремния и

ТАБЛИЦА 24

породообразующих компонентов по методике VIII-C

Отсутствие помех измерению со стороны главных оксидов горных пород, ≤ мкг/мл	Помехи измерению	Подавление помех	Обычное для горных пород разбавление основного раствора
0,03Ti; 0,1K, Na, Ca, Mg, Fe, Al; (LiBO <sub>2</sub> )	Нет	Не требуется	1
0,06Ti; 0,12K, Na, Ca, Mg, Fe, 0,3Si	LiBO <sub>2</sub>	Вводят LiBO <sub>2</sub> в стандартные растворы *	1-2
0,001P; 0,02Ti; 0,1Ca, Mg, Na, K; 0,25Al; 0,4Si; (LiBO <sub>2</sub> )	Нет	Не требуется	3,5-7,5
0,01Ti; 0,1Fe, K, Na, Ca	Si, Al, LiBO <sub>2</sub>	Вводят 1 % La в измеряемые и стандартные растворы и LiBO <sub>2</sub> — в стандартные *	10-15
0,1Fe, K, Na, Mg	Si, Al, Ti, LiBO <sub>2</sub>	То же, кроме того, при измерении поддерживают содержание LiBO <sub>2</sub> ниже 150 мкг/мл	2-15
0,001Ti; 0,01Fe, Al, Ca, Mg, K	LiBO <sub>2</sub>	Вводят LiBO <sub>2</sub> в стандартные растворы *	20-30
0,001Ti; 0,005K; 0,01Fe, Al, Ca, Mg	LiBO <sub>2</sub> более 5 мкг/мл, Na <sub>2</sub> O	В стандартные растворы вводят LiBO <sub>2</sub> * и при необходимости натрия соответственно содержанию в пробе	10-30
—	Комплекс помех	При измерении абсорбции титана содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> поддерживают в пределах 750-1000 мкг/мл, а кислотность 4 н. по соляной кислоте	Раствор концентрируют в 2-3 раза
0,005Ti; 0,03Si; 0,1Al, Ca, Mg, K, Na	LiBO <sub>2</sub>	Вводят LiBO <sub>2</sub> в стандартные растворы *	1

нечную концентрацию 0,56 % LiBO<sub>2</sub> в азотной кислоте (1:24). Содержание железа.

(1:24) для введения в стандартные растворы и для разбавления измеряемого раствора.

4. Исходные стандартные растворы определяемых компонентов, ориентировочно содержащие (в расчете на элементы) Si — 750 мкг/мл, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K — 1000 мкг/мл, Ti — 500 мкг/мл, готовят описанным ниже способом.

Раствор Si. Навеску диоксида кремния 0,4 г сплавляют с 2,8 г  $\text{LiBO}_2$  и 0,2 г CaO в графитовом тигле при  $925^\circ\text{C}$ , 15 мин. Поворачивая тигель, выливают плав в пластмассовый стакан вместимостью 250 мл, содержащий 150 мл  $\text{HNO}_3$  (1:24), перемешивают до растворения и переводят в объем 250 мл азотной кислотой (1:24).

Раствор Al. 1,0 г алюминия металлического растворяют в малом количестве  $\text{HNO}_3$  (1:1), облегчая растворение каплей ртути. В раствор пропускают сероводород (1 ч), фильтруют, кипятят фильтрат до удаления сероводорода и переводят в объем 1 л, подгоняя кислотность по  $\text{HNO}_3$  до 1:24.

Раствор Fe. 1,0 г железа металлического растворяют в смеси 18 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  с 50 мл воды, разбавляют в колбе вместимостью 1 л до кислотности по  $\text{HNO}_3$  (1:24).

Раствор Mg(Ca). 1,0 г магния металлического (2,5 карбоната кальция) растворяют в малом количестве  $\text{HNO}_3$  (1:4), разбавляют до объема 1 л. Раствор должен содержать  $\text{HNO}_3$  (1:24).

Раствор Na. 2,5 г хлорида натрия растворяют в 1 л воды.

Раствор K. 1,9 г хлорида калия растворяют в 1 л воды.

Раствор Ti. 0,5 г титана металлического растворяют в 50 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), нагревая, выпаривают избыток кислоты до почти сухого остатка, азотной кислотой (1:24) переводят содержимое в стакан (1 л), нагревают на горячей плитке при перемешивании до растворения. Переводят в мерную колбу вместимостью 1 л азотной кислотой (1:24) и устанавливают содержание титана гравиметрическим методом. Раствор имеет  $\text{pH} < 1,0$  и стабилен несколько месяцев. Попытки готовить более концентрированные растворы ведут к появлению нерастворимого осадка.

Раствор Mn. 1,4 г тримарганецтетраоксида ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) растворяют в малом количестве  $\text{HCl}$  (плотностью 1,4) и разбавляют водой до 1 л.

5. Шкалы стандартных растворов для определения всех элементов, кроме титана, готовятся из соответствующих исходных растворов так, чтобы они перекрывали оптимальные интервалы измерения, указанные в табл. 24, и содержали 0,56 %  $\text{LiBO}_2$  при кислотности, соответствующей разбавленной азотной кислоте (1:24), в стандартные растворы магния и кальция всегда вводится также лантан (1 % La), а в растворы алюминия только в тех случаях, когда в измеряемом растворе содержится более 100 мкг/мл кальция, магния или железа (т. е. при содержании в горной породе более 12 % их оксидов). Шкала стандартных растворов титана (8—60 мкг/мл  $\text{TiO}_2$ ) готовится разбавлением исходного раствора 4 н. соляной кислотой. Дробность шкал не указывается, но можно рекомендовать пользоваться данными методики I-C.

*Аппаратура и оборудование.* 1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр (использовался прибор фирмы «Перкин — Элмер», модель 303).

2. Баллоны с оксидом азота (I) и ацетиленом, соответствующие горелки и другие принадлежности.

*Выполнение анализа.* В фарфоровом тигле смешивают навеску 0,2000 г порошковой пробы с 1,4 г метабората лития и переносят смесь в графитовый тигель, предварительно прокаленный в течение 30 мин при 950 °С, а затем охлажденный (можно использовать тигель из стеклоуглерода). Сплавляют при 950 °С в муфеле точно 15 мин и выливают плав в пластмассовый стакан с ровным дном, в который предварительно налито 100,0 мл азотной кислоты (1:24), перемешивают тefлоновой палочкой, достигая дна\*. Основной раствор пробы переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки азотной кислотой (1:24).

Определение кремния и алюминия ведут непосредственно из основного раствора, но при содержании в нем более 100 мкг/мл Са, Mg, или Fe в раствор вводят 1 % La. Для определения кальция раствор предварительно разбавляют HNO<sub>3</sub> (1:24) до конечной концентрации SiO<sub>2</sub> не более 150 мкг/мл, а LiBO<sub>2</sub> и La, соответственно равной 0,56 и 1 %. Аналогично поступают для определения магния, но содержание SiO<sub>2</sub> при этом не учитывают. Определение натрия обычно выполняют, разбавив 10 мл основного раствора до 250 мл водой, а затем из того же раствора определяют калий (с двукратным расширением шкалы).

Для определения титана выпаривают досуха на водяной бане 100 мл — аликвоту основного раствора (берут две по 50 мл) в стакане вместимостью 100 мл, добавляют к остатку количество исходного стандартного раствора алюминия, соответствующее конечной концентрации в пределах 750—1000 мкг/мл, вводят 10 мл 4 н. HCl и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 10 мл 4 н. HCl, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводят до метки 4 н. HCl и хорошо перемешивают, допуская осаждение геля кремниевой кислоты. Фильтруют через ватман (N 42) и вдувают фильтрат в пламя при 5-, иногда 10-кратном расширении шкалы.

Марганец определяют из основного раствора. Найденные по стандартным растворам содержания определяемых компонентов в измеряемых растворах ( $\bar{X}$ ) пересчитывают, как обычно, на процентные содержания компонентов в пробе (см. подробнее в методике I—С).

### 3.3.2. АНАЛИЗ СИЛИКАТОВ ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ

Применение эмиссионного метода к анализу силикатов имеет богатую историю. По крайней мере две не тривиальные причины — влияние химического состава и влияние минерально-фазового состава на интенсивность аналитического сигнала и

---

\* При сплавлении следует позаботиться, чтобы рекомендованная температура не была превышена из-за возможной потери щелочей [88].

необходимость их подавления — обусловили необычайное разнообразие методических приемов и технических средств во множестве методик количественного анализа силикатов, уже давно не поддающихся никакой разумной классификации.

Характер и объем данного руководства позволяет рассмотреть только отдельные методики, отобранные с учетом: а) их практического значения в настоящее время; б) достигнутых преимуществ — по точности, воспроизводимости, исключенности помех, охвату ими характерных объектов анализа и соответствию интервалов определения компонентов их реальной встречаемости в характерных объектах; в) экономического фактора — возможности многоэлементного анализа объекта, а также обеспеченности методик необходимым оборудованием. При этом свою основную задачу авторы видят не в том, чтобы рекомендовать или не рекомендовать какую-либо методику (для эмиссионного метода это непосильная задача), а показать на приведенных примерах возможности эмиссионного метода в целом, применительно к общему (полному) анализу силикатов.

Анализ любого силиката начинается с определения кремния, но завершается на разных уровнях содержания компонентов,

Условия определения главных компонен

№ навески	Элемент, аналитическая линия, нм		Интервал определения оксида в пробе, %	Состав атомизируемой смеси *
	Определяемый элемент	Элемент сравнения		
I	Si I 251,61	Be I 249,47	6—100	Проба + BeCO <sub>3</sub> + NaCl + C = 1:1:3:6
II	Al I 308,22	Sr I 293,18	0,05—5	Проба + SrCO <sub>3</sub> + C = 1:1:6 или для разбавления, Проба + кварц + SrCO <sub>3</sub> + C = 1:2:3:6
	Al I 265,25	Sr I 293,18	0,5—40	
	Fe I 292,90	Sr I 293,18	0,2—12	
	Mg I 277,98	Sr I 293,18	0,2—30	
	Ca I 430,25	Sr I 436,17	0,1—35	
	Ca I 317,93	Sr I 293,18	0,1—50	
	(Na) I 330,23	Sr I 330,17	0,1—16	
	Ti II 308,80	Sr I 293,18	0,1—10	
	Mn I 280,11	Sr I 293,18	0,002—0,3	
	Mn II 293,31	Sr I 293,18	0,1—5	
III	(Ca) I 430,25	Sr I 436,17	0,1—35	Проба + SrCO <sub>3</sub> + C = 1:1:6
	(Ca) II 317,93	Sr I 293,18	0,1—50	
	Na I 330,23	Sr I 330,17	0,1—16	
	K I 404,41	Sr I 403,04	1—12	

\* Пробу горной породы до смешивания в указанных пропорциях компонентов на определение Al, Fe, Mg, Mn не наблюдалось; при определении кальция необходимо применять одинаковое разбавление для проб и стандартов

причем нижняя граница содержаний, для химических методов проходящая на уровне 10<sup>-1</sup>—10<sup>-2</sup> %, для эмиссионного метода спектрального анализа отодвигается к содержаниям 10<sup>-3</sup>—10<sup>-4</sup> %. Рассмотрим сначала методики спектрографического эмиссионного анализа силикатов, а затем спектрометрического, акцентируя внимание на примерах, иллюстрирующих различные методические приемы многоэлементного анализа силикатов.

Среди методик непосредственного спектрального анализа силикатов на содержание главных компонентов следует выделить простые дуговые спектрографические методики, развитие которых было начато еще в 1947 г. А. Квалхеймом [74], а затем продолжено в работах многих исследователей [15, 39] и др.

Методика эмиссионного спектрографического определения главных компонентов силикатных горных пород и минералов [74], обеспечивала относительные погрешности не более 10 % в широком диапазоне содержаний, благодаря удачно выбранным буферным смесям, нивелирующим вариации состава проб (табл. 25). По этой методике три навески измельченной в порошок пробы (I, II, III) смешивают с различными буферными веществами в пропорциях, указанных в табл. 25, набирают ими

тов силикатов по методике А. Квалхейма

ТАБЛИЦА 25

Размеры нижнего электрода, мм	Полярность пробы	Зона дуги	Сила тока, А	Экспозиция, с
Внешний диаметр 3,0; глубина кратера 4,0; диаметр 1,5	Катод	2/3 от катода	7	90, предварительный обжиг 10 с
Те же, или для разбавления, внешний диаметр 3,5; глубина кратера 6,0; диаметр 2,0	Анод	2/3 от середины	7	50, предварительный обжиг 10 с
Те же	Катод	2/3 от катода	6	120, без обжига

валось разбавлять кварцем; при разбавлении от 1:1 до 1:30 влияние высоких содержаний калия рекомендуемое разбавление 1:4, при определении (влияет кремний).

нижние угольные электроды и испаряют в электрической дуге при условиях, указанных там же. Для получения спектрограмм используют кварцевый и стеклянный спектрографы средней дисперсии, в современных условиях удобен спектрограф со скрещенной оптикой СТЭ-1 (ЛОМО). По зависимости логарифма отношения интенсивностей линий аналитической пары (пользуются марками почернения) от логарифма содержания компонентов в градуировочных образцах

$$\left[ \lg \frac{I_{\text{анал}}}{I_{\text{срavn}}}; \lg C \right]$$

методом «трех эталонов» находят содержание компонента в атомизируемой смеси, которое затем пересчитывают на пробу с учетом обычно применяемого предварительного (до смешивания с буферным веществом) разбавления пробы чистым кварцем. Для градуирования использовались надежно проанализированные естественные образцы (следует применять стандартные образцы).

Методика представляет большой методический интерес. Сравнение с ней других методик показывает, какими средствами (и с какой трудностью!) обеспечивалось в дальнейшем повышение точности определения кремния, алюминия и других компонентов в прямом спектрографическом анализе силикатов от уровня  $\sim 10\%$  до  $3-5\%$  относительных.

У. Денмен, Л. Аренс и Х. Фэрберн улучшили методику А. Квалхейма, введя литий в качестве элемента сравнения для содержания калия и натрия выше  $3\%$ , а палладий для кремния, лишь несколько снизив ее погрешности.

Р. Лейнингер и Р. Тейлор ввели в методику также на основе  $\text{SrCO}_3 + \text{C}$  метод «взаимного стандарта» У. Деннена и У. Фаулера [65] для более точного определения Si и Al и пытались расширить перечень определяемых элементов, но при сравнительно удовлетворительной воспроизводимости не смогли обеспечить приемлемую правильность результатов по микрокомпонентам.

Дж. Хоули и Г. Мак-Дональд развили методику с обдувом дуги по Б. Стэллвуду для определения в горных породах (кроме ультраосновных с высоким содержанием воды и углекислоты) Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, Mn с точностью  $\sim 5\%$  для их наиболее высоких содержаний, но отказались от спектрографического определения кремнезема.

В. Раштон и Г. Никольс, применяя буферные смеси  $\text{SrCO}_3 + \text{C}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{C}$ , улучшили воспроизводимость определения оксидов Al, Fe, Mg, Ca, Ti, Mn (в среднем из двух навесок) до  $\sigma_{rb} \sim 3-3,5\%$ , но также не смогли сделать этого для  $\text{SiO}_2$ .

Неоднократные попытки усовершенствовать исходную методику А. Квалхейма [74] для более точного определения глав-

ных компонентов силикатов, включая кремний, предпринимались и в Советском Союзе [15, 35, 39].

Методика эмиссионного спектрографического определения семи главных компонентов горных пород, предложенная в СНИИГГ и МС Е. Л. Берман [15], пользовалась сравнительно большой популярностью. По этой методике 10 мг пробы смешивают со 100 мг буферной смеси ( $C + SrCO_3 + CuO = 10:1:0,5$ ), истирают со спиртом 5—10 мин и набивают каналы двух-трех (нижних) тонкостенных угольных электродов\* для получения в дуге переменного тока (6,5 А; промежуток 4 мм; экспозиция 2 мин), двух-трех спектров с помощью кварцевого спектрографа средней дисперсии с трехлинзовой осветительной системой (ширина щели 15 мкм); применяют градуирование по естественным (стандартным) образцам горных пород, используя обычную зависимость  $[\Delta S; \lg C]$ , при следующих парах аналитических линий (в нм):

Si	I	253,24	—	Cu	I	261,84	(27—72 % $SiO_2$ )**
Al	II	265,25	—	Cu	I	261,84	(3—26 % $Al_2O_3$ )
Fe	I	280,45	—	Cu	I	261,84	(4—35 % $Fe_2O_3$ )
Mg		277,98	—	Cu	I	261,84	(0,5—5 % $MgO$ )
Ca	I	315,89	—	Sr	I	293,18	(0,8—12 % $CaO$ )
Ti	II	307,30	—	Cu	I	261,84	(0,1—2,5 % $TiO_2$ )
Mn		280,11	—	Sr	I	293,18	(0,08—1,1 % $MnO$ )

Воспроизводимость  $\sigma_{r\theta}$  и правильность  $\sigma_{r0}$  среднего результата из трех определений находилась на уровне  $\sim 5\%$ , что позволяет использовать данную методику, как и все предыдущие, только при геохимических работах, не требующих особой точности.

Аналогичная методика была рекомендована Е. Ю. Пантелесовой и А. К. Русановым [35, 39] для определения семи минералообразующих оксидов в силикатных минералах (пироксенах, амфиболах, слюдах, гранатах, турмалине и др.), а также для определения тех же оксидов в магматических горных породах.

Лучшие по воспроизводимости результаты непосредственного эмиссионного спектрографического анализа силикатов на содержание главных компонентов в настоящее время могут быть получены по методике IX-C того же типа, приведенной ниже.

В качестве примера спектрографического определения главных компонентов силикатов с использованием вскрытия материала сплавлением можно привести следующую методику.

\* Обточенная цилиндрическая часть электрода имеет длину 5 мм, наружный диаметр 3 мм, внутренний 2 мм; глубина канала 4 мм; верхний противозлектрод заточен на конус.

\*\* Интервалы, перекрываемые градуировочными образцами. Верхняя граница содержаний по магнию исключает применение методики для анализа ультраосновных и основных горных пород.

Методика эмиссионного спектрографического определения семи главных компонентов силикатных горных пород и силикатного сырья при вскрытии сплавлением [66] основана на использовании эффекта фракционированного испарения определяемых компонентов по их летучести. По этой методике 0,5 г тонкодисперсной пробы сплавляют в платиновом тигле вместимостью 30 мл в пламени горелки Бунзена (960 °С ~ 10 мин) со смесью из 1,5 г Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,0 г В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1,0 г РbСО<sub>3</sub>, жидкий плав выливают на лист платиновой жести, измельчают и смешивают (в агатовой ступке) 0,4 г плава с 0,2 г порошка металлического никеля, содержащего кобальт. Смесью наполняют 2 угольных электрода\* и испаряют в дуге переменного тока (13 А, промежуток 1,5 мм), не поправляя промежуток по мере сгорания и не регулируя ток до полного испарения. Спектр получают на кварцевом спектрографе средней дисперсии с однолинзовым конденсором (щель 15 мкм) через специальную диафрагму так, чтобы экспонировать испускание спектральных линий для определения компонентов пробы в течение указанных в табл. 26

ТАБЛИЦА 26

Аналитические линии и условия определения компонентов силикатов [66]

Аналитическая линия, нм	Линия сравнения, нм	Интервал определения оксида, %	Экспонируемый отрезок времени, с	
Si I 253,24	Ni I 253,21	45—75	0—60	
Al I 237,84	Ni I 237,97	4—15		
Al I 266,04	Co I 295,77	15—40		
Fe I 295,39	Co I 295,77	0,1—5		
Mg I 277,98	Pb I 282,32	0,2—10		
Mg I 333,22	Pb I 324,01	10—40		
Ca II 317,93	Фон	0,2—20		
Na I 330,23	Фон	0,1—15		0—6
Ti II 316,85	Ni I 317,07	0,5—5		8—90

отрезков времени.

Используя указанные в таблице аналитические линии, переходят от почернений к их интенсивностям и по зависимости  $\lg \frac{I_{\text{анал}}}{I_{\text{сравн}}}$  от  $\lg C$  определяют содержание методом «трех эталонов». Методика опробована на широком круге объектов (для градуирования следует применять стандартные образцы их состава) и показала воспроизводимость (по двум измерениям) на уровне 3 % относительных — для содержания оксидов более 20 % и около 5 % — для содержания менее 20 %.

\* Диаметр электродов 3,5 мм, нижний имеет мелкий канал диаметром 2,9 мм, глубиной 1,0 мм, верхний заточен на конус под 80°.

МЕТОДИКА IX-C. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ  
СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ ПРЯМЫМ ЭМИССИОННЫМ  
СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методика, представляющая развитие ранее предложенной А. Квалхеймом [74], с учетом вариантов, использовавшихся в некоторых лабораториях геологических организаций СССР [15, 35, 39], разработана в ЦНИГРИ О. Б. Фальковой, Л. Е. Беренштейн и М. М. Елмановой. Среди методик прямого спектрографического анализа силикатов она характеризуется наибольшей точностью и может быть использована в работах геохимического (не петрохимического) характера, при которых возможны вдвое пониженные требования к точности анализа (IV категория) [32]. Указанным требованиям формально удовлетворяют следующие интервалы определения:  $\text{SiO}_2$  8—50 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,5—30 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (общ.) 0,3—10 %,  $\text{MgO}$  0,4—20 %,  $\text{CaO}$  0,3—20 %,  $\text{TiO}_2$  0,1—10 %,  $\text{MnO}$  0,05—1 %. Ясно, однако, что верхняя граница интервала по кремнию препятствует применению методики для анализа всех типов кислых пород, по магнию — всех ультраосновных, по железу — многих основных, ультраосновных пород, иначе говоря, данную методику вообще нельзя использовать для анализа природных силикатов. Поэтому следует исходить из конкретно решаемых задач и руководствоваться фактической точностью методики и ее возможностями (табл. 27).

ТАБЛИЦА 27

Аналитические линии и пределы определения оксидов главных  
породообразующих компонентов в методике IX-C

Аналитическая линия, нм	Линия сравнения, нм	Интервал определения оксида, %	Воспроизводительность, %
Si I 243,52 I 298,76	Cu I 244,16 301,08	} 8—100	2
Al I 257,54 I 265,25	Cu I 301,08 301,08	1—4 4—25	} 5—6
Fe I 271,90 I 302,40	Cu I 301,08 301,08	0,3—4 1—10	} 6
Mg I 277,98 I 278,14	Cu I 301,08 301,08	} 0,4—10	3
Ca II 315,89 I 300,69	Sr I 293,18 293,18	0,3—2 1—20	} 4—5
Ti I 219,61	Cu I 301,08	0,1—3	7
Mn I 280,11	Cu I 301,08	0,05—0,2	9

В основу методики IX-C положено разбавление пробы буферной смесью из графита, карбоната стронция и оксида меди(II), испарение смеси из канала электрода с возбуждением спектра дугой переменного тока и измерение содержаний ком-

понентов спектрографическим методом «трех эталонов» с использованием для градуирования стандартных образцов горных пород или иммитирующих их состав смесей реактивов. По-видимому, определению содержаний мешает только присутствие воды, поэтому предусматривается специальное высушивание материала.

*Специальные реактивы.* 1. Буферная смесь из 65 % графитового (угольного) порошка, 32,5 % карбоната стронция и 2,5 % оксида меди(II) спектральной чистоты (все компоненты просеивают через сито 0,074 мм).

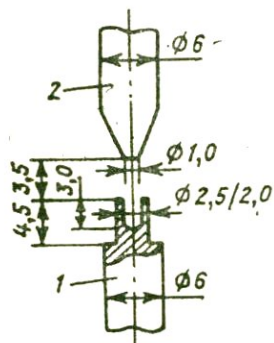


РИС. 6. Графитовые электроды для спектрографического анализа силикатов:

1 — электрод с каналом для пробы; 2 — противозлектрод

2. Градуировочные образцы — набор стандартных образцов горных пород, перекрывающий интервал определения компонента не менее чем по 4 точкам, кремния — по 6. Допускается применение иммитирующих смесей реактивов — кварца; оксидов алюминия, железа, магния (прокаливают при 900 °С), кальция, титана, безводных карбонатов натрия и калия и диоксида марганца, высушенных при 110—120 °С в течение 1,5—2 ч.

3. Спирт этиловый (~5 мл на пробу) для истирания и смешивания проб с буферной смесью.

*Аппаратура и оборудование.* 1. Дифракционный спектрограф со стандартной трехлинзовой осветительной системой (ДФС-8 и др.) и трехступенчатым кварцевым ослабителем.

2. Генератор активизированной дуги переменного тока с дуговым штативом.

3. Механический смеситель порошков.

*Выполнение анализа.* Берут навеску пробы 0,050 г, измельченной до —200 меш и высушенной при 110—120 °С в течение 1,5—2 ч, смешивают вручную (2—3 мин), а затем в механическом смесителе (~1 ч) с навеской 1,000 г буферной смеси (1:20 по массе) и плотно набивают смесью три электрода, чтобы получить три спектра. Перед фотографированием спектра электроды со смесью сушат 2 ч при 110—120 °С. Устанавливают электрод с пробой и верхний противозлектрод по оптической оси спектрографа (рис. 6), зажигают дугу при сведенных электродах и через 5 с разводят их на 3,5 мм и сжигают пробу при силе тока 10 А. Для более точного определения кремния участок спектра 240—310 нм фотографируют на фотопластинку в условиях, обеспечивающих плотность почернения линии сравнения  $\text{Cu I } 244,16 \text{ нм}$  в пределах 0,7—1,0 (подби-

рают условия проявления и тип фотопластинок при ширине щели спектрографа  $\sim 20$  мкм и высоте промежуточной диафрагмы осветительной системы 3,2 мм). Спектры градуировочных образцов получают аналогично спектру пробы. При анализе большой партии проб на каждую из 2—3 фотопластинку фотографируют, по крайней мере, по одному спектру пробы каждого градуировочного образца. После проявления фотопластинок в жестко фиксированных условиях фотометрируют аналитические пары линий, указанные в табл. 27, используя из трех ступенек спектра те, плотности почернения которых находятся на линейном участке характеристической кривой применяемых фотопластинок. Содержания компонентов в пробе определяют по зависимости усредненных по трем спектрам разностей почернения аналитических пар линий от логарифма процентного содержания компонента в градуировочных образцах  $[\overline{\Delta S}; \lg C]$ . Для определения оксидов кремния и магния пользуются, кроме того, усредненными значениями разностей почернений  $(\overline{\Delta S})$  обеих аналитических пар, приведенных в табл. 27. Если пробу предварительно прокаливают при температуре, отличающейся от 110—120 °С, окончательное содержание компонента  $C$  вычисляют по формуле

$$C = C' \frac{m_1}{m_2},$$

где  $C'$  — содержание оксида, найденное по градуировочному графику;  $m_1$  и  $m_2$  — массы пробы до и после прокаливания. Прокаливание — 900 °С, 2—3 ч — применяют при содержании в пробе более 2—3 % кристаллизационной воды ( $H_2O^+$ ), чаще всего это приходится делать при анализе многих ультраосновных магматических и некоторых жильных горных пород, бокситов и других глинистых материалов, а также таких минералов, как серпентин, флогопит и другие слюды, хлорит, роговая обманка, эпидот.

В инструкции НСАМ № 125-С рекомендовалось точность и правильность анализа силикатов, определенных данной методикой, контролировать по сумме найденных содержаний семи определяемых оксидов, оксидов натрия и калия, определенных по методу фотометрии пламени, и потери при прокаливании, повторяя анализ, если сумма выходит за границы интервала  $100 \pm 2$  %. Для этого необходимо установить содержание FeO(II) для отдельного учета в сумме как FeO(II), так и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(III).

Принципиально другой методический подход к анализу силикатов на содержание главных компонентов с применением метода «взаимного стандарта» [65] был намечен в ИГЕМ АН СССР Т. С. Решетиной [38] и использован в работах других исследователей [18]. Этот подход особенно целесообразен для полного анализа минералов, если требуется по ре-

зультатам анализа перейти к формуле исследуемого минерала.

Методика эмиссионного спектрографического определения главных компонентов силикатных горных пород (кроме ультраосновных) при полном анализе методом «взаимного стандарта» по Т. С. Решетиной [79] заключалась в том, что пробу (3 навески) и стандартные образцы измельчают до —180 меш, смешивают с угольным порошком (1:2) и испаряют в дуге постоянного тока из канала угольного электрода (нижний электрод — анод, сила тока 10 А), фотографируя спектр кварцевым спектрографом средней дисперсии. Для одновременного спектрографического определения главных компонентов используют следующие аналитические линии, в им (в скобках — интервалы определения и воспроизводимость  $\sigma_{r\sigma}$ ): Si I 256,86 и Si I 257,71 (40—80 % SiO<sub>2</sub>;  $\sigma_{r\sigma} = 2,2\%$ ), Fe I 291,22 (0,5—15 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (общ.); 5,0 %), Mg I 277,98 и Mg I 294,21 (0,01—10 % MgO; 7,8 %), Ca II 317,93 (0,05—12 % CaO; 6,2 %), Ti I 295,61 (0,01—5 % TiO<sub>2</sub>; 6,6 %) и Mn I 280,11 и Mn II 294,92 (0,01—0,15 % MnO; 6,6 %). В качестве общего «взаимного стандарта» использовался алюминий: Al I 306,43 и Al I 265,25 нм, который также определялся в интервале 10—19 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\sigma_{r\sigma} = 3,1\%$ , причем градуировочные графики строились в форме зависимости логарифма отношения интенсивности линии каждого определяемого компонента к интенсивности линии алюминия от логарифма отношения содержания соответствующего оксида элемента к содержанию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в стандартных образцах). По измеренным значениям логарифмов отношения интенсивностей в спектре пробы находят, пользуясь градуировочными графиками, отношения содержаний пар оксидов: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. д., вычисляют искомое содержание сначала «взаимного стандарта»

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{100 - (\% \text{Na}_2\text{O} + \% \text{K}_2\text{O} + \% \text{H}_2\text{O} + \% \text{CO}_2 + \dots)}{1 + \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \dots},$$

где в числителе указаны содержания компонентов, предварительно определяемые методом фотометрии пламени и химическими (см. раздел 3,5), а в знаменателе отношения содержаний оксидов, определяемых спектральным анализом и находимые по графику, затем вычисляют содержания последних, умножая отношения содержаний (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. д.) на найденное содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Аналогичные методики развиты В. А. Галибиным [18] для спектрографического определения формульных компонентов многих силикатных минералов — плагиоклаза, пироксенов, гранатов, слюд, а также рудных минералов из навесок массой до 10 мг, Г. Л. Васильевой и В. Г. Хитровым для локально-лазерного спектрографического формульного анализа индивидуальных зерен гранатов. В. А. Губанов предложил методику

расчета концентраций оксидов железа (II и III) при спектральном анализе зерен граната с погрешностью  $\sim 5\%$ . В подобных методиках эмиссионный спектрографический метод вполне конкурентноспособен и по точности не уступает микрохимическому или локальному рентгеноспектральному.

Эмиссионное спектрографическое определение в силикатах содержаний микрокомпонентов  $\sim 10^{-4}$ — $10^{-1}\%$  обычно не представляет проблемы. В большинстве случаев, по крайней мере для геохимических исследований, бывает вполне достаточно обратиться к полуколичественному спектральному анализу, включая особенно развитый в Советском Союзе так называемый приближенно-количественный метод [32]. Как правило, специальные количественные методики способны обеспечивать лучшую воспроизводимость результатов, но не точность (правильность), что следует объяснить, во-первых, не полностью исключаемым влиянием минерально-химического состава проб и, во-вторых, значительными погрешностями градуирования (применение синтетических смесей, недостаточная надежность и взаимосогласованность стандартных образцов при малых содержаниях элементов).

Не претендуя на полноту обзора, укажем на ограниченное количество методик дугового спектрографического многоэлементного определения примесей в силикатах из числа представляющих интерес в методическом отношении: а) методики с использованием способа вдвухания просыпки порошков, б) методики с использованием испарения материала из канала электрода, в том числе для определения групп летучих элементов, в) комбинированные химико-спектрографические, характеризующиеся нижними пределами определения редких элементов  $\sim 10^{-5}$ — $10^{-6}\%$ .

Широкое применение трудоемких комбинированных химико-спектральных методик в анализе силикатов на содержания элементов-примесей оправдано только тогда, когда речь идет о необходимости концентрирования редких и рассеянных элементов, т. е. при уровнях, меньших  $10^{-4}\%$ , и при особо сложном составе проб. Для определения большинства обычных микрокомпонентов, часто встречаемых в силикатах, необходимости применять концентрирование нет и следует обходиться более простыми методиками. Для этого особенно перспективен спектрохимический эмиссионный метод [48], в котором назначение химической обработки проб сводится исключительно к их преобразованию в единообразную форму (коэффициент концентрирования равен или меньше 1). Нижние пределы обнаружения приведены в табл. 28 для следующих условий работы: количество пробы не более критического 10—20 мг для исключения взаимных помех переводят в раствор в тигле из стеклотуголера без отделения каких-либо компонентов, вводят 50—100 мг порошкового графитового коллектора, выделяют

Нижние пределы обнаружения элементов — примесей силикатов  
спектрохимическим методом (20 мг пробы)

Элемент	Линия, нм	Нижний предел обнаружения в пробе, г/т	Элемент	Линия, нм	Нижний предел обнаружения в пробе, г/т
Ag	I 328,07	0,1	Ni	I 305,08	1,5
Ba	I 307,16	25	Pb	I 283,31	1,2
Be	II 313,04	0,1	Sc	II 335,37	0,8
Co	I 345,35	1,5	Sn	I 317,50	0,5
Cr	I 301,48	1,0	Sr	II 348,45	12
Cu	I 324,75	1,0	Ti	II 337,28	1,2
Ga	I 294,36	1,8	V	II 292,40	2,5
La	II 324,51	10	Y	II 321,67	2,5
Li	I 323,26	5	Yb	II 328,94	0,3
Mn	II 293,31	15	Zn	I 328,23	12
Mo	I 317,03	1,2	Zr	II 343,82	3
Nb	II 295,09	1,2	—	—	—

пробу (обычно в форме хлоридов) на коллекторе простым выпариванием жидкости до сухого остатка и анализируют спектрографическим методом (любой дифракционный спектрограф), вдувая порошок в горизонтальную дугу переменного тока [49]. Для градуирования можно пользоваться обычными стандартными растворами элементов (хлоридов), выделенных на графитовом коллекторе. Пределы обнаружения (см. табл. 28) соответствуют «следам» аналитических линий, отличающихся по плотности почернения от фона спектрограммы на 0,05—0,15 единиц; количественные измерения начинают с величин, в 3—5 раз превышающих указанные. В ИГЕМ АН СССР, при использовании полуавтомата АИ-3 [32, стр. 241] и высокостабильного генератора дуги «Резонанс» воспроизводимость легко обеспечивается на уровне 5 % отн.

Перспективно использование спектрометрического метода анализа силикатов с квантометрами. Дискуссии о пользе квантометров при анализе природного вещества посвящено не мало публикаций [3, 12, 17, 29, 93], однако лишь сравнительно недавно стали достаточно ясными перспективы их применения в спектрометрическом эмиссионном анализе силикатов.

Принципиальная схема устройства и работы спектрометра (квантометра) показана на рис. 7, где стрелками обозначено прохождение аналитического сигнала при спектрометрическом анализе: питаемый от генератора 1 источник возбуждения спектра 2 генерирует аналитический сигнал эмиссионного метода (спектр испускания элементов пробы); поток излучения направляется конденсором 3 через входную щель спектрометра 4 на вогнутую дифракционную решетку 5, одновременно выполняющую функции коллиматора, фокусирующего разло-

женный в спектр поток излучения в фокальной плоскости (по кругу Роуанда), где установлены выходные щели спектрометра; поток излучения аналитической линии выделяется соответствующей выходной щелью 6 и посредством зеркала 7 направляется на фотоэлектронный умножитель 8; здесь свет преобразуется в электрический ток, который заряжает накопительный конденсатор 9. Испускание линии элемента сравнения аналогично описанному для линии определяемого элемента: через выходную щель канала сравнения 10, зеркало 11 и фотоэлектронный умножитель 12, заряжает накопительный конденсатор 13. Обычно аналитический сигнал интегрируют за время

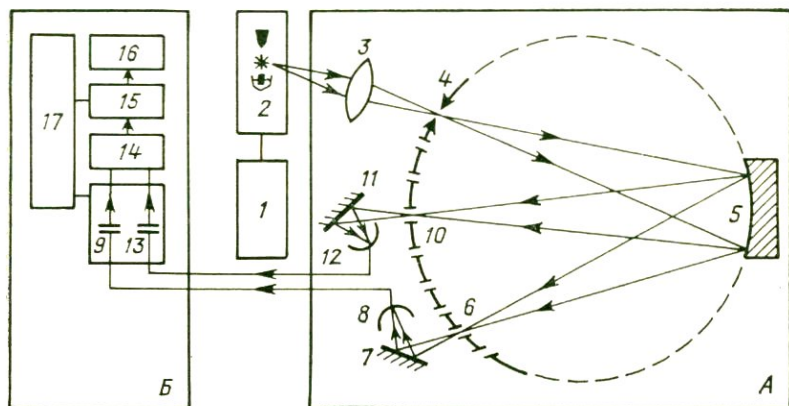


РИС. 7. Схема многоканального эмиссионного спектрометра (квантометра): А — блок спектрометра; Б — блок регистрации и управления (другие обозначения в тексте)

экспозиции порядка 20—30 с, в течение которого накопительный конденсатор 13 зарядится до заданного напряжения. Это осуществляется блоком автоматки 14 и блоком потенциометров (с усилителями) 15. Выходной сигнал, эквивалентный отношению потоков излучения аналитической линии определяемого элемента и линии элемента сравнения, либо сигнал, откалиброванный по стандартным образцам непосредственно в процентных содержаниях элемента, выдается выходным устройством 16 (вольтметр, цифровая печать и т. п.). Для питания фотоэлектронных умножителей, блоков автоматки и усилителей используется блок питания 17. Кроме того, спектрометры обычно снабжаются системами термостатирования блока А, контроля правильности выводки линий на выходные щели и другими вспомогательными устройствами.

Наиболее важные достоинства спектрометров — малая инструментальная погрешность ( $\sim 0,1—0,5\%$  отн.), которая на один-полтора порядка ниже погрешности фотометрических измерений спектрографического метода. Это делает целесооб-

разным применение в эмиссионном анализе силикатов сравнительно трудоемких химических методов подготовки к спектральному определению и, если при этом удастся обеспечить требования представительности пробы [32], то спектрометрический эмиссионный метод гарантирует достаточно высокую точность результатов. Существенный недостаток эмиссионной спектрометрии — «жесткость» аналитических программ и сравнительно высокие требования к поддержанию работоспособности спектрометров. Поэтому целесообразно использовать приборы с достаточно большим набором установленных выходных щелей и фотоэлектронных умножителей, из которых различные аналитические программы, обеспечивающие «загрузку» спектрометра работой, формируются простой коммутацией.

Начавшееся в последнее время активное применение спектрометрии в анализе природных объектов стало возможным благодаря усовершенствованию приборов, но главным образом в результате накопления методического опыта, прежде всего в лабораториях Центра петрографических исследований в Нанси, Франции (М. Рубо, К. Говиндаражу [69] и Института геологии и геофизики СО АН СССР в Новосибирске (Н. В. Арнаутов и другие исследователи [1—4, 27]), а также в других организациях [12, 17, 28, 55, 89, 90].

Эмиссионные многоканальные спектрометры, чаще называемые квантометрами, это технически сложные и дорогостоящие приборы, рассчитанные на повседневное выполнение больших объемов аналитической работы сравнительно однотипного характера. Их применение всегда предполагает четкую организацию аналитического процесса, постоянный контроль стабильности всех режимов работы и развитый уровень технического обслуживания. В отличие от атомно-абсорбционных спектрофотометров, эмиссионные спектрометры «консервативны» — им свойственны фиксированные аналитические программы (в современных приборах число программ различно — редко 1, чаще 6—8, до 50). Перестройка программ обычно возможна, но трудоемка. Кроме несложного переключения измерительных каналов, содержащих выходную щель для заданной спектральной линии и фотоумножитель, требуется калибровка каждого канала по стандартным образцам и согласование пределов измерения по данному каналу с остальными. Различия эмиссионных спектрометров разных фирм в основном заключаются в разном уровне их технического совершенства, тогда как параметры, важные в аналитическом отношении, приблизительно одинаковы. В большинстве спектрометров обеспечивается возможность работы в ультрафиолетовом диапазоне спектра, часто также в видимом свете. Они имеют фиксированную (20 мкм) или регулируемую ширину входной щели; ширина щелей 50, 75 и 100 мкм. Предусмотрена возможность установки выходных щелей на расстоянии (по длине волны спектра) порядка

1—2 мкм одна от другой. Во всех спектрометрах для регистрации аналитического сигнала используются фотоэлектронные умножители (ФЭУ) с регулированием усиления, работающие по принципу накопления сигнала на конденсаторах. Системы измерения выходного сигнала разнообразны — от простого вольтметра до цифронпечатающего устройства или управляющей ЭВМ.

Все эмиссионные спектрометры разрабатываются для нужд промышленного анализа металлов и сплавов, поэтому перед приобретением такого прибора для анализа природных веществ следует изучить опыт лабораторий, занимающихся их анализом, и проконсультироваться с представителями фирм-изготовителей о возможности поставки спектрометра с необходимыми программами. Первоначальное составление программ — дело трудное. Оно требует учета, с одной стороны, возможностей спектрометрии и конструктивных особенностей спектрометров, а с другой — реальной встречаемости определяемых элементов в силикатах и их практического значения в решении геолого-геохимических задач.

Примерные аналитические программы для невакуумного эмиссионного квантометра, удовлетворяющие упомянутым требованиям, разработанные в ИГЕМ АН СССР В. Г. Хитровым, А. Ф. Мартьяновой и Р. В. Кортман, приведены ниже.

Программа 1. Определение 13 породообразующих компонентов силикатных горных пород (петрохимическая программа)

Ba II 233,53	Cr I 301,49
Al I 277,84	Ti I 308,81
Si I 244,34	Na I 330,23
Ca I 272,17	Ni I 341,48
Fe II 273,96	Zr II 343,05
Mg I 278,30	Ca I 393,37
Mn I 280,11	K I 404,41

Элементы сравнения: In 293,26, В I 351,08.

Программа 2. Определение 28 породообразующих и сопутствующих компонентов силикатов (геохимическая программа)

Ba II 233,53	Nb II 316,34
Be I 234,86	Sn I 317,50
Al I 277,84	La II 324,51
Si I 244,34	Cu I 327,40
B I 249,68	Na I 330,23
P I 253,40	Y II 332,79
Sc II 255,24	Zn I 334,50
Fe II 273,96	Ag I 338,29
Mg I 278,30	Ni I 341,48
Mn I 280,11	Zr II 343,05
Pb I 283,31	Co I 345,35
Cr I 297,55	Ca I 393,37
Ti I 308,81	K I 404,41
V II 311,07	Sr II 407,77

Элементы сравнения: В I 289,80. Полный свет.

В обеих программах задействовано 34 измерительных канала; обычные возможности эмиссионных спектрометров ДФС-10, ДФС-36, а также большинство зарубежных, свободно допускают это.

Программы предусматривают использование в каждой из них, кроме измерительных аналитических каналов (выходная щель + ФЭУ), еще двух каналов сравнения — обычно одного для линии элемента сравнения и другого для фона (так называемого «полного света» — неразложенного излучения источника возбуждения спектра); ближайшее наименьшее расстояние между выходными щелями не превышает по длине волны 1,4 нм, а расчетная величина обратной дисперсии спектрометра (4,65 Å/мм), взятая для учета исключенности помех со стороны линий элементов, характерных для силикатов, удовлетворяет большинству моделей спектрометров, выпускаемых в СССР и за рубежом\*. В необходимых случаях учтена широта вариаций компонента в объектах.

В конкретных методиках эмиссионного спектрометрического анализа силикатов в настоящее время выделяются два типичных подхода к подготовке проб\*\*: 1) спекание или сплавление силикатов с плавнями, одновременно играющими роль буферного вещества — разбавителя, с последующим анализом плава в виде порошка или таблеток [18, 41, 69, 85, 89] и др.; 2) вскрытие силикатов, обычно сплавлением, с последующим переводением плава в раствор и анализом последнего [1—3].

Методика эмиссионного спектрометрического определения семи главных компонентов силикатных горных пород, разработанная К. Говиндаражу [69], основана на непрерывной подаче порошкового материала в искровой разряд после вскрытия пробы сплавлением. По этой методике точную навеску силикатной горной породы ~1 г, измельченной до —150 меш, сначала обезвоживают, прокаливая в течение 4—5 ч в кварцевом тигле в муфеле при 950°C (потерю массы учитывают как п. п.). Берут 0,2000 г обезвоженной пробы, смешивают в механическом смесителе ~2 мин с 4 г плавня ( $H_3BO_3 + Li_2CO_3 + SrCO_3 + CO_2O_3 = 20:6:3:1$ ) и сплавляют в графитовом тигле в туннельной печи непрерывного действия при 960°C, 50 мин, плав дробят в ступке Абиха, а затем измельчают до —200 меш с добавлением 0,4 г целлюлозы в порошок в дисковом вибростирателе (~45 с). Продукт анализируют с помощью «ленточной ма-

---

\* Например, спектрометр ДФС-10М (СССР) имеет обратную дисперсию 0,4 нм/мм, т. е. имеет даже запас по разрешению близкорасположенных линий.

\*\* Здесь обсуждаются точные методики определения главных компонентов силикатов, в которых с различной полнотой реализуется программа № 1. Для специального определения микрокомпонентов (как по программе № 2) могут применяться более простые способы подготовки проб к анализу (см. в конце раздела).

шины» [63], вводя порошок на клейкой ленте в искровой промежутке со скоростью 22 см/с. Условия возбуждения спектра искровым разрядом: напряжение 980 В, индуктивность 50 мГн, емкость 12 мкФ, активное сопротивление контура 5 Ом. После предварительного обыскривания (4 с) интегрируют в течение 25 с интенсивности испускания ниже перечисленных аналитических линий (в нм) и определяют следующие содержания оксидов элементов:

Si	I	251,43—40	—80 %	SiO <sub>2</sub>
Al	I	308,22—11	—23 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fe	II	273,96—0,50	—13 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (общ)
Mg	I	285,21—0,25	—11 %	MgO
Ca	I	315,89—0,25	—13 %	CaO
Ti	II	337,28—0,10	—1,6	TiO <sub>2</sub>
Mn	II	253,57—0,02	—0,2	MnO

В качестве линий сравнения применяют: Si I 293,18, Co I 351,84, Li I 497,20 и «полный свет».

Воспроизводимость определений  $\sigma_{rel}$  более чем по 60 анализам стандартных образцов гранита G-1 и диабазы W-1 составила соответственно: по Si — 1,9 и 2,2 %, по Al — 4,2 и 3,4, по Fe (общ) — 7,2 и 3,5, по Mg — 9,0 и 3,8, по Ca — 4,1 и 2,0, по Ti — 4,3 и 4,2, по Mn — 3,0 и 2,3.

Возможно попутное определение Na I 330,23 (0,5—5 % Na<sub>2</sub>O) и K I 404,77 (0,75—6 % K<sub>2</sub>O), но воспроизводимость обычно менее удовлетворительная, чем по методу фотометрии пламени: по Na — 2,7 и 5,2 %, по K — 5,6 и 22 %. Для градуирования используют стандартные образцы горных пород или синтетические смеси.

Данные показывают, что воспроизводимость, а также точность результатов при градуировании по стандартным образцам может быть приемлемой для решения петрохимических задач.

По другой методике [17], пробу смешивали с угольным порошком (1:10), содержащим 2,5 % Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 25 % BaCO<sub>3</sub>, а затем эту смесь перемешивали с пероксидом и тетраборатом натрия (1:0,8;0,8) и сплавляли 5 мин при 950°C, спек истинали, смешивали (1:2) с угольным порошком и навеску 80 мг вдували в стабилизированную воздушную обдувом дугу переменного тока, регистрировали спектрометрически (спектрометр ДФС-10) по следующим линиям, нм (в скобках — интервалы определения и воспроизводимость  $\sigma_{rel}$ ): Si I 288,16 (30—90 % SiO<sub>2</sub>);  $\sigma_{rel} = 3,8$  %), Al II 309,27 (0,3—30 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,0 %), Mn I 403,08 (0,05—1,0 % MnO; 2,3 %) — линия сравнения Co I 304,40; Fe II 259,94 (0,3—30 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,0 %), Mg II 280,27 (0,1—10 % MgO; 3,2 %), Ca II 317,93 (0,5—30 % CaO; 4,0 %), Ti II 334,90 (0,05—3,0 % TiO<sub>2</sub>; 5,0 %) — линия сравнения Ba II 233,53. Точность по кремнию при этом ниже достигнутой [69], что нетрудно объяснить недостаточной представительностью

массы пробы, непосредственно участвовавшей в формировании аналитического сигнала. Тоже характерно и для других упомянутых выше спектрографических методик, в которых используется значительное разбавление пробы в твердой фазе.

Для точного эмиссионного анализа силикатов представляется такой подход к вскрытию пробы сплавлением, когда подготовку пробы завершают ее переводением в раствор. Определение главных компонентов пробы из раствора снимает проблему представительности измеряемой порции материала, и тогда только в полной мере оправдывается использование спектрометрического измерения содержаний как более точного по сравнению со спектрографическим.

Лучшим примером такого решения задачи является нижеприведенная методика, которую можно рекомендовать для распространения в других лабораториях.

**МЕТОДИКА X-С. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ ЭМИССИОННЫМ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ ВСКРЫТИИ СПЛАВЛЕНИЕМ С ГИДРОКСИДОМ КАЛИЯ**

Методика разработана Н. В. Арнаутовым, М. И. Зеркаловой и А. Д. Киреевым [1—4, 27]. Она служит примером целесообразного методического и организационного подхода к применению в массовом анализе силикатов на главные компоненты эмиссионно-спектрометрического метода в сочетании с химической подготовкой образцов к спектральному анализу.

Методика предназначена для определения из навески 0,2 г на 100 мл конечного раствора (солевой фон проб 0,2 %) главных пороодообразующих оксидов Si, Al, Fe (общ), Mg, Ca, Ti, Mn при всех содержаниях, встречаемых в магматических горных породах. По воспроизводимости ее результаты удовлетворяют обычным требованиям (III категория [32]) с небольшим запасом по высоким содержаниям  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и со значительным по низким содержаниям этих и остальных компонентов [27].

По тщательности отработки основных звеньев анализа — вскрытия и разложения материала, выполнения измерения интенсивности спектральных линий и градуированию измерений, а также по оперативности применения и получаемым результатам данная методика среди не многих других эмиссионных [69, 85, 88] может быть поставлена в один ряд с рассмотренными выше методиками комбинированного атомно-абсорбционного анализа силикатов с атомизацией в химических пламенах.

В ее основе: 1) надежное вскрытие силикатов сплавлением с большим избытком гидроксида калия [22], 2) разложение плава азотной кислотой с переводением определяемых компонентов в истинный раствор, кроме кремния, удерживаемого в том же растворе в форме весьма стабильного тонкодисперсного золя кремневой кислоты; 3) одновременная регистрация

интенсивности испускания аналитических линий всех определяемых компонентов спектрометрическим методом с интегрированием сигнала, генерируемого в низковольтном искровом разряде при непрерывной подаче раствора в плазму разряда посредством фульгуратора (рис. 8)\* и контролируемого по методу «внутреннего стандарта» с помощью элемента сравнения (кобальта), вводимого в раствор в постоянной концентрации.

Кроме того, методику отличает существенное усовершенствование способа градуирования измерений, заключающееся в том, что вместо обычного в эмиссионных и атомно-абсорбционных методиках градуирования по стандартным смесям или растворам по методу градуировочного графика, здесь введена калибровка измерительного инструмента — спектрометра — непосредственно в процентных содержаниях компонента в пробе, что в неявном виде эквивалентно работе по методу «постоянного графика». Благодаря оптимизации режимов выполнения операций анализа и обеспечению контроля основных параметров это позволило отказаться от повседневного использования стандартов и вести анализ без дублирования (из одной навески). Минимальное время, требуемое на один анализ — от взятия навески до получения результатов по семи компонентам — 20 мин; одна аналитическая бригада при работе спектрометра в течение 5 ч за смену может выполнить более 3000 анализов в год [1, 27].

Авторы использовали спектрометр фирмы «А. Р. Л.» «Квантовак-15 000В» [4].

В качестве источника возбуждения спектра в данной методике применяется низковольтная униполярная искра со следующими оптимальными параметрами контура: выходное напряжение 600 В, емкость 40 мкФ, индуктивность 360 мкГн, сопротивление 6 Ом; величина аналитического промежутка 1,2 мм, вспомогательного 4 мм; эффективная сила тока в разряде 1,4 А (авторами применялся генератор «Мульти-сурс»).

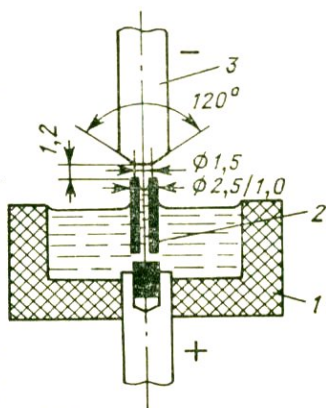


РИС. 8. Фульгуратор для возбуждения спектра растворов униполярным искровым разрядом:

1 — чашка из плексигласа вместимостью 2 мл с токопроводящим держателем; 2 — сменяемый капиллярный графитовый электрод; 3 — графитовый противозлектрод

\* Фульгуратор для анализа растворов с искровым разрядом в данной методике показал в 1,5—2 раза лучшую воспроизводимость определения кремния, алюминия и железа по сравнению с использованием вращающегося дискового электрода [27].

Важнейшие условия измерения содержаний компонентов по рассматриваемой методике приведены в табл. 29.

*Специальные реактивы.* 1. Раствор нитрата кобальта в разбавленной азотной кислоте (1:3), содержащий 10 мкг/мл элемента, готовится разбавлением исходного запасного раствора с содержанием 100 мкг/мл. Используется для введения в анализируемые и стандартные растворы элемента сравнения (в строго одинаковом количестве).

2. Стандартные образцы химического состава горных пород (набор), перекрывающие по содержанию определяемых компонентов интервалы, указанные в табл. 29. Используются эпизодически для калибровки измерительных каналов спектрометра непосредственно в шкале процентных содержаний соответствующих оксидов путем смещения нуля шкалы каналов измерения и подбора коэффициентов усиления по каналам (изменение цены деления шкалы потенциометра), как указано в табл. 29. При использовании для калибровки спектрометра, а также для контроля постоянства режимов стандартные образцы проводятся по всей схеме анализа [3, 27]. В данной методике для калибровки спектрометра использовали образцы СЭВ — гранит ГМ, базальт ВМ, известняк КМ, глинистый сланец ТВ; Франции — гранит ГН и базальт ВР; США — диабаз W-1, однако именно такой набор не принципиален.

Другая возможность калибровки спектрометра — использование вместо стандартных образцов естественных горных пород порошковых смесей пороодообразующих оксидов (реактивов), имитирующих в наборе химические составы горных пород различного петрохимического типа, с последующим переводением их в раствор (см. раздел «Выполнение анализа»). Применять с той же целью последовательно разбавляемые стандартные растворы не рекомендуется, особенно для градуирования определений кремния. При этом возможно внесение погрешностей в определение всех элементов (золь кремниевой кислоты не обеспечивает однородного смешивания с новой порцией раствора, а разные свойства растворов влияют на поступление пробы в источник возбуждения спектра).

*Аппаратура и оборудование.* Эмиссионный спектрометр (квантометр), имеющий не менее 10 выходных щелей (50—150 мкм) и 15 измерительных каналов для спектрального диапазона 240—340 нм, включая канал элемента сравнения, снабженный искровым генератором (см. параметры в тексте) и системой термостатирования с погрешностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  (отечественные ДФС-31, ДФС-36 или фирм «А. Р. Л.», «Жобин-Ивон» и др.).

Фульгуратор для введения растворов в искровой разряд (см. рис. 8).

*Выполнение анализа.* Воздушно-сухую навеску 0,2000 г

Условия измерения содержаний главных породообразующих компонентов на спектрометре в методике X-C

Аналитическая линия, нм	Потенциал возбуждения, эВ	Ширина выходной щели, мкм	Напряжение ФЭУ, В	Канал измерения		Цена деления шкалы потенциометра, % оксида	Интервал определяемых содержаний оксида		Оксид	Воспроизводимость (для средних интервала) $\sigma_{rb}$ , %
				№ канала	Величина смещения нуля		В растворе, мкг/мл	В пробе, %		
Si I 251,43	4,93	50	610	1	15	0,05	10-100	0,05-5	} SiO <sub>2</sub>	1,4
				2	3,0	0,50	100-900	5-45		
				3	1,5	1,00	900-2000	45-100		
Al I 308,22	4,02	50	670	6	8,5	0,10	4-200	0,2-10	} Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1
Al I 266,04	4,66	100	700	7	32	0,50	200-1000	10-50		
Fe II 273,95	5,51	100	645	12	12	0,10	4-400	0,2-20	} Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (общ)	1,2
Fe II 271,44	5,55	150	695	13	6,0	0,20	200-800	10-40		
				14	20	0,50	40-1200	2-60		
Mg II 279,55	4,43	75	520	8	5,0	0,10	4-400	0,2-20	} MgO	2,3
				9	1,0	0,50	200-800	10-40		
Ca II 315,89	7,05	100	575	10	15	0,10	4-200	0,2-10	} CaO	3,1
				11	3,0	0,50	200-1000	10-50		
Ti II 324,20	3,83	75	660	5	41	0,02	2-60	0,1-3	TiO <sub>2</sub>	2,1
Mn II 293,31	5,41	75	720	4	16	0,01	1-20	0,05-1	MnO	3,9
Co II * 258,03	6,02	75	695	15	—	—	—	—	Co	1-0,5

\* Для кобальта (элемент сравнения), вводимого во все измеряемые и стандартные растворы в конечной концентрации 1000 мкг/мл (в расчете на элемент), условное содержание (в расчете на пробу — 50 %) показывает, что никакие вариации содержания этого элемента в реально анализируемых силикатных материалах (кроме солей кобальта), не могут повлиять на результаты анализа.

силикатной пробы\*, измельченной до —200 меш, сплавляют 3—5 мин в муфельной печи при 600—650 °С с 16-кратным количеством гидроксида калия (3,2 г), предварительно сплавленного и охлажденного в тигле из никеля (но не платины!) или стеклоуглерода марки СУ-1300, СУ-2000. Остывший плав выщелачивают небольшими порциями горячей воды, после чего прозрачный раствор быстро нейтрализуют и подкисляют, выливая в эрленмейеровскую колбу вместимостью 100 мл, содержащую 40 мл разбавленной азотной кислоты (1:3), избегая образования полимеров золя кремниевой кислоты в нейтральном растворе и выпадения в осадок ее геля при излишней кислотности раствора\*\*. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, вводят 10 мл раствора нитрата кобальта, доводят до метки водой и перемешивают. В полученном основном растворе одновременно определяют все компоненты, как описано ниже. Этот основной раствор, 0,7 н. по азотной кислоте, может быть разбавлен 0,7 н. азотной кислотой для определения всех элементов, находящихся в состоянии истинного раствора, кроме кремния, результаты определения которого могут оказаться неправильными вследствие его нахождения в форме золя кремниевой кислоты. Золя устойчив несколько месяцев.

Для определения всех элементов приблизительно 2 мл измеряемого раствора помещают в чашку фульгуратора (в разрядной камере), причем предварительно заменяют нижний капиллярный электрод фульгуратора и противоэлектрод, юстируют положение аналитического промежутка относительно оптической оси спектрометра и величину промежутка — по шаблону (см. рис. 8). Закрывают дверцу разрядной камеры, снабженную блокировкой (высокое напряжение!), и включают систему управления спектрометром на дальнейшую автоматическую работу по заданной программе, причем одновременно включается искровой разряд между электродами фульгуратора на непрерывную работу в течение 110 с по следующему временному режиму: холостое обыскривание 30 с (без регистрации аналитического сигнала), 1-я экспозиция 20 с (с отдельным интегрированием сигнала в каждую экспозицию), холостое обыскривание 10 с, 2-я экспозиция 20 с, холостое обыскривание 10 с, 3-я экспозиция 20 с, после чего искровой разряд автоматически выключается системой управления спектрометром\*\*\*. Раствор при этом непрерывно поступает из фульгура-

\* Магматические горные породы анализируются в воздушно-сухом состоянии, осадочные породы и рыхлые отложения предварительно прокаливаются при 700 °С.

\*\* При высоком содержании марганца его переводят из высшей степени окисления ( $Mn^{7+}$ ) в низшую ( $Mn^{2+}$ ) добавлением 1—2 капель пергидроля.

\*\*\* Время каждой экспозиции может несколько варьировать  $\pm 2$  с, так как оно определяется достижением заранее заданного напряжения на накопительном конденсаторе, которое пропорционально интегральному потоку излучения линии элемента сравнения (кобальта).

тора в плазму искрового разряда со средней практически постоянной скоростью 0,01 мл/с.

По каждой из трех экспозиций система управления «опрашивает» каналы измерения по порядку номеров, указанных в табл. 29 (с 1 по 15), и согласно величинам напряжения сигнала, накопленным за экспозицию на накопительном конденсаторе данного канала, выдает результат определения соответствующего компонента на выходное устройство — цифропечать, диаграммную ленту и т. п.

Окончательный результат определения вычисляется аналитиком как среднее арифметическое из трех последовательных измерений в одной порции раствора.

Данная методика опробована в аналитической лаборатории Института геологии и геофизики СО АН СССР (г. Новосибирск) на большом (тысячи проб) и представительном материале.

Накопленный авторами этой методики большой опыт ее использования, а также комплексной организации работы по полному анализу силикатов с включением в схему анализа высокопроизводительного спектрометрического эмиссионного метода заслуживает внимательного изучения и распространения. Преимущества этой методики могут быть реализованы, если есть необходимость регулярно анализировать большие партии образцов горных пород. В заключение приведем интересную для оценки аналитических возможностей методики X-C таблицу относительных вкладов дисперсий  $\sigma_{j_i}^2$ , важнейших  $j$ -факторов в общую дисперсию результатов  $\sigma_{\Sigma}^2$  определения главных компонентов силикатов (табл. 30; составлена по данным А. Д. Киреева [27]).

ТАБЛИЦА 30

**Влияние дисперсий различных факторов на суммарную дисперсию результатов спектрометрического определения главных компонентов**

Компонент	Вклады дисперсий по факторам, %			
	В	Т	Х	Ф
SiO <sub>2</sub>	38,9	28,0	32,2	0,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,8	36,7	10,4	0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,6	35,5	16,6	0,3
MgO	24,4	55,0	17,0	3,6
CaO	71,7	6,4	21,7	0,2
TiO <sub>2</sub>	57,1	28,5	14,3	0,1
MnO	49,8	37,7	12,5	0,0

Фактор В — воспроизводимость спектрального определения содержания (в ближнем порядке времени); Т — временная погрешность определения (в дальнем порядке времени); Х — погрешность химической подготовки пробы к определению; Ф — погрешность фотоэлектрической схемы соответствующего компоненту измерительного канала; дисперсия

$$\sigma_{\Sigma}^2 = \sigma_{\text{В}}^2 + \sigma_{\text{Т}}^2 + \sigma_{\text{Х}}^2 + \sigma_{\text{Ф}}^2$$

принята за 100 %.

Выделены факторы, влияние которых наиболее существенно; ощутимый вклад временного фактора по магний, возможно, обусловлен погрешностью калибровки (среди использованных стандартов отсутствовали ультраосновные породы).

О хороших возможностях применения спектрометрии для определения микрокомпонентов, наиболее характерных для силикатов, свидетельствуют уже многие методические публикации [1, 12, 28, 41, 89, 90] и обзорные работы [29, 55]. Здесь рассмотрим один пример.

Методика эмиссионного спектроскопического определения группы микрокомпонентов силикатных горных пород по обычным наиболее чувствительным аналитическим линиям в ультрафиолетовой и видимой области спектра описана Г. Томпсоном и Д. Бэнкстоуном [89] и применена ими к анализу стандартных образцов. Анализ ведут из двух навесок: первую разбавляют графитом, прессуют в таблетку и испаряют из нижнего электрода (анода) вертикальной угольной дуги постоянного тока, обдуваемой концентрическим потоком аргоно-кислородной смеси по Б. Стэллвуду [32]; вторую — смесью графита с карбонатом натрия и испаряют в воздушной атмосфере, также из нижнего электрода (анода). Спектр испускания центральной зоны электрической дуги регистрируют с помощью спектрометра. Нижние пределы определения большинства из перечисленных ниже элементов находятся на уровне 1—5 г/т, что позволяет уверенно определять в магматических горных породах следующие 14 элементов: из первой навески — Ва, Со, Сг, Ni, Sr, V, Y, Zr, из второй — Cu, Ga, Li, Pb, Rb, Zn. Соответственно нижние пределы определения В, Мо, Ag, Bi, Cd, Sn из этих навесок обычно недостаточны для определения характерных для горных пород содержаний.

Для градуирования измерений используют две серии градуировочных образцов, применяемые в зависимости от петрохимического типа анализируемой горной породы. Горные породы ультраосновного состава (дуниты, перидотиты и их аналоги) анализируют, применяя серию образцов, приготовляемых на следующей основе (из спектрально-чистых оксидов): SiO<sub>2</sub> 44,0 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,0 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8,5 %, MgO 41,9 %, CaO 2,0 %,

NaCl 0,27 %, KCl 0,09 %, TiO<sub>2</sub> 0,08 %, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0,16 %. Для анализа остальных горных пород (габбро, гранодиориты, граниты и их эффузивные аналоги) пользуются следующей смесью: SiO<sub>2</sub> 49,3 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17,0 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9,5 %, MgO 7,5 %, CaO 10,2 %, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 4,6 %, KCl 0,2 %, TiO<sub>2</sub> 1,5 %, MnO<sub>3</sub> 0,2 %. В каждую из смесей путем последовательного разбавления и истирания вводят добавки оксидов определяемых элементов, соотносясь с их природным содержанием. Воспроизводимость результатов (коэффициент вариации  $\sigma_{\text{rel}}$ , %) изучалась на стандартных образцах диабазы W-1 и гранита G-1. Полученные значения даны соответственно содержаниям элементов (в г/т) в этих образцах, указанным в скобках: в первой группе элементов — Ba 13 % (180; W-1), по G-1 нет данных (1220); Co 3,5 % (50) и 9,5 % (2,4); Cr 3,8 % (120) и 56 % (22); Ni 3,3 % (78) и 6,0 % (1—2); Sr 12 % (180) и 8,2 % (250); V 4,2 % (240) и 14 % (16); Y 8,4 % (25), по G-1 (13) нет данных; Zr 11 % (100) и 8,7 % (210); во второй группе элементов — Cu 9,6 % (110) и 15 % (13); Ga 11 % (16) и 14 % (18); Li 16 % (12) и 12 % (24); Pb 5,0 % (8) и 12 % (49); Rb 18 % (22) и 11 % (220); Zn 23 % (82) и 13 % (45). В целом характерны погрешности 5—15 % для содержаний 0,001—0,1 % и большие для меньших содержаний. Методика интересна своей простотой и достаточной универсальностью при удовлетворительном охвате микрокомпонентов, встречаемых в горных породах, и точности, не уступающей более трудоемкому атомно-абсорбционному анализу (методики III-C и VI-C).

В заключение следует подчеркнуть, что аналитические возможности эмиссионной спектрографии и спектрометрии не исчерпаны. Развитие точных аналитических методик анализа силикатов связано: а) с широким применением химических методов подготовки проб к анализу и методов группового выделения и концентрирования элементов (особенно для горных пород и руд); б) с привлечением методов оптической и молекулярной спектроскопии к определению главных компонентов силикатов, считающихся пока неопределяемыми (например, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, CO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, S и ее фазовых форм, галондов, азота и др.— примеры см. в разделе 3.5); в) с применением новых источников возбуждения спектра, открывающих возможность точного анализа растворов, а по ряду элементов также значительного улучшения нижних пределов их определения (прежде всего следует иметь в виду быстрое развитие и распространение СВЧ-плазматронов [58, 72, 95]); г) с применением спектрометров, более приспособленных к анализу минеральных веществ (интересен, например, спектроанализатор фирмы «Жобэн-Ивон» (Франция) с голографической решеткой и СВЧ-плазменным источником возбуждения; д) с использованием специализированной электронно-вычислительной техники для

управления процессами спектрометрического многоэлементного анализа, обработки результатов измерений, включающей введение поправок для учета неселективных помех и т. п. [58, 95], и применением ЭВМ для повышения точности обычного количественного многоэлементного спектрального анализа [94].

### 3.4. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИЛИКАТОВ

#### 3.4.1. МЕТОДИКА I-РС. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИЛИКАТОВ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Методика рекомендуется для определения  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (общ),  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  в силикатных горных породах по III категории точности [32]. Методика разработана И. В. Сорокиным, В. А. Симаковым, Л. И. Земцовой. Особенностью методики является необходимость предварительного определения всех остальных компонентов при суммарном их содержании выше 0,5 % другими методами.

Определение указанных компонентов основано на облучении пробы рентгеновским излучением и последующем измерении интенсивности характеристических спектров флуоресценции, испускаемых атомами исследуемого вещества. Содержание элемента в пробе  $C$  определяют по измеренной интенсивности  $I$  одной из линий его спектра флуоресценции, принятой за аналитическую, по формуле

$$C = C_0 \frac{I}{I_0}, \quad (1)$$

где  $C_0$  — содержание элемента в образце сравнения;  $I_0$  — интенсивность соответствующей линии, измеренная при одинаковых экспериментальных условиях.

Однако интенсивность аналитической линии определяемого элемента зависит не только от его содержания, но и от общего химического и минерального состава пробы и образца сравнения, от их абсорбционных свойств (матричный эффект). Поэтому найденные содержания элементов по формуле (1) являются лишь приближенными. Для того чтобы получить правильные результаты определений, необходимо устранить или учесть факторы, влияющие на интенсивность аналитических линий.

Различие минерального состава проб и образца сравнения по предлагаемой методике устраняется путем сплавления проб (и образца сравнения) с флюсом. В качестве последнего используют метаборат лития ( $\text{LiBO}_2$ ). В результате сплавления получают стеклообразный однородный твердый раствор.

Учет фактора избирательного возбуждения аналитической линии определяемого элемента флуоресцентным излучением, испускаемым другими элементами пробы, настоящей методикой не предусматривается. Это оправдывается сравнительно малой величиной выхода флуоресценции для порообразующих (легких) элементов. В данном случае эффект влияния избирательного возбуждения незначителен и им можно пренебречь.

Большое влияние на интенсивность аналитических линий и, следовательно, на результаты определений содержаний элементов оказывает фактор ослабления первичного и вторичного (флуоресцентного) излучения. Аналитические линии порообразующих элементов расположены в длинноволновой области рентгеновского спектра и поглощаются значительно сильнее, чем первичное более коротковолновое излучение. Поэтому ослаблением последнего можно пренебречь. Таким образом, выражение для определения содержаний элементов  $C_1$  с учетом фактора поглощения аналитических линий [7] может быть представлено в виде

$$C_1 = C \frac{\bar{\mu}}{\bar{\mu}_0}, \quad (2)$$

где  $C$  — приближенное содержание элемента, найденное по формуле (1);  $\bar{\mu}$  и  $\bar{\mu}_0$  — массовые коэффициенты поглощения аналитической линии соответственно для пробы и образца сравнения. Эти величины зависят от химического состава проб и согласно закону аддитивности находятся по выражению

$$\bar{\mu} = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i C_i, \quad (3)$$

где  $C$  — содержание  $j$ -го элемента в пробе;  $\mu_j$  — его массовый коэффициент поглощения. Для данной длины волны аналитической линии он является константой. Значения этих коэффициентов приведены в табл. 31. Суммирование в формуле (3) проводят по всем элементам, входящим в исследуемую пробу, в том числе и элементам, составляющим флюс, который добавляется в пробу при ее сплавлении.

Таким образом, для того чтобы определить величины  $\bar{\mu}$  и  $\bar{\mu}_0$  по формуле (3), входящие в формулу (2) в виде поправочных коэффициентов, необходимо знать число элементов и их содержания, если они входят в состав пробы, и образец сравнения в значимых количествах. Содержания элементов (компонентов), не определяемые рентгеноспектральным методом, должны быть определены другими методами. Например,  $\text{Na}_2\text{O}$  определяют методом пламенной фотометрии. Содержания компонентов флюса рассчитывают по его количеству, вводимому в пробу и в образец сравнения.

Таблица коэффициентов поглощения аналитических линий [70]

Излучатель	Поглотитель				
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
Mg $K_{\alpha}$	1251,3	1469,2	1685,1	1857	2277
Al $K_{\alpha}$	3227,1	910,8	1037,2	1151,3	1424,9
Si $K_{\alpha}$	1730,6	2317,1	668,43	741,94	925,92
P $K_{\alpha}$	1381,8	2009,4	1664,66	492,39	619,3
K $K_{\alpha}$	343,7	376,8	412,4	432,0	157,8
Ca $K_{\alpha}$	254,16	283,1	309,1	331,8	1007,2
Ti $K_{\alpha}$	182,5	221,0	221,3	237,1	256,3
Mn $K_{\alpha}$	68,64	76,7	84,09	90,3	277,7
Fe $K_{\alpha}$	54,6	61,0	66,9	71,8	221,5

Излучатель	Поглотитель					
	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	LiBO <sub>2</sub>
Mg $K_{\alpha}$	2592	3160,80	4767	5014,3	4641,4	1682,5
Al $K_{\alpha}$	1620,2	1974,1	2985,3	3139,4	2880,5	1039,3
Si $K_{\alpha}$	1051,56	1280,60	1941,1	2041,1	1857,8	667,3
P $K_{\alpha}$	702,6	855,14	1299,9	1365,9	1233,9	441,3
K $K_{\alpha}$	178,3	199,7	332,1	348,9	306,3	108,3
Ca $K_{\alpha}$	132,7	161,1	247,32	259,5	227,0	79,88
Ti $K_{\alpha}$	740,72	112,1	182,09	189,6	165,3	45,29
Mn $K_{\alpha}$	273,7	295,9	68,6	71,9	61,39	21,3
Fe $K_{\alpha}$	218,5	236,3	54,7	57,33	48,8	17,03

Содержание определяемых компонентов рентгеноспектральным методом находят путем решения системы уравнений (2) методом итерации. Процесс итераций сводится к расчету величины  $\bar{\mu}$  по уравнению (3) с использованием в каждом цикле итераций содержаний, найденных в предыдущем цикле (по уравнению (1) — первое приближение и по уравнению (2) последующее приближение).

Процесс итераций прекращается, когда разница содержаний элементов, найденных в конечном и предыдущем циклах, не будет меньше некоторой наперед заданной величины, т. е.

$$(C^n - C^{n-1}) < \Delta C,$$

где  $n$  — номер шага итерации;  $\Delta C$  определяется установленными допусками при определении порообразующих элементов по III категории.

*Специальные реактивы и материалы.* 1. Стандартные образцы состава (СОС) горных пород, аттестованные по содержаниям следующих компонентов:  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  (общ). Содержания других компонентов должны быть определены рядовыми методами по III ка-

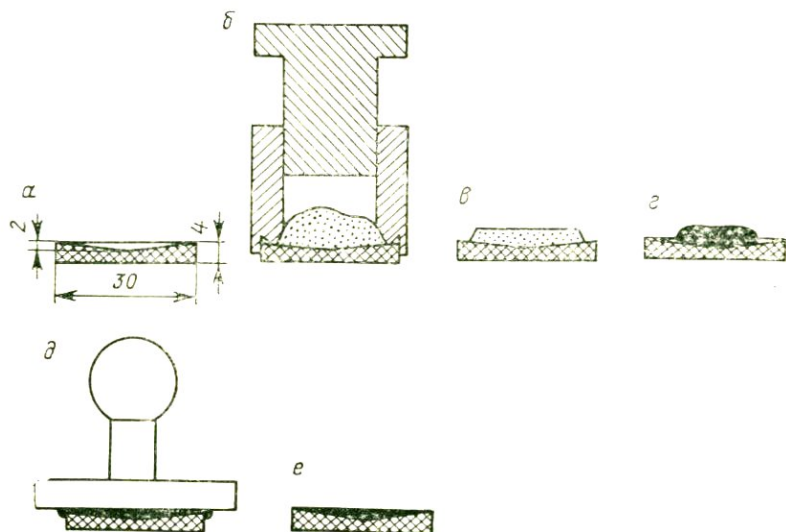


РИС. 9. Схема приготовления излучателя:

*a* — графитовая чашечка; *б* — смесь пробы и флюса, насыпанных в цилиндр, установленный на графитовой чашечке; *в* — спрессованная смесь на чашечке; *г* — расплав (проба с флюсом) на чашечке; *д* — придавливание расплава плунжером; *е* — подготовленный излучатель

тегории точности. Основной химический состав СОС должен примерно соответствовать химическому составу анализируемых проб.

2. Метаборат лития ( $LiBO_2$ ), используется в качестве флюса при сплавлении проб и образцов сравнения.

*Аппаратура и оборудование.* 1. Рентгеновский квантометр типа КРФ-18, СРМ-18, укомплектованный рентгеновской трубкой марки БХВ-9, БХВ-13 с палладиевым анодом.

2. ЭВМ типа СМ-1, состыкованная с квантометром (возможно использование несостыкованной ЭВМ, но с приоритетом машинного времени для рентгеновского квантометра).

3. Муфельная печь типа КО-14.

4. Весы торсионные для навесок 0,2—2,0 г.

5. Графитовые чашечки (рис. 9, *a*) (из расчета одна чашечка на одну пробу).

6. Пресс-форма (рис. 9, б).
7. Плунжер (рис. 9, д).
8. Агатовая ступка с пестиком.
9. Шпатель.

*Выполнение анализа.* В качестве образцов сравнения выбирают такие стандартные образцы состава, в которых содержания определяемых элементов были бы близки к ожидаемым содержаниям этих элементов, поступивших на анализ проб, а основной химический состав образцов сравнения должен соответствовать таковому анализируемых проб. Кроме того, элементы разной степени окисленности (Fe, Mn) должны входить в одинаковой форме в образец сравнения и анализируемую пробу.

Фоновые пробы должны соответствовать анализируемым пробам (в том же смысле, что и образцы сравнения). Содержания элементов в фоновых пробах должны быть малыми, т. е. такими, чтобы измеренная интенсивность линии вместе с фоном была сравнима с интенсивностью фона или превосходила его не более чем в 2—3 раза.

Пробы истирают до 200 меш. Навески пробы и флюса берут в соотношении 1 : 2 (при диаметре графитовой чашечки в 30 мм берут 0,5 г пробы и 1 г флюса), ссыпают их в ступку и перемешивают в течение 1 мин. На графитовую чашечку ставят пресс-форму (полный цилиндр), в которую высыпает смесь, и слегка ее подпрессовывают пуансоном (с целью уменьшения объема смеси) (рис. 9, б). Затем пресс-форму снимают, а чашечку со смесью (рис. 9, в) помещают в муфельную печь, где происходит плавление смеси при температуре 950 °С в течение 5 мин. После сплавления чашечку с расплавом вынимают из печи и ставят на керамическую плиту. Расплав, лежащий в чашечке и имеющий форму бусинки (рис. 9, г), в жидком состоянии придавливают плунжером (рис. 9, д). После остывания проба готова к анализу (рис. 9, е). Так же готовят образцы сравнения и фоновые пробы. Получаемые таким способом излучатели удобны в работе. Они месяцами могут храниться в эксикаторе без заметного изменения.

Квантометр включают за 1,5—2 ч до начала измерения интенсивностей линий. За это время квантометр приходит в стационарный тепловой режим. После этого корректируют его рабочий режим согласно инструкции по эксплуатации прибора и проверяют исправность работы прибора. Для этого в квантометр помещают контрольный излучатель и проводят измерение интенсивностей линий спектрометрическими каналами, каждый из которых настроен на «свою» линию. Если окажется, что измеренная интенсивность линий (во всех каналах) отклоняется от той, какой она должна быть, если прибор находится в исправном состоянии, следует найти причину неисправности и устранить ее.

Для определения содержаний указанных выше 9 породообразующих элементов (Mg, Si, Al, P, K, Ca, Ti, Mn и Fe) в квантометрах типа КРФ-18, СРМ-18 имеется необходимое число спектрометрических каналов, с помощью которых одновременно измеряются интенсивности 9 аналитических линий, принадлежащих 9 элементам. Квантометры указанного типа располагают 12 спектрометрическими каналами, которые могут быть использованы для определения 12 элементов. В этих квантометрах в обойму с 12 гнездами закладывают 12 проб (излучателей). Измерение их проводится последовательно автоматически.

Для измерения интенсивностей линий анализируемых проб, образцов сравнения и фоновых проб рекомендуется использовать следующий порядок. В первое гнездо обоймы закладывают излучатель, приготовленный из образца сравнения. В последующие три гнезда помещают три излучателя, приготовленные из фоновых проб. Гнезда 5—11 занимают излучателями анализируемых проб, а 12 гнездо используют для второго излучателя, изготовленного из того же образца сравнения, что и первый. Изготовление двух излучателей из одного образца сравнения позволяет уменьшить вероятность возникновения систематической ошибки партии проб из-за случайной ошибки приготовления одного излучателя.

Время измерения интенсивности линий должно быть таким, чтобы набранное количество импульсов имело меньшую статистическую ошибку по сравнению с другими ошибками, возникающими в ходе анализа. При использовании квантометров указанного типа это время составляет порядка 100 с.

Для расчета содержаний определяемых по данной методике компонентов необходимо иметь данные о содержании  $\text{Na}_2\text{O}$ , так как этот компонент должен входить в качестве одного из слагаемых суммы выражения (3) и (8). Поскольку данной методикой предусматривается подготовка проб способом их сплавления с флюсом, необходимо знать величину п. п. п. как для проб (и образца сравнения), так и для флюса. Наконец, необходимо знать сумму содержаний примесных элементов (хотя бы приближенно). В тех случаях, когда эта сумма меньше 0,5 %, ее просто пренебрегают. Если она окажется больше 0,5, но меньше 5 %, ее прибавляют к п. п. п. и эту величину используют в выражении (8). При сумме примесных элементов более 5 % ее главные компоненты должны быть определены количественно.

*Порядок вычислений.* 1. Из данных измерений фоновых проб строят графические зависимости между содержанием элемента и интенсивностью его аналитической линии, измеренной вместе с фоном. По оси абсцисс откладывают содержания элементов, а по оси ординат — измеренные суммарные интенсивности линии и фона. Получают прямолинейный график, не проходя-

щий через начало координат. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, является фоном для аналитической линии соответствующего элемента.

2. По измеренным интенсивностям линий (за вычетом соответствующего фона) по формуле (1) находят содержания элементов (в первом приближении) в разбавленной флюсом и прокаленной пробе и образце сравнения.

3. Рассчитывают содержание флюса в прокаленной пробе по формуле

$$C_{\Phi} = \frac{n(1 - P_2)}{m(1 - P_1) + n(1 - P_2)}, \quad (4)$$

где  $m$  — навеска пробы,  $n$  — навеска флюса;  $P_1$  — потери при прокаливании пробы;  $P_2$  — потери при прокаливании флюса. По этой же формуле рассчитывают содержание флюса в образце сравнения. Содержание элементов в разбавленной (флюсом) пробе и прокаленной рассчитывают по формуле (4).

4. Проводят расчет массовых коэффициентов поглощения аналитической линии  $i$ -го элемента в образце сравнения с учетом его разбавления и сплавления по формуле

$$\bar{\mu}_i^0 = \frac{m(1 - P_1)}{m(1 - P_1) + n(1 - P_2)} \sum_{j=1}^{j=N} C_j \mu_i^j + \frac{n(1 - P_2)}{m(1 - P_1) + n(1 - P_2)} \mu_i^{\Phi}. \quad (5)$$

Здесь суммирование (в первом члене выражения) ведется по всем элементам образца сравнения. Второй член выражения учитывает поглощение аналитической линии флюсом;  $C_j$  — содержание  $j$ -го элемента в разбавленном и прокаленном (сплавленном) образце сравнения;  $\mu_i^j$  — массовый коэффициент поглощения аналитической линии  $i$ -го элемента в  $j$ -ом элементе;  $\mu_i^{\Phi}$  — массовый коэффициент поглощения аналитической линии  $i$ -го элемента флюсом;  $\mu_i^j$  и  $\mu_i^{\Phi}$  являются константами. Их величины приведены в табл. 31. Укажем, что и  $\bar{\mu}_i^0$  для данного образца сравнения и принятых условий эксперимента, в частности при определенном соотношении образца сравнения и флюса, является постоянной. Ее можно рассчитать или определить экспериментально и использовать как константу в формуле (2).

5. Проводят расчет (первого приближения) массового коэффициента поглощения аналитической линии  $i$ -го элемента для анализируемой пробы по формуле, аналогичной формуле (5). Найденную величину нормируют по формуле

$$\bar{\mu}_i = \frac{\mu_i}{\frac{m(1 - P_1)}{m(1 - P_1) + n(1 - P_2)} \sum C_j \mu_i^j + \frac{n(1 - P_2)}{m(1 - P_1) + n(1 - P_2)}}, \quad (6)$$

нормирование проводится в каждом цикле итераций.

6. Подставляют нормированные значения  $\bar{\mu}_i$ , а также  $\mu_i^0$  в формулу (2), получают уточненные значения содержаний элементов  $C_i^1$  (второе приближение). Если окажется, что  $C - C^1 > \Delta C$  (допустимая погрешность), то процесс итераций необходимо продолжить до тех пор, пока для всех элементов не будет достигнуто условие  $C^n - C^{n-1} \leq \Delta C$ , где  $n$  — номер шага итерации. Обычно достаточно выполнить 3—4 итерации.

7. Все найденные содержания  $C_i$  относятся к пробе, разбавленной флюсом и прокаленной. Поэтому необходимо перейти к расчету содержаний компонентов в исходной пробе (не разбавленной и не прокаленной). Расчет осуществляется с помощью выражения

$$C^{\text{исх}} = C \frac{m(1 - \Pi_1) + n(1 - \Pi_2)}{m} \quad (7)$$

8. После выполнения анализа может оказаться, что сумма всех компонентов пробы будет отличаться от 99,5% (159, стр. 35). Причина — главным образом недостаточная стандартизация подготовки проб и образца сравнения при изготовлении излучателей. В этом случае необходимо скорректировать результаты анализа путем умножения содержания каждого компонента, найденного рентгеноспектральным методом, на постоянный множитель  $K$ , который находится из условия

$$K = \frac{99,5 - C_{\text{Na}_2\text{O}} - C_{\text{п. п. п.}}}{\sum_{j=1}^9 C_j} \quad (8)$$

где  $C_{\text{Na}_2\text{O}}$  — содержание натрия;  $C_{\text{п. п. п.}}$  — содержание потерь при прокаливании пробы; в знаменателе — сумма компонентов, найденная рентгеноспектральным методом. Таким образом, истинное содержание компонентов определяется по формуле

$$C_i^{\text{ист}} = C_i^{\text{исх}} K.$$

9. Вышеприведенная процедура расчета содержаний компонентов повторяется при использовании второго образца сравнения и результаты усредняются.

#### 3.4.2. МЕТОДИКА П-РС. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫМ ЛОКАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Методика, разработанная А. С. Авдониным и Г. Н. Нечелюстовым, предназначена для определения натрия, магния, алюминия, кремния, калия, кальция, титана, хрома, марганца и железа в породообразующих минералах (гранатах, пироксенах, полевых шпатах и др.).

Она проверена на минералах, содержание воды в которых не более 2—3 % для интервалов содержания оксидов, приведенных в табл. 32. В табл. 32 приведены также метрологические параметры, характеризующие правильность и воспроизводимость результатов анализа. Воспроизводимость  $S_{bm}$  рассчитывали по результатам многократных измерений одного образца минерала в разное время с разными операциями подготовки его к анализу.

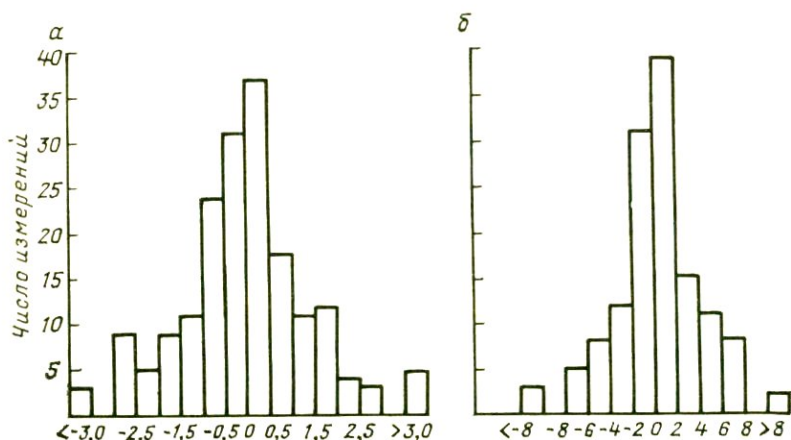


РИС. 10. Гистограммы относительных отклонений результатов анализа от среднего значения (а) и от данных химического анализа (б)

Соответствующие обозначения с индексом  $bm$  получены по результатам сопоставления данных измерения по отношению к средним значениям

$$S_{bm} = \left[ \frac{\sum_1^N \sum_1^m (C_{ij} - \bar{C}_j)}{N(m-1)} \right]^{1/2},$$

$N$  — число проб;  $m$  — число измерений;  $C_{ij}$  — результат  $i$ -го измерения  $j$ -й пробы;

$$\bar{C}_j = \frac{\sum_1^m C_{ij}}{m}.$$

Гистограмма отклонений от данных химического анализа показывает (рис. 10, а), что в результатах анализа нет систематических отклонений: из 134 определений 70 лежат в пределах отклонений от  $-2$  до  $+2$  % и 97 определений в диапазоне  $\pm 4$  %. Гистограмма рис. 10, б характеризует воспроизводимость определений. Более 90 % измерений лежат

## Результаты статистической обработки

Параметры	MgO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		CaO		FeO		TiO <sub>2</sub>	MnO
	Интервалы содержаний										
	10-20	30-50	10-20	30-40	50-70	5-10	10-30	5-10	10-30	0,1-1,0	0,2-1,0
<i>N</i>	15	9	20	17	16	15	11	15	16	12	23
<i>S<sub>d</sub></i>	0,53	1,05	0,70	0,56	1,02	0,277	0,90	0,520	0,70	0,061	0,187
<i>S<sub>Σr</sub></i>	2,3	1,74	2,5	0,4	1,19	3,91	2,34	5,1	2,35	4,3	13,2
<i>D</i>	3,4	1,7	3,5	1,3	0,8	5,0	2,1	4,3	2,3; 1,4	9,0	13,0
<i>Z</i>	0,47	0,98	1,4	3,25	0,67	1,28	0,9	0,84	1,0; 0,9	2,09	0,98
<i>t<sub>d</sub></i>	1,75	1,86	1,73	1,75	1,75	1,75	1,81	1,75	1,75	1,78	1,71
<i>t<sub>φ</sub></i>	0,86	0,68	0,006	0,7	2,27	2,70	2,65	0,35	0,99	2,247	0,122
<i>N</i>	84		108	120		84		84			
<i>S<sub>bm. r</sub></i>	2,04		1,3	0,50		1,73		1,88			
<i>Z<sub>bm</sub></i>	1,67		2,1	2,0-1,6		2,9-1,2		2,29-1,22-0,74			

*N* — число проб; *S<sub>d</sub>* — среднее квадратическое отклонение по результатам сопоставления данных рентгеноспектрального локального и химического методов; *S<sub>Σr</sub>* — суммарная относительная погрешность; *D* — допуск по III категории [32]; *Z* — запас точности; *t<sub>d</sub>* — критерий Стьюдента (табличный); *t<sub>φ</sub>* — критерий Стьюдента экспериментальный; *S<sub>bm. r</sub>* — среднее квадратическое отклонение случайной погрешности, характеризующее воспроизводимость результатов; *Z<sub>bm</sub>* — запас точности [32].

в диапазоне  $\pm 2\%$ . Проведенные в табл. 32 и на рис. 10 данные свидетельствуют о том, что запас точности по воспроизводимости выше, чем запас точности, полученный при сравнении с данными химического анализа. При незначимой систематической погрешности это подтверждается также результатами пересчета анализов рентгеноспектральным и химическим методами на кристаллохимическую формулу минерала. В качестве примера в табл. 33 приведены результаты анализов этими методами. Там, где анализы обоими методами хорошо согласуются между собой, коэффициенты в кристаллохимических формулах близки к теоретическим. Там, где в анализах наблюдается значимое расхождение, коэффициенты в формулах, рассчитанных по анализам химическим методом, значимо отличаются от теоретических, а коэффициенты в формулах, рассчитанных по данным рентгеноспектрального анализа, хорошо согласуются с теоретическими.

Методика основана на возбуждении линейчатого (характеристического) рентгеновского спектра электронным пучком, индификации элемента по длине волны характеристической линии, измерении интенсивности рентгеновского излучения этой линии и сопоставлении ее с интенсивностью той же линии для стандартного образца с известным содержанием анализируемого элемента

$$C_i \approx \frac{I_{ij}^{\text{обп}}}{I_{ij}^{\text{ст}}} C_i^{\text{ст}}, \quad (9)$$

где  $C_i$ ,  $C_i^{\text{ст}}$  — содержание  $i$ -го элемента в образце и стандарте соответственно;  $I_{ij}^{\text{обп}}$ ,  $I_{ij}^{\text{ст}}$  — интенсивность рентгеновского излучения  $j$ -й линии  $i$ -го элемента в образце и стандарте.

Для учета матричного эффекта выражение (9) необходимо умножить на общий поправочный коэффициент  $F_i(c)$ , зависящий от состава образца

$$C_i = \frac{I_{ij}^{\text{обп}}}{I_{ij}^{\text{ст}}} C_i^{\text{ст}} F_i(c). \quad (10)$$

Для определения  $F_i(c)$  используется способ расчета поправок на атомный номер  $F(Z)$  и поглощение  $F(\mu)$ . Здесь  $Z$  — порядковый номер элемента, а  $\mu$  — массовый коэффициент поглощения, основанный на теоретических зависимостях интенсивности аналитической линии от содержания элемента.

Поправками на характеристическую флуоресценцию и флуоресценцию от тормозного спектра можно пренебречь. Тогда

$$F_i(c) = F_i(Z) F_i(\mu).$$

**Сопоставление результатов рентгеноспектрального локального  
и химического методов анализа**

Элементы	Образцы									
	У-39		У-42		ИП-4Г		Р-624		УП	
	$C_{p. c}$	$C_{хим}$	$C_{p. c}$	$C_{хим}$	$C_{p. c}$	$C_{хим}$	$C_{p. c}$	$C_{хим}$	$C_{p. c}$	$C_{хим}$
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,10	0,01	0,02	0,01	0,09	0,02	0,08	0,01	0,1
MgO	2,03	19,00	7,7	7,04	13,9	13,74	9,4	9,5	18,2	18,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,4	18,00	21,5	20,15	23,0	22,65	22,9	22,63	17,8	17,66
SiO <sub>2</sub>	41,3	41,95	39,1	41,66	40,5	41,02	40,2	40,08	40,6	42,02
K <sub>2</sub> O	0,005	0,003	0,008	He обн.	0,003	0,01	0,068	0,06	0,005	0,02
CaO	5,3	5,90	6,2	5,99	6,8	6,93	14,0	13,73	7,3	7,11
TiO <sub>2</sub>	0,3	0,4	0,07	0,12	0,05	0,06	0,12	0,09	0,76	0,71
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,9	4,9	0,1	0,06	0,12	0,11	0,01	He обн.	6,39	5,69
Mn	0,38	0,55	0,68	0,58	0,33	0,33	0,33	0,29	0,46	0,42
FeO	7,5	8,33	25,2	23,62	14,9	14,53	13,2	12,51	7,9	7,36
Σ	99,4	99,13	100,46	99,24	99,6	99,47	100,24	98,97	99,41	99,34
Лаборатория	ИГЕМ		ИГЕМ		ВИМС		ВИМС		ВИМС	

Пересчет анализов на кристаллохимическую формулу минерала

- У-39 р. с (Mg<sub>2,20</sub>Ca<sub>0,41</sub>Mn<sub>0,02</sub>Fe<sub>0,33</sub>)<sub>3,01</sub> (Al<sub>1,57</sub>Ti<sub>0,02</sub>Cr<sub>0,34</sub>Fe<sub>0,07</sub>)<sub>2,00</sub> Si<sub>2,99</sub>  
хим (Mg<sub>2,07</sub>Ca<sub>0,46</sub>Mn<sub>0,03</sub>Fe<sub>0,37</sub>)<sub>2,93</sub> (Al<sub>1,55</sub>Ti<sub>0,02</sub>Cr<sub>0,28</sub>Fe<sub>0,15</sub>)<sub>2,00</sub> Si<sub>3,07</sub>
- У-42 р. с (Mg<sub>0,87</sub>Ca<sub>0,51</sub>Mn<sub>0,04</sub>Fe<sub>1,58</sub>)<sub>3,00</sub> (Al<sub>1,95</sub>Cr<sub>0,01</sub>Fe<sub>0,04</sub>)<sub>2,00</sub> Si<sub>3,00</sub>  
хим (Mg<sub>0,82</sub>Ca<sub>0,50</sub>Mn<sub>0,04</sub>Fe<sub>1,10</sub>)<sub>2,76</sub> (Al<sub>1,85</sub>Ti<sub>0,01</sub>Fe<sub>0,11</sub>)<sub>2,00</sub> Si<sub>3,24</sub>
- ИП-4Г р. с (Mg<sub>1,53</sub>Ca<sub>0,53</sub>Mn<sub>0,02</sub>Fe<sub>0,92</sub>)<sub>3,00</sub> (Al<sub>2,00</sub>Cr<sub>0,01</sub>)<sub>2,01</sub> Si<sub>2,99</sub>  
хим (Mg<sub>1,51</sub>Ca<sub>0,55</sub>Mn<sub>0,02</sub>Fe<sub>0,82</sub>)<sub>2,96</sub> (Al<sub>1,97</sub>Cr<sub>0,01</sub>Fe<sub>2,02</sub>)<sub>3,03</sub>
- Р-624 р. с (Mg<sub>1,04</sub>Ca<sub>1,11</sub>Mn<sub>0,02</sub>Fe<sub>0,82</sub>)<sub>2,99</sub> (Al<sub>2,01</sub>Ti<sub>0,01</sub>)<sub>2,02</sub> Si<sub>2,99</sub>  
хим (Mg<sub>1,06</sub>Ca<sub>1,11</sub>Mn<sub>0,02</sub>Fe<sub>0,79</sub>)<sub>2,98</sub> (Al<sub>2,00</sub>Ti<sub>0,01</sub>)<sub>2,01</sub> Si<sub>3,01</sub>
- УП р. с (Mg<sub>1,99</sub>Ca<sub>0,57</sub>Mn<sub>0,03</sub>Fe<sub>0,43</sub>)<sub>3,02</sub> (Al<sub>1,54</sub>Ti<sub>0,04</sub>Cr<sub>0,37</sub>Fe<sub>0,05</sub>)<sub>2,00</sub> Si<sub>2,98</sub>  
хим (Mg<sub>1,99</sub>Ca<sub>0,57</sub>Mn<sub>0,03</sub>Fe<sub>0,31</sub>)<sub>2,93</sub> (Al<sub>1,52</sub>Ti<sub>0,04</sub>Cr<sub>0,33</sub>Fe<sub>0,11</sub>)<sub>2,00</sub> Si<sub>3,08</sub>

Для десяти определяемых элементов можно написать систему из десяти уравнений вида

$$C_i = K_i F_i(Z) F_i(\mu),$$

где  $K_i$  — правая часть уравнения (9),  $i = 1, 2, \dots, 10$ .

Так как параметры функций  $F_i(Z)$  и  $F_i(\mu)$  в свою очередь зависят от состава образца, т. е. суммы  $C_i$ , то такая система решается или способом гипотетического состава, или способом итераций с применением ЭВМ.

*Аппаратура.* Рентгеноспектральный микроанализатор типа МР-6, MS-46, «Камибакс», УХА-3А, УХА-5А и др.

*Подготовка образцов к анализу.* Для анализа используются каменный материал, отдельные зерна минералов размером 0,1 мм и более и комбинированные шлифы. Использование последних для количественного анализа менее предпочтительно. Как правило, состояние их поверхности не отвечает требованиям анализа.

Из каменного материала приготавливаются аншлифы. Их анализируемая поверхность должна быть тщательно отшлифована, не иметь царапин, раковин, завалов на краях аншлифов и отдельных зерен минералов. Если материал представляется в виде зерен, то последние запрессовываются в обойму из латуни размером 5—7 мм в диаметре с помощью эпоксидной смолы или другого связующего материала. В эпоксидную смолу добавляется электропроводящий наполнитель: медный порошок, сажа в соотношении примерно 2:1. Качество полировки контролируется с помощью оптического микроскопа.

Обоймы с образцами или аншлифы в количестве 6—7 штук с помощью сплава вуда монтируются в дюралиевую обойму размером под держатель образцов, которые прилагаются к микроанализатору. В другую такую же обойму монтируются стандартные образцы. Торцевые поверхности малых и больших обоей должны быть строго плоскопараллельны. Для монтажа образцы рабочими поверхностями кладут на отполированное стекло, отмечают расположение, накрывают обоймой, в которую заливают расплавленный вуд. Смонтированные обоймы закрепляют в держатель, с помощью оптического микроскопа проверяется чистота и плоскопараллельность рабочих поверхностей.

На рабочую поверхность образцов и стандартов напыляется металлическая пленка. Для напыления используется чистая медь в виде порошка или мелкой стружки. Напыление производится в вакуумном напылителе типа ВУП-2К. Для этого в лодочку из листового тантала или молибдена толщиной 0,08—0,1 мм помещают 3—4 мг меди. Напыляемые образцы помещают над лодочкой на высоте примерно 15—20 см. Нагрев лодочки должен быть плавным, с некоторым предварительным прогре-

вом при более низкой температуре, чем температура испарения металла. Качество напыления контролируется по напылению на поверхности чистого фарфорового осколка, который помещается вместе с образцами.

После напыления, чтобы обеспечить надежную электропроводность образца с корпусом держателя, поверхность образца, свободную от анализируемых участков, покрывают серебряной краской (серебряная пудра с наполнителем). Эту операцию необходимо соблюдать для участков поверхности эпоксидной смолы.

В качестве стандартных образцов использовались природные соединения по возможности близкого химического состава и строения к исследуемым минералам. Перечень используемых стандартных образцов и их данные приведены в табл. 34.

ТАБЛИЦА 34

Стандартные образцы и их состав

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм	Название стандарта	Содержание элементов в стандартном образце, %
Al Si	8,337 7,126	Санидин	SiO <sub>2</sub> — 65,09; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 19,37; TiO <sub>2</sub> — 0,07; FeO — 0,05; MnO — 0,02; CaO — 0,41; Na <sub>2</sub> O — 3,48; K <sub>2</sub> O — 12,17
Mg Ca	9,889 3,359	Диопсид	MgO — 18,3; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0,04; SiO <sub>2</sub> — 55,5; CaO — 25,9; TiO <sub>2</sub> — 0,04; FeO — 0,06
K	3,742	Микроклин	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 18,4; SiO <sub>2</sub> — 65,3; K <sub>2</sub> O — 16,9
Na	11,909	Альбит	Na <sub>2</sub> O — 11,9; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 19,5; SiO <sub>2</sub> — 68,5; K <sub>2</sub> O — 0,3; CaO — 0,1
Ti	2,748	Анализ	TiO <sub>2</sub> — 100
Cr	2,291	Уваровит	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 4,4; SiO <sub>2</sub> — 35,3; CaO — 34,1; TiO <sub>2</sub> — 0,6; Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 23,7; FeO — 0,7
Mn	2,103	Родонит	MgO — 0,7; SiO <sub>2</sub> — 45,2; CaO — 3,0; TiO <sub>2</sub> — 0,4; MnO — 51,0; FeO — 0,1
Fe	1,937	Альмандин	MgO — 8,7; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 22,1; CaO — 0,8; MnO — 0,6; FeO — 29,7; SiO <sub>2</sub> — 38,8

*Измерение интенсивности аналитических линий.* Микроанализатор настраивается и юстируется согласно техническим требованиям, изложенным в инструкции к прибору.

В качестве аналитических линий для всех элементов используются  $K_{\alpha 1,2}$ -линии.

Настройка спектрометров на линию проводится по стандартным образцам. Режим амплитудного анализатора дифференциальный. Ускоряющее напряжение для всех элементов 20 кэВ, ток зонда 40 нА. Одним из основных источников погрешности анализа является недостаточная стабильность тока зонда, попадающего на образец. Поэтому измерение интенсивности при количественном анализе рекомендуется проводить в режиме непосредственной стабилизации тока. Если таковой в приборе отсутствует, то ток зонда необходимо контролировать по измерительному прибору тока поглощенных электронов на металлическом образце. Нестабильность тока зонда определяет, как часто необходимо измерять интенсивность на стандартном образце. При стабилизации тока стандарт измеряется через 5—6 образцов.

Измерение интенсивности проводится в нескольких «точках» (3—5 дней). Причем замерам, которые используются для расчета состава, предшествуют измерения по выявлению однородности минерала, оцениваемой по воспроизводимости интенсивности отдельных элементов в разных точках.

*Расчет содержания элементов.* Алгоритм расчета поправок. Поправка на атомный номер определяется как

$$F_i(Z) = \frac{(R/S)_i^{\text{ст}}}{(R/S)_i^{\text{обп}}},$$

где  $R$  — фактор обратного рассеяния электронов;  $S$  — фактор торможения электронов.

Для образцов и стандартов сложного состава (состоящих более, чем из одного элемента) фактор обратного рассеяния равен [80, 8]

$$R_i^* = 1 - \eta^* [I(U_{0i}) + \eta^* G(U_{0i})]^{1,67},$$

где  $\eta^*$  — коэффициент обратного рассеяния электронов для образца сложного состава  $\eta^* = \sum_{i=1}^{11} \eta_i C_i$ ; здесь  $\eta_i$  — коэффициент обратного рассеяния чистого  $i$ -го элемента, зависящий от  $Z$ :

$$\eta_i = (-52,379 + 150,48371Z_i - 1,673737Z_i^2 + 0,00716Z_i^3) 10^{-4};$$

$$I(U_{0i}) = 0,33148 \ln L_{0i} + 0,05596 (\ln U_{0i})^2 - 0,06339 (\ln U_{0i})^3 +$$

$$+ 0,00947 (\ln U_{0i})^4;$$

$$G(U_{0i}) = [2,8789 \ln U_{0i} - 1,51307 (\ln U_{0i})^2 + 0,81312 (\ln U_{0i})^3 -$$

$$- 0,08241 (\ln U_{0i})^4] / U_{0i}$$

(здесь  $U_{0i} = \frac{E_{0i}}{E_{ci}}$ ,  $E_{0i}$  — ускоряющее напряжение при определении  $i$ -го элемента;  $E_{ci}$  — потенциал возбуждения аналитической линии  $i$ -го элемента).

Фактор торможения вычисляется по формуле

$$S_i^* = \sum_{i=1}^{11} \frac{Z_i}{A_i} C_i \left[ \ln \frac{(E_{0i} + E_{ci}) 0,583}{J^*} \right],$$

$Z_i$  — порядковый номер элемента;  $A_i$  — относительная атомная масса элемента,

$$\ln J^* = \sum_{i=1}^{11} \left[ \frac{Z_i}{A_i} C_i \ln (0,0135 Z_i) \right] : \sum_{i=1}^{11} \frac{Z_i}{A_i} C_i.$$

Поправка на поглощение определяется как

$$F_i(\mu) = \frac{F_i(x)^{\text{ст}}}{F_i(x)^{\text{обр}}},$$

где  $F_i(x)^{\text{ст}}$ ,  $F_i(x)^{\text{обр}}$  — функция поглощения соответственно для стандарта и образца [80]

$$F_i(x) = (1 + h^*) / \left( 1 + \frac{x_i^*}{\sigma_i} \right) \left[ 1 + h^* \left( 1 + \frac{x_i^*}{\sigma_i} \right) \right],$$

$$h^* = 1,2 \sum_{i=1}^{11} \frac{A_i}{Z_i^2} C_i,$$

$$x^* = \operatorname{cosec} \theta \sum_{i=1}^{11} \mu_i C_i,$$

$\mu_i$  — массовый коэффициент поглощения аналитической линии в  $i$ -м элементе,

$$\sigma_i = \frac{4,5 \cdot 10^5}{E_{0i}^{1,65} - E_{ci}^{1,65}},$$

$\theta$  — угол выхода рентгеновского излучения.

*Методы расчета поправок.* Расчет содержания элементов можно проводить вручную с использованием электронных калькуляторов типа «Искра 124», «Электроника» и других, полуавтоматически с применением программноуправляемых ЭКВМ типа «Искра 125» и автоматически по специально разработанным программам для ЭВМ средней мощности типа М222, СМ-1, СМ-4 и др.

В ручном и полуавтоматическом режимах для расчета поправок используется способ гипотетического состава. Этот способ основан на допущении, что при одном и том же содержании определяемого элемента в определенном диапазоне изменения состава образца интенсивность линии рентгеновского излучения остается постоянной.

Гипотетический состав выбирают с учетом следующих параметров: содержания отдельных элементов, найденных по фор-

муле (9), в образце и стандарте; массовых коэффициентов поглощения для аналитических линий; среднего порядкового номера анализируемого образца и стандарта. Исходя из этих факторов содержания отдельных элементов в образце, рассчитанных по формуле (9), исправляют таким образом, чтобы сумма была равна 100 %. Для определения гипотетических содержаний можно использовать поправки  $F_i(c)$ , полученные из предшествующих анализов таких же минералов, или теоретической состав, если анализируемый минерал известен.

Имея гипотетический состав, рассчитывают значения поправок  $F_i(c)$  по вышеописанному алгоритму и находят содержание элементов по формуле (10). Если полученные содержания элементов для основных минералообразующих компонентов отличаются от гипотетических более чем на 2—3 %, то расчет поправок необходимо повторить, взяв в качестве гипотетического состав, полученный из первого расчета поправок.

При расчете содержаний по программе система уравнений (9) решается способом итераций. Этот способ заключается в том, что на первом шаге итераций для расчета поправок используются нормированные до 100 % содержания ( $C_{i0}$ ), полученные из уравнения (9). Значения поправок необходимы для определения содержаний ( $C_{i1}$ ), которые также нормируются, и затем для расчета поправок на втором шаге итераций. Процесс повторяется до тех пор, пока модуль разности между содержанием  $i$ -го элемента на  $n$ -м шаге и  $n + 1$  не будет равен заданной величине (итерационный процесс сходится) или пока не выполнится заданное число итераций (процесс не сходится).

Нормирование компонентов состава выражают в содержаниях оксидов, которые перед вычислением поправок переводятся в металлы. Содержание кислорода определяется как разность между 100 % и суммой содержания металлов.

## 3.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПОЛНОМ АНАЛИЗЕ СИЛИКАТОВ

### 3.5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (II)

Оксид железа(II) в силикатных горных породах определяют титриметрическим или фотометрическим методом после разложения пробы фтористоводородной или серной кислотами в атмосфере углекислого газа. Трудно разлагаемые минералы — турмалин, сподумен, топаз, ставролит, хромит, гранат, мусковит, ильменит, циркон, силлиманит, андалузит и некоторые другие разлагают по методу Шейна смесью серной и фосфорной кислоты в присутствии оксида ванадия(V) [Инструкции НСАМ № 50 и 51 X].

**МЕТОДИКА IV-X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА(II)  
ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Методика рекомендуется для определения FeO в силикатах при содержании 0,25 % и больше по III категории точности. Она не применима к материалам, содержащим U(IV), V(V), Mn(II) и более 1 % органических примесей.

Титриметрический метод основан на окислении Fe<sup>2+</sup> раствором бихромата калия в процессе титрования. В качестве индикатора применяют дифениламинсульфовую кислоту или дифениламинсульфанат бария. Вскрытие силиката осуществляется обработкой смесью серной и фтористоводородной кислот в платиновом тигле или сосуде из фторопласта.

*Специальные реактивы.* 1. Насыщенный раствор борной кислоты. Около 5 г кристаллической H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> растворяют в 100 мл дистиллированной воды (раствор готовится накануне).

2. Смесь фосфорной и серной кислот. В колбу вместимостью 1000 мл наливают 500 мл воды. Затем осторожно приливают 150 мл серной кислоты ( $d = 1,84$ ), а затем 150 мл ортофосфорной кислоты ( $d = 1,70$ ). По охлаждении доводят до метки водой.

3. Индикатор дифениламинсульфанат натрия или бария, 5 %-ный раствор.

4. Бихромат калия 0,1 н. раствор. 1 мл 0,1 н. раствора K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> соответствует 0,007 184 г FeO.

*Выполнение анализа.* Навеску 0,1—0,5 г (в зависимости от содержания оксида железа(II) помещают в стаканчик из фторопласта-4 вместимостью 50 мл, смачивают 2—3 мл прокипяченной и охлажденной дистиллированной воды, приливают 10—20 мл серной кислоты (1 : 3), тигель закрывают крышкой и осторожно нагревают до кипения. Затем добавляют 5—7 мл фтористоводородной кислоты. Стаканчик плотно завинчивают, ставят на плитку, покрытую асбестом (при работе во фторопласте температура должна быть не выше 230°), и слегка кипятят 15—20 мин. Этого времени вполне достаточно для полного разложения навески, редко прибегают к более длительному нагреванию. Если проба не полностью разложилась, время увеличивают до 30 мин. После разложения стаканчик открывают и содержимое его выливают в стакан вместимостью 500 мл, в который предварительно внесено 50 мл насыщенного раствора борной кислоты.

Стаканчик и крышку тщательно обмывают водой. В полученный раствор вносят 15 мл ортофосфорной и серной кислот и титруют 0,05—0,25 н. раствором бихромата калия с индикатором дифениламинсульфанат бария до перехода зеленой окраски раствора в сине-фиолетовую или синюю. Параллельно ведут контрольный опыт на реактивах. По объему бихромата, затраченного на титрование, рассчитывают содержание Fe(II) в пробе.

**Примечание.** Употребляемые для разложения серная и фтористоводородная кислоты не должны содержать окисляющих веществ. Испытание на присутствие последних производится прибавлением к разбавленной кислоте одной или двух капель раствора  $\text{KMnO}_4$ . В случае отсутствия окисляющих веществ раствор приобретает слаборозовую окраску, не исчезающую в течение нескольких минут. При небольшом содержании окисляющихся веществ их окисляют прибавлением нескольких капель  $\text{KMnO}_4$  до проявления слаборозовой окраски.

#### МЕТОДИКА V-X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА(II) ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методика рекомендуется для определения  $\text{FeO}$  при содержании 0,02—2 % по III категории точности в силикатных породах, не содержащих окислителей.

Фотометрический метод основан на реакции взаимодействия  $\text{Fe(II)}$  с 2,2-дипиридилем с образованием комплексного соединения, окрашенного в интенсивный красный цвет. Реакция очень чувствительна и специфична. Окрашенное соединение устойчиво к кислороду и не изменяется в течение длительного времени. Присутствие фтора не мешает определению. Метод может быть применен для определения закиси железа в силикатах разлагаемых фтористоводородной кислотой.

*Специальные реактивы.* 1. 2,2-дипиридила 0,5%-ный раствор 0,5 г реагента растворяют в 5—8 мл 0,1 н.  $\text{HCl}$  и ~ 10 мл воды. После растворения объем доводят до 100 мл воды.

2. Стандартный раствор железа. 0,5466 г соли Мора  $\text{FeSO}_4 \times (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л прокипяченной дистиллированной воды, содержащей 2 мл концентрированной серной кислоты. 1 мл раствора содержит 0,1 мг  $\text{FeO}$ . Титр раствора проверяют титриметрическим методом титрованием раствором бихромата калия.

*Выполнение анализа.* Пробу разлагают так же, как и при определении железа титриметрическим методом. После разложения горячий раствор струей воды переносят в мерную колбу на 250 мл, куда предварительно налито 100 мл насыщенного раствора борной кислоты. Стаканчик и крышку тщательно отмывают водой.

Раствор в колбе доводят водой до 200—230 мл, закрывают пробкой и по охлаждению доливают водой до метки и перемешивают. Полученный раствор может быть использован для определения закиси железа в течение 2—3 дней.

Для фотометрического определения отбирают пипеткой 10—25 мл приготовленного раствора, помещают в мерную колбу на 100 мл, приливают 10 мл 50 %-ного раствора ацетата натрия\*, 2 мл раствора 2,2-дипиридила, доливают водой до метки и тщательно перемешивают. Через 30 мин измеряют абсорбцию раствора при  $\lambda = 530$  нм на фотоколориметре или

\* Этого количества ацетата натрия достаточно для проведения нейтрализации и создания необходимой среды раствора ( $\text{pH}=4$ ).

спектрофотометре, в кюветах с толщиной слоя 20 или 10 мм по отношению к раствору контрольного опыта. Содержание FeO находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл отбирают пипеткой 0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,00; 3,0; 7,0 и 10 мл стандартного раствора железа, содержащего 0,1 мг/мл FeO, приливают по 2 мл 10 %-ного гидроксид-аминна, 10 мл 50 %-ного раствора ацетата натрия и 2 мл 0,5 %-ного раствора 2,2-дипиридила. Раствор разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и через 30 мин измеряют абсорбцию раствора по отношению к нулевому раствору.

По полученным данным строят график зависимости абсорбции раствора от концентрации железа (II).

### 3.5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ

В общем анализе силикатов определение натрия и калия выполняют из отдельной навески методом фотометрии пламени после переведения пробы в раствор. Чаще применяют простые и надежные методики, основанные на возбуждении спектра этих элементов в низкотемпературных пламенах, в которых спектры других компонентов силикатов проявляются в незначительной степени и не мешают анализу даже при использовании простейших «бездисперсионных» фотометров со светофильтрами и фотоэлементами (типа «Цейсса, Ланге, ГП-21 А и т. п.).

#### МЕТОДИКА XI-C. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИИ ПЛАМЕНИ

Данная методика, разработанная М. А. Воронковой и П. Н. Васильевым в 1961—1962 гг. [Инструкция НСАМ № 44—X], хорошо зарекомендовала себя на практике. Она предназначена для определения оксидов натрия и калия во всем диапазоне встречаемых в силикатных горных породах содержаний 0,08—12 % Na<sub>2</sub>O или K<sub>2</sub>O), причем для содержаний их оксидов выше 0,1 % погрешность определений удовлетворяет петрохимическим требованиям (категории II—III [32]), но при содержаниях меньше 0,1 % воспроизводимость и точность результатов достигает 30—50 % отн. \*.

В основе методики — разложение силикатов фтористоводородной и серной кислотами с последующим удалением избытка серной кислоты выпариванием и переведением определяемых

\* Малые содержания натрия и калия, характерные для ультраосновных горных пород, не определяются методом фотометрии пламени с меньшими, чем 30—50 %, погрешностями и в тех случаях, когда пользуются спектрофотометрами; для этих же целей предложена специальная методика, основанная на разложении ультраосновных горных пород смесью кислот, выделении щелочных металлов на катионите и определении их содержаний в элюате атомно-абсорбционным методом с погрешностью  $\sigma_{r,b} \sim 1-2\%$  при содержании 0,01—0,1 % [87].

элементов в слабокислый раствор ( $pH=2$ ) для фотометрического определения натрия и калия в пламени светильного газа. В качестве аналитических линий используются дублеты: Na I 589,0 и 589,6 нм, K I 766,5 и 769,5 нм, причем применяют отдельные светофильтры с соответствующей полосой пропускания линий натрия или калия, которыми одновременно отфильтровывается излучение интенсивной линии кальция (422,7 нм), а также красной молекулярной полосы CaO (609,7 нм).

Достоинства данной методики, в том числе ее простота и надежность, обусловлены относительно низкой температурой используемого пламени светильный газ-воздух (1800 °С), благодаря чему практически исключаются помехи со стороны спектров других элементов, не возбуждаемых в этих условиях, и ослабляется влияние состава. В частности, не наблюдается усиления линий натрия или калия за счет их взаимного влияния; не мешают определению даже большие количества алюминия, а также калия, железа и титана.

*Специальные реактивы.* 1. Стандартный раствор хлорида натрия, 0,1 н. 5,8448 г хлорида натрия вносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора содержит 3,099 мг оксида натрия.

2. Стандартные растворы хлоридов натрия и калия. Раствор А. 0,7915 г хлорида калия, х.ч. или сп.ч., растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 л, прибавляют 161,3 мл стандартного 0,1 н. раствора хлорида натрия, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора содержит 500 мкг оксида натрия и 500 мкг оксида калия.

Раствор Б. 20 мл раствора А вводят в мерную колбу вместимостью 200 мл, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора Б содержит 50 мкг оксида натрия и 50 мкг оксида калия.

3. Шкала стандартных растворов готовится в 16 мерных колбах по 500 мл. В первые шесть колб вводят по 10, 20, 30, 40, 50, 60 мл стандартного раствора Б, в остальные десять колб — 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100 мл стандартного раствора А, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора шкалы содержит: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мкг оксида натрия или оксида калия.

*Основная аппаратура и оборудование.* 1. Пламенный фотометр с набором светофильтров и стабилизатором напряжения питания фотоэлементов (фотометры производства ГДР: типа Ланге модель 6 или Цейсса модель III).

2. Стеклоянная вертикальная горелка (высота 120 мм, диаметр 16 мм, расширенное сопло диаметром 20 мм по высоте сопла 40 мм) с насадкой в виде сита (30 отверстий по 1 и 2 мм).

3. Стеклоянный смеситель газа с воздухом, с расширением выходного диаметра до 16 мм (для присоединения горелки).

4. Воздушный насос (0,4 атм) с ресивером на 10 л.

5. Газовый редуктор (как в фотометре типа Ланге).

*Выполнение анализа.* Навеску 0,1000—0,2500 г помещают в платиновую или тефлоновую, или стеклоуглеродную чашку смачивают водой, прибавляют 5—10 мл 40 %-ной фтористоводородной кислоты, 4—5 мл серной кислоты (1 : 1) и, изредка перемешивая шпателем, упаривают на электроплитке до появления густых паров серной кислоты. Если проба не разложилась, прибавляют еще 5 мл фтористоводородной кислоты и вновь упаривают до выделения густых паров серной кислоты. К горячему раствору прибавляют осторожно несколько капель азотной кислоты ( $d = 1,4$ ) и снова упаривают до выделения густых паров, повторяя обработку до полного сжигания органического вещества. Чашку охлаждают, смывают водой и упаривают до выделения густых паров. Обработку водой и упаривание повторяют, затем упаривают досуха (до полного удаления паров серной кислоты). Сухой остаток смывают 70—100 мл воды (в зависимости от предполагаемого разведения раствора) в стакан вместимостью 100—200 мл и кипятят 5—10 мин. Остывший раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100 или 200 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

При анализе трудноразлагаемых материалов (турмалин, топаз, андалузит) предварительно тонко измельченную и прокаленную при 1000 °С в течение получаса пробу обрабатывают фтористоводородной кислотой, упаривая раствор досуха. Остаток смешивают с фтористым аммонием, сплавляют на электрической плитке, удаляют избыток фтористого аммония прокаливанием на газовой горелке и переводят фториды в сульфаты упариванием с серной кислотой. Сухой остаток смывают водой в стакан и кипятят 5—10 мин. По охлаждении раствор с осадком переводят в мерную колбу (100—или 200 мл), доводят до метки водой и перемешивают. Для вскрытия берилла навеску спекают с карбонатом кальция и хлоридом аммония [22].

Раствор, полученный одним из этих способов, фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, и в этом основном растворе определяют натрий и калий, как описывается в инструкции к применяемому фотометру\*.

Измерение интенсивности сигнала ведут, поддерживая избыточное давление воздуха в горелке равным 0,4 атм (1 атм = 101,325 Па); подачу светильного газа регулируют так, чтобы на ситовой насадке горелки возникали устойчивые голубые язычки, а в редукторе газа было возможно считать пу-

---

\* По наблюдениям Г. Е. Каленчук [26], осадок сульфатов и основных сульфатов не окклюзирует определяемых элементов, если раствор с осадком выдерживают не менее 1 сут, но когда раствор отфильтровывают немедленно, с осадком может быть потеряна значительная часть щелочных металлов.

зырьки (высота пламени 10—15 см). Процесс измерения интенсивности линии определяемого элемента в пробе и градуирование сигнала по стандартным растворам (применяют метод «ограничивающих растворов») организуют так же, как описано в методике I-C. При необходимости измеряемые растворы разбавляют водой в несколько раз.

Содержание ( $\bar{x}$ ) оксида натрия (калия) в измеряемом растворе вычисляют по формуле

$$\bar{x} = C_2 + \frac{C_1 - C_2}{a_1 - a_2} (a - a_2),$$

где  $C_1$  — концентрация оксида натрия (калия) в стандартном растворе с большим содержанием, мкг/мл;  $C_2$  — концентрация оксида натрия (калия) в стандартном растворе с меньшим содержанием, мкг/мл;  $a$  — отсчет (интенсивность) по шкале для испытуемого раствора;  $a_1$  — отсчет по шкале стандартного раствора с большим содержанием оксида натрия (калия);  $a_2$  — отсчет по шкале для стандартного раствора с меньшим содержанием оксида натрия (калия).

Содержание  $C$  оксида натрия (калия) в исследуемом материале определяют по формуле

$$C = \frac{\bar{x} \cdot VK}{10^6 m} 100 \%,$$

где  $\bar{x}$  — содержание оксида натрия (калия) в измеряемом растворе, мкг/мл;  $V$  — объем основного раствора, мл;  $m$  — навеска, г;  $K$  — коэффициент дополнительного разбавления основного раствора.

### 3.5.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ И СВЯЗАННОЙ ВОДЫ, А ТАКЖЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

В минералах и горных породах вода может присутствовать в двух формах: а) гигроскопическая вода, т. е. вода, абсорбированная поверхностью твердого вещества, эта вода может быть удалена высушиванием пробы при 105—110 °С; б) химически связанная вода, которая может быть удалена прокаливанием пробы при более высокой температуре.

Гигроскопическая вода (H<sub>2</sub>O) не входит в состав вещества, и количество ее является величиной переменной, зависящей от характера самого вещества, степени его измельчения и влажности окружающего воздуха. Чем тоньше измельчена проба минерала или породы, тем больше ее поверхность и, следовательно, тем больше она может удержать адсорбированной влаги. С увеличением влажности воздуха адсорбция влаги возрастает.

Связанная, или «стехиометрическая», вода (H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>) является составной частью вещества, входящей в него в определенных

стехиометрических отношениях. Различают две формы связанной воды: а) кристаллизационная вода, входящая в кристаллическую решетку вещества в виде молекул  $H_2O$ , например в гипсе  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , в карналите  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; б) конституционная вода, присутствующая в веществе в виде химически связанного водорода или гидроксида; при нагревании молекулы такого вещества разлагаются с выделением воды, например меркаллит  $KHSO_4 (2KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_7 + H_2O)$ , диаспор  $AlO(OH) [2AlO(OH) \rightarrow Al_2O_3 + H_2O]$ .

Следует иметь в виду, что удалить всю адсорбированную воду высушиванием пробы при  $105-110^\circ C$  не всегда удается, некоторое количество ее (до 1 % отн.) может удержаться даже при более высокой температуре. С другой стороны, при  $105-110^\circ C$  в некоторых случаях возможно частичное удаление и связанной ( $H_2O^+$ ). Таким образом, установить четкую границу между температурами удаления гигроскопической и связанной воды, а следовательно, точно определить каждую из этих форм воды не всегда возможно.

Большая потеря воды при высушивании пробы при  $105-110^\circ C$  может указывать на наличие в ней цеолитов и некоторых других минералов, в которых вода связана непрочно.

В частности, для эффузивных горных пород показано [24], что при нагревании большинства из них вода продолжает выделяться по линейному закону до  $180-230^\circ C$ , причем этот процесс обратим, поэтому такая вода может считаться адсорбированной, сопоставимой с  $H_2O^-$  в обычном смысле; другому типу пород (щелочные оливиновые базальты) также свойственно непрерывное выделение воды при нагревании до  $180^\circ C$  и даже выше, но для них процесс необратим; к промежуточному типу принадлежат обсидианы. Все это свидетельствует о весьма относительном, условном, разграничении понятий  $H_2O^-$  и  $H_2O^+$  и для аналитика означает необходимость строгой стандартизации условий определения гигроскопической и связанной воды.

Ниже приводятся широко применяемые в анализе силикатов методики гравиметрического определения гигроскопической и связанной воды (методики VI—X и VII—X). Однако точность (правильность) результатов, получаемых с их использованием, не является удовлетворительной. Вероятно, это является следствием комплекса причин: нестандартности условий определения воды в разных лабораториях, применяемого оборудования, а возможно, и непредставительностью массы анализируемых навесок [32]. Широкое применение физических методов для определения воды представляется не только оправданным, но и необходимым ввиду отсутствия в настоящее время контроля результатов гравиметрии принципиальными методами. Перспективными могут оказаться методы оптической эмиссионной (методика XII-C) и инфракрасной моле-

кулярной спектроскопии (методика XIII-C), рассматриваемые в качестве примеров далее, а также ядерно-физические методы. Можно упомянуть также другие решения, например определение в силикатах воды и гидроксильной группы с помощью амперометрического титрования продуктов термохимического взаимодействия хромата свинца с пробой. В целом проблема правильного определения воды в горных породах и минеральном сырье (ультраосновные породы, бокситы, слюды) еще не решена.

#### МЕТОДИКА VI-X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Гигроскопическую воду определяют по потере в весе навески пробы при высушивании ее при 105—110 °С до постоянной массы (инструкция НСАМ № 120-X).

*Выполнение анализа.* Навеску воздушно-сухой пробы 1 г отвешивают в сухой взвешенный бюкс, помещают с приоткрытой крышкой в сушильный шкаф и сушат при 105—110 °С в течение 2 ч. Закрывают бюкс крышкой, помещают на 30—45 мин для охлаждения в эксикатор и взвешивают. Перед взвешиванием крышку бюкса приоткрывают на 1 с, чтобы выровнять давление в нем с атмосферным. После взвешивания бюкс снова помещают с приоткрытой крышкой в сушильный шкаф на 1 ч и затем, выдержав в эксикаторе, взвешивают. При совпадении результатов первого и второго взвешивания высушивание прекращают, в противном случае бюкс снова помещают на 1 ч в сушильный шкаф и так далее до тех пор, пока результат очередного взвешивания не совпадет с предыдущим (допускается расхождение на  $\pm 0,2$  мг). По разности в массах исходной навески и полученной после высушивания рассчитывают содержание гигроскопической воды в пробе.

Высушенное при 105—110 °С вещество можно в дальнейшем использовать для определения связанной воды.

#### МЕТОДИКА VII-X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ТРУБКАХ ПЕНФИЛЬДА

Метод заключается в выделении воды из навески пробы при прокаливании в стеклянных трубках Пенфильда, конденсировании выделившейся воды и взвешивании ее.

Метод позволяет получать удовлетворительные результаты при следующих условиях: исследуемый материал выделяет воду в течение 15—20 мин при температуре, которую в состоянии выдержать тугоплавкое (молибденовое) стекло; проба не содержит значительных количеств соединений железа(II), карбонатов, органических веществ; отсутствуют элементы, способные образовывать летучие соединения (сера, фтор, хлор и др.).

Перечисленные элементы мешают определению по следующим причинам: железо(II) восстанавливает воду до водорода и занижает результаты определения; карбонаты завышают результаты, так как образующийся оксид углерода(II) остается в трубке; органические вещества завышают результаты вследствие окисления содержащегося в них водорода до воды: хлор, фтор, сера, выделяющиеся при нагревании пробы, также завышают результаты определения.

Многие порообразующие минералы при температуре 800—900 °С выделяют только часть связанной воды. Полное выделение воды из некоторых амфиболов, слюд, минералов каолиновой группы, ставролита, топаза, хондродита и даже таких обычных порообразующих минералов, как эпидоты, происходит при температуре 900—1000 °С и выше и продолжительности прокаливания 1—3 ч. Таким образом, метод Пенфильда с непосредственным прокаливанием навески может применяться для точных анализов лишь с большими ограничениями.

Чтобы снизить температуру разложения и ускорить дегидратацию, измельченную пробу смешивают с плавнем, способствующим разрушению кристаллической решетки минерала. При анализе силикатов плавнем может служить вольфрамат (паравольфрамат) натрия (температура плавления 702 °С) \*. Смешивая измельченный материал с равной массой вольфрамата натрия, можно понизить температуру, необходимую для разрушения, например, базальтового амфибола от 1300 до 800 °С.

Описанный в ходе анализа метод Пенфильда с указанными выше ограничениями позволяет определять общее содержание воды от 0,05 % и больше.

*Аппаратура.* 1. Трубки Пенфильда из тугоплавкого (молибденового) стекла длиной 150—200 мм и внутренним диаметром 6—7 мм, имеющие на запаянном конце шарообразное расширение для навески пробы. На середине трубки имеется одно или два шарообразных расширения для сбора воды.

2. Воронки для засыпания навески в трубку.

3. Насадки.

*Выполнение анализа.* Перед определением трубку Пенфильда высушивают в сушильном шкафу. Высушенную трубку Пенфильда охлаждают в эксикаторе, взвешивают, через стеклянную воронку, всыпают в нее 0,5—1 г пробы, осторожно, чтобы не загрязнить стенок трубки частицами пробы.

Открытый конец трубки закрывают насадкой, чтобы предотвратить возможную потерю воды при нагревании, а также для защиты от попадания в трубку влаги воздуха. Среднюю часть трубки с расширением, служащим холодильником, обма-

---

\* Вольфрамат натрия предварительно высушивают в течение 20—30 мин при 600 °С.

тывают полоской ткани или фильтровальной бумаги, смоченной холодной водой: здесь конденсируются выделяющиеся при нагревании пары воды.

Трубку держат в руке почти в горизонтальном положении (с легким наклоном в сторону открытого конца) и нагревают шарик с навеской вначале на простой горелке, а затем в течение 10 мин на паяльной. Трубку во время нагревания поворачивают, чтобы избежать одностороннего оседания стекла вследствие его размягчения.

Закончив нагревание, шарик с навеской отплавляют, оттягивая его щипцами, и отбрасывают. Оставшуюся часть трубки с водой охлаждают, осторожно, чтобы трением не вызвать электризации поверхности трубки, обтирают сухой тряпочкой, выдерживают 20 мин в весовой комнате, снимают насадку и взвешивают. Взвешенную трубку высушивают в сушильном шкафу, охлаждают, выдерживают 20 мин в весовой комнате и снова взвешивают. По разности между массами трубки с водой и высушенной\* рассчитывают содержание воды в пробе.

Определение содержания общей воды повторяют и берут среднее. Содержание связанной воды получают, вычитая из содержания общей воды содержание гигроскопической.

#### МЕТОДИКА VIII-X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Во всех случаях, когда возможно определить содержание гигроскопической и связанной воды, а также диоксида углерода (особенно в общем анализе горных пород для петрохимических целей), не следует заменять эти определения потерями при прокаливании. Это сильно обесценивает результаты анализа горных пород.

Настоящая методика (инструкция НСАМ № 118-X) устанавливает, что потери при прокаливании (п. п. п.) могут считаться количественной мерой суммарного содержания воды, оксида углерода и органического вещества только при анализе бокситов, силикатных и карбонатных пород и только в тех случаях, когда содержание элементов, искажающих результат определения, настолько мало, что вызываемая ими погрешность незначима по сравнению со случайной погрешностью определения п. п. п., регламентируемой допускаемыми расхождениями [32].

Потерей при прокаливании (п.п.п.) называется выраженное в процентах уменьшение навески порошка исследуемой усредненной пробы за счет улетучивания воды, оксида углерода и органических веществ при прокаливании в определенных условиях. Для определения п. п. п. навеску обычно прокалывают до

\* В результат вносят поправку, полученную для контрольного опыта.

постоянной массы при температуре: бокситы 1000—1100 °С; силикаты 950—1050 °С, карбонаты 900—1000 °С.

Если в анализируемом материале практически не содержится оксида углерода и органического вещества, то п. п. п. равна содержанию воды. Такой случай часто встречается при анализе простых силикатных пород или бокситов.

Определение п. п. п. дает надежные результаты только при несложном составе породы. Результаты определения п. п. п. могут быть искажены в следующих случаях: а) при наличии других летучих компонентов — хлора, фтора, бора, сульфатной и сульфидной серы; б) при значительном содержании элементов, окисляющихся или восстанавливающихся при прокаливании, в первую очередь двухвалентного железа и оксидов марганца; в) при содержании соединений, в которых водород связан очень прочно (слюда, турмалин, топаз, тальк, ставролит, эпидот и др.).

Основным источником искажения результатов определения п. п. п. в горных породах является окисление железа(II) до железа(III), так как окисление не всегда бывает полным, во многих руководствах рекомендуется смачивать прокаленный остаток азотной кислотой и повторно прокалывать. Но при этом не всегда можно достичь полного окисления, особенно если в состав породы входят магнетит, некоторые шпинели и другие подобные минералы. С другой стороны, при высокой температуре возможен и обратный процесс — частичное восстановление железа(III) до железа(II), особенно при малом содержании алюминия. Влияние марганца в силикатных породах невелико. Исключение представляют некоторые осадочные породы, содержащие свободные оксиды марганца. При прокаливании большая часть соединений марганца переходит в  $Mn_3O_4$ .

При 950—1050 °С водород некоторых алюмосиликатных минералов и бокситов может полностью не удалиться. При 1100—1200 °С нередко наблюдается спекание пробы, и не исключена возможность частичного улетучивания щелочных металлов.

Бор и фтор в некоторых породах улетучиваются полностью, в других полностью или частично сохраняются в остатке (турмалин, слюды).

При определении п. п. п. в карбонатных породах уменьшение массы при прокаливании в основном происходит за счет улетучивания оксида углерода, в мергелистых и битуминозных породах — также воды и органических веществ.

Навеску породы прокалывают при температуре не ниже 900—950 °С. Если проба содержит глинистые вещества (мергелистые породы), лучше прокалывать при 1000—1050 °С. Однако при наличии сульфатов (гипс, ангидрит) не следует превышать 900—950 °С, так как, хотя температура разложения

сульфата кальция выше 1200 °С, в присутствии примесей, особенно железа и алюминия, выше 900 °С возможно частичное улетучивание SO<sub>3</sub>.

Температуру следует повышать постепенно во избежание распыления вещества при слишком сильном выделении оксида углерода.

*Выполнение анализа.* Навеску пробы 0,500—1,000 г помещают в прокаленный до постоянной массы фарфоровый или платиновый тигель\* и прокаливают в муфельной печи, сначала медленно повышая температуру, чтобы избежать возможных потерь анализируемого материала при бурном выделении воды или оксида углерода, затем при 950—1050 °С для силикатов, при 1000—1100 °С для бокситов и при 900—1000 °С для карбонатов, не доводя пробу до спекания\*\*. Пробу прокаливают около 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание и взвешивание повторяют до получения постоянной массы, причем при повторных взвешиваниях сначала ставят на чашку весов разновесы, а затем вынимают тигель из эксикатора, так как прокаленные оксиды, как правило, интенсивно поглощают воду и диоксид углерода из воздуха. По разности в массах исходной навески и полученной после прокаливания рассчитывают величину п. п. п. в пробе. Если требуется пересчитать результат на абсолютно сухую навеску, его умножают на величину  $\frac{100}{100 - a}$ , где  $a$  — содержание гигроскопической воды, определенное при 105 °С.

#### МЕТОДИКА XII-С. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ ЭМИССИОННЫМ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

На основе молекулярного спектра гидроксида, образующегося в электрической дуге в результате диссоциации паров воды, разработана методика [75] для прямого дугового спектрографического определения связанной воды в минералах и горных породах. Методика, опробованная [75] на ряде породообразующих и нерудных минералов — мусковите, биотите, роговой обманке, серпентине, ставролите, диаспоре, каолине, тальке, гётите и гипсе — показала удовлетворительную воспроизводимость результатов  $\sigma_{гв}$  (в %): 5,4 — для гипса, ~1 — для серпентина и роговой обманки, 8,4 — для мусковита, однако данных о правильности результатов не имеется. Методика не сложна, но требует тщательного контроля влажности воздуха лабораторного помещения с погрешностью ~1 % (кроме гигрометра в помещении целесообразно иметь заранее постро-

\* При значительном содержании железа не следует прокаливать навеску в платиновых тиглях во избежание восстановления соединений железа при соприкосновении с платиной.

\*\* Если порода содержит сульфаты (гипс), температура прокаливания не должна превышать 900—950 °С.

енное при различной влажности воздуха семейство градуировочных кривых, чтобы судить о существенности влияния влажности и иметь возможность внесения поправок на изменение влажности).

Пределы определения — от десятых долей до 10—15 %  $H_2O^+$ .

*Специальный реактив.* Кварцевый порошок чистый, истертый до —100 меш (буферное вещество).

*Аппаратура и оборудование.*

1. Спектрограф высокой дисперсии, кварцевый или диффракционный.

2. Источник постоянного тока напряжением 340 В.

3. Специальные графитовые «рюмочные» электроды для интенсивного разогревания пробы, с графитовым колпачком, снабженным отверстием для выхода кипящей воды из пробы (рис. 11); верхний электрод заточен на конус.

*Выполнение анализа.* Образец минерала или горной породы измельчают до —100 меш, смешивают с порошком чистого кварца (—100 меш) в соотношении 1:1 и выдерживают смесь, а также специальные графитовые электроды в сушильном шкафу 24 ч при 110 °С, после чего точную навеску смеси около 0,1 г помещают в нижний специальный электрод и снова выдерживают 24 ч при 110 °С. Непосредственно перед анализом электрод с пробой, накрытый графитовым колпачком, устанавливают в штативе вместе с противоэлектродом, юстируют электродный промежуток (7 мм) по оптической оси спектрографа и зажигают дугу постоянного тока от источника напряжением 340 В (проба — анод, сила тока 5 А) и испаряют пробу в течение 110 с, экспонируя спектр гидроксида на фотопластинку. Параллельно ведут контрольный опыт, используя вместо пробы навеску кварца, применяемого в анализе. По результатам фотометрирования плотности почернения молекулярной полосы ОН 306,36 нм и фона спектрограммы, пользуясь характеристикой кривой фотопластинки, вычисляют логарифм относительной интенсивности полосы ОН (за вычетом интенсивности фона) к интенсивности фона, и по градуировочному графику зависимости  $\lg \frac{I_{OH} - I_{ф.сн}}{I_{фон}}$

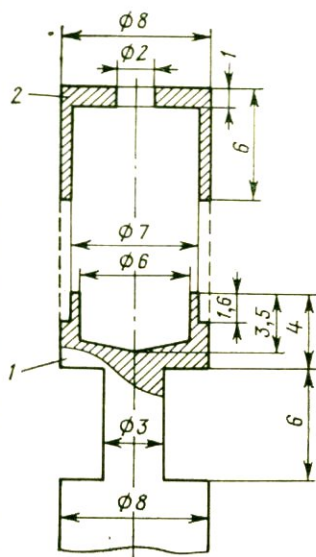


РИС. 11. Специальный графитовый электрод для спектрографического определения воды:

1 — чашечка для пробы на ножке, усиливающей разогревание пробы дугой; 2 — крышечка с отверстием для выхода паров

от  $I_g C_{H_2O}$  в градуированных образцах находят содержание воды. График линеен в области от десятых долей до 10—15 %  $H_2O^+$ . В найденное по графику содержание  $H_2O^+$  вводят поправку контрольного опыта.

#### МЕТОДИКА XIII-C. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ИЗ МАЛЫХ НАВЕСОК

Данная методика предложена И. Бриджером и Ц. Чэндлером [59] для определения связанной воды в горных породах и минералах из малых навесок ( $\sim 2$  мг) методом ИК-спектроскопии с использованием широко известного в этой области метода прессования образцов с бромидом калия [33]. В основе ее лежит предположение о принадлежности пика поглощения при 2,96 мкм спектру поглощения воды (рис. 12), хотя физическая природа явления не была выяснена\*. Они указывают, что пик при 2,96 мкм имеет, во всяком случае, иную природу, чем ранее известные поглощения воды (вибрационный спектр) в области 2,90—2,94 мкм.

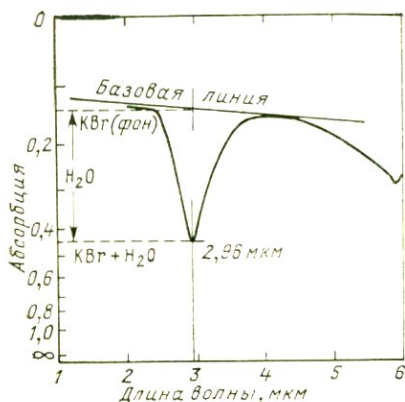


РИС. 12. Вид пика поглощения 2,96 мкм при определении воды методом ИК-спектроскопии с таблеткой из бромида калия и пояснение к методу «базовой линии»

Методика позволяет определять содержание  $H_2O^+$  от десятых долей процента до  $\sim 10$  %. О воспроизводимости результатов не сообщается, однако по разбросу 15 точек различных образцов горных пород, анализированных мето-

дом Пенфильда (витрофир, диабаз и др.) и охарактеризованных средней стандартной погрешностью адекватности  $\bar{S}_{ад} = 0,26$  %  $H_2O$ , можно заключить, что стандартное относительное отклонение  $\sigma_{го}$  %, характеризующее правильность предложенного метода в середине интервала определяемых содержаний, составляет  $\sim 5$  %. Эта оценка, соответственно содержанию  $H_2O^+$ , снижается до 2—3 % с увеличением последнего, но быстро увеличивается с его уменьшением.

Основное достоинство методики по сравнению с методом Пенфильда в том, что содержание  $H_2O^+$  определяется непосредственно

\* Полагают, что пик обусловлен взаимодействием КВг с  $H_2O$  или  $OH^-$ ; для аналитического использования этого явления, когда применяют градуирование по содержанию  $H_2O^+$ , физическая природа пика значения не имеет.

редственно в образце, без выделения воды, чем полностью снимается влияние кинетических факторов, связанных с неодинаковой способностью различных силикатов отдавать воду при повышении температуры. По сравнению с другими ИК-методами [33], ее преимущество в «автоматическом» учете рассеянного света (фона) посредством холостого опыта в каждом определении (фон от КВг фактически служит «внутренним стандартом»). Помехи определению отсутствуют.

Привлечение данного метода в качестве контролирующего, а также его использование при общем анализе силикатов физическими методами представляется весьма целесообразным.

*Специальный реактив.* Бромид калия, х. ч. или сп. ч., истертый и просеянный через металлическое сито (—230 меш), высушенный при 135 °С в течение 48 ч; готовят 25—50 г и после сушки расфасовывают на порции по 3—5 г [33].

*Аппаратура и оборудование.* 1. Инфракрасный спектрофотометр (предпочтительно двухлучевой) для регистрации спектров поглощения в области 3380 см<sup>-1</sup>, модель 21 с оптикой из NaCl фирмы «Перкин—Элмер», отечественные модели ИКС-21 с оптикой из NaCl, ИКС-16 с диффракционной решеткой и др.

2. Пресс лабораторный на расчетное давление не ниже 2000 кг/см<sup>2</sup> любой марки.

3. Дисковый стиратель с рабочими органами из стали любой марки.

*Выполнение анализа.* Приблизительно 50 мг пробы горной породы, предварительно дробленной до 80 меш, доизмельчают в стальном вибронстирателе со стальными шайбами, избегая разогревания материала (дробят четырьмя сериями по 30 с, делая между ними перерывы по 10 с). Точную навеску измельченной, таким образом, пробы ( $2 \pm 0,01$  мг) хорошо перемешивают в вибронстирателе вручную с 298 мг бромида калия, а затем стирают смесь в вибронстирателе двумя сериями по 30 с, с перерывом 10 с, шайбы стирателя удаляют, приставшие к ним частицы возвращают в емкость и смесь подвергают вибрации еще 30 с (без шайб) для достижения однородности. Содержимое количественно переводят в пресс-форму и пресуют таблетку (диск) диаметром 13 мм\*, развивая давление 15 т/дюйм<sup>2</sup> ( $\sim 2100$  кг/см<sup>2</sup>) за 8 мин, затем нагрузку снимают

---

\* Диаметр диска определяется высотой щели спектрофотометра (в данном случае также 13 мм), обычно в пределах 12—25 мм; толщина диска получается соответственно в пределах 2,5—0,5 мм. При толщине  $\sim 1$  мм диск из КВг поглощает  $\sim 5\%$  инфракрасного излучения в области от 2 до 15 мкм [33]. Диаметр диска может быть увеличен (одинаково для проб и градуировочных образцов), но это потребует нежелательного увеличения мощности пресса.

за 4 мин, диск удаляют из прессформы, кладут на тефлоновый кружок и помещают в сушильный шкаф при начальной комнатной температуре, выдерживая далее при 110 °С примерно 16 ч (оставляют на ночь). Обезвоженный от гигроскопической влаги диск на тефлоновом кружке немедленно вставляют в заранее подогретый при 110 °С держатель ИК-спектрофотометра и сканируют спектр поглощения материала по длине волны между 2 и 4 мкм, пока образец «свежий». Параллельно (на двухлучевом спектрофотометре) или последовательно (на однолучевом) в тех же условиях сканируют спектр поглощения, точно так же подогретого диска сравнения, отпрессованного из 300 мг бромида калия, чтобы вычесть при аналитической длине волны 2,96 мкм из общего поглощения ( $H_2O + KBr$ ) фоновое поглощение  $KBr$ . Для этого используют метод «базовой линии» (см. рис. 12).

Результаты измерения абсорбции (с учетом фона) усредняют по двум параллельным дискам с пробой и, пользуясь градуировочным графиком зависимости абсорбции от содержания  $H_2O$  (в %) в градуировочных образцах [ $A - A_{фон}$ ;  $C$  %], определяют искомое содержание связанной воды в пробе. Для градуирования следует применять стандартные образцы состава силикатов, аттестованные по величине  $H_2O^+$ .

#### 3.5.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

Определение фосфора в силикатах с точностью, удовлетворяющей достаточно жестким допустимым расхождениям, остается трудной задачей. Опыт аттестации стандартных образцов состава горных пород показал, что определение фосфора редко бывает удовлетворительным.

Физические методы определения фосфора в силикатах, удовлетворяющие обычным требованиям петрохимии, не разработаны. Перспективы, лучшие для эмиссионной спектроскопии, связаны с применением дифракционных спектрографов высокой дисперсии (обычно мешает железо, предел определения с 0,2 % недостаточен для силикатов) и вакуумных спектрометров (нижний предел для линий  $P I$  178,29 и др. 0,002 %).

Ниже приводится методика, позволяющая получать результаты, не превышающие допустимых расхождений. Следует отметить, что правильность получаемых результатов в значительной степени зависит от способа переведения проб в раствор. Разложение кислотами (включающее удаление кремневой кислоты) позволяет получать более стабильные результаты, чем сплавление с различными флюсами.

МЕТОДИКА IX-X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА  
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методика, предназначенная для определения  $P_2O_5$  при содержании 0,002—10 % по III категории точности [32], основана на измерении абсорбции восстановленного фосфорномолибденового комплекса. Прямолинейная зависимость абсорбции от концентрации фосфора сохраняется в интервале 1—50 мкг  $P_2O_5$  в 50 мл. Максимум абсорбции находится при  $\lambda = 720$  нм. Коэффициент молярного погашения 16150. Минимально определяемое содержание 0,02 мкг/мл  $P_2O_5$ .

*Специальные реактивы.* 1. Стандартный раствор фосфата. Навеску  $KH_2PO_4$ , предварительно выдержанного в течение суток в эксикаторе над серной кислотой 0,2197 г, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 500 мл. Раствор содержит 100 мкг/мл P. Разбавлением раствора в десять раз и затем в два раза готовят растворы, содержащие 10 и 15 мкг/мл P.

2. Железо хлорное, раствор, содержащий 5 мкг/мл  $Fe_2O_3$ . Для приготовления раствора 1 г оксида железа(III) растворяют в 30 мл HCl (1 : 1), упаривают раствор до 10 мл, а затем разбавляют водой до 200 мл.

3. Железо сернокислое, раствор, содержащий 10 мг/мл Fe. 5 г  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  растворяют в 90 мл воды, добавляют несколько капель  $H_2SO_4$  ( $d = 1,84$ ), доводят до 100 мл водой.

4. Смешанный реагент. Перед употреблением смешивают 50 мл 5 н. раствора  $H_2SO_4$ , 15 мл 4 %-ного раствора молибдата аммония, 30 мл 0,1 M раствора аскорбиновой кислоты (17,6 г в 1000 мл) и 5 мл 0,008 M раствора сурьмяновиннокислого калия (2,7 г в 1000 мл).

5. Желатина, 1 %-ный раствор, свежеприготовленный.

*Выполнение анализа.* Навеску 0,100—0,500 г (предварительно обожженную, если в породе содержатся органические примеси) помещают в платиновую чашку или тигель. Если анализируют пески, в чашку добавляют 0,5 мл 5 %-ного раствора сернокислого железа. Навеску смачивают водой, приливают 10—15 мл фтористоводородной кислоты, 5 мл серной кислоты, разбавленной 1 : 1, и нагревают на песчаной бане или плитке до начала выделения паров  $SO_3$  и еще 5—10 мин. Одновременно ведут контрольный опыт. Затем чашки охлаждают, обмывают стенки водой и снова нагревают до образования влажных солей. Добавляют 5 мл соляной кислоты, разбавленной 1 : 2, и 30—40 мл горячей воды, нагревают до растворения осадка.

Если раствор содержит нерастворимый остаток, его отфильтровывают через фильтр диаметром 9 см в мерную колбу вместимостью 100 или 200 мл. Фильтр с осадком промывают несколько раз горячей водой, переносят в платиновый тигель, озольют и остаток сплавляют с содой. Плав выщелачивают водой, осадок отфильтровывают и промывают горячим 1 %-ным

раствором соды. Содовый фильтрат, содержащий фосфор, слабо подкисляют соляной кислотой и присоединяют к основному раствору, доливают до метки водой, перемешивают.

5—25 мл испытуемого раствора переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, нейтрализуют по фенолфталеину 5 н. раствором серной кислоты (или аммиаком), добавляют 8 мл смешанного реагента, доводят до метки водой, перемешивают и через 40 мин измеряют абсорбцию раствора в кювете 10—50 мм на спектрофотометре или фотоколориметре при  $\lambda = 630—720$  нм. Измерение проводят относительно раствора контрольного опыта. Содержание фосфора находят по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам. При измерении в различных кюветах пользуются градуировочными графиками, построенными из разных стандартных растворов. Так, при измерении в кювете с толщиной слоя 10 мм в мерные колбы на 50 мл добавляют из микробюретки 0; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 и 4,0 мл стандартного раствора, содержащего 10 мкг/мл фосфора, добавляют до 20 мл воду, 2,5 мл хлорного железа, нейтрализуют 5 н. раствором  $H_2SO_4$  или аммиаком по фенолфталеину. Добавляют 5 мл 1 н. раствора  $H_2SO_4$ , 8 мл смешанного реагента и доводят до метки водой. Перемешивают, через 40 мин измеряют величину абсорбции относительно контрольного опыта на реактивах.

При измерении в кюветах с толщиной слоя 50 мм в мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают 0; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 2,6 и 3,0 мл стандартного раствора, содержащего 5 мкг/мл фосфора. Далее поступают, как описано выше.

При вычислении результатов анализа, выраженных в виде  $P_2O_5$ , найденное количество фосфора умножают на 2,29 и учитывают объем аликвотной части, общий объем раствора и величину анализируемой навески.

### 3.5.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА

Углерод в силикатных горных породах встречается большей частью в виде карбонатов и бикарбонатов кальция и других элементов, поэтому его содержание выражают в виде диоксида углерода. Большое, самостоятельное значение имеет установление содержания элементного углерода, а также углерода в форме карбида, но в данном разделе эти методики не рассматриваются.

Для определения карбонатного углерода в силикатах широко распространен гравиметрический метод, основанный на поглощении диоксида углерода, выделяющегося при разложении пробы соляной кислотой, аскаритом и взвешивании его. В анализе минерального сырья широко применяется также волюмометрический метод, однако точность получаемых результатов при определении  $< 0,8\%$  невысока — по данным

В. Г. Хитрова и Р. В. Кортман погрешность в 1,5—2 раза превышает допускаемую [32].

Из физических методов, не получивших еще развития, следует упомянуть о возможности определения общего содержания углерода в горных породах эмиссионным спектрографическим методом. По методике [40], разработанной для осадочных горных пород, можно определить общее содержание углерода в интервале 0,1—50 %, пользуясь единым градуировочным графиком, построенным по стандартным образцам или смесям кварца с добавкой угля. Методика позволяет также определить раздельно содержание углерода (органического и неорганического) и диоксида углерода с погрешностью ( $\sigma_{rel}$ )  $\sim 13$  %. В методике используется испарение пробы в смеси с кварцем (1:1) из углубления в медном электроде (катод) дуги постоянного тока (6 А, экспозиция 30 с); для определения  $C_{угл}$  образец предварительно обрабатывают горячей 1 н. HCl для удаления CO<sub>2</sub>. Измерение ведут спектрографическим методом «трех эталонов» по зависимости логарифма относительной интенсивности молекулярной полосы циана CN 388,3 нм к интенсивности фона (с поправкой на фон) от логарифма содержания С или CO<sub>2</sub> (в %), т. е. в координатах

$$\left[ \lg \frac{I_{CN} - I_{фон}}{I_{фон}}; \lg C \text{ ‰} \right].$$

В методике приводятся необходимые расчетные формулы. Известна также возможность определения углерода методом инфракрасной спектроскопии.

#### МЕТОДИКА Х-Х. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методика рекомендуется для определения диоксида углерода в горных породах при содержании более 0,1 % по III категории точности [32] (Инструкция НСАМ N14-X).

*Специальные реактивы.* 1. Кислота соляная, разбавленная 1:1, не содержащая летучих продуктов. К 100 мл HCl ( $d = 1,19$ ) прибавляют 100 мл воды, несколько капель брома до появления желтой окраски и упаривают раствор до 100 мл.

2. Аскарит (натронный асбест). 200 г гидроксида натрия помещают в железную чашку, добавляют 3 мл воды, ставят на плитку и нагревают до полного растворения. Затемсыпают малыми порциями при помешивании 30 г асбестовой ваты и продолжают нагревание до тех пор, пока вся смесь станет однородной и закипит. Расплавленную массу осторожно выливают на железную плиту, после застывания разбивают на кусочки и измельчают в ступке до 10 меш. Хранят в склянке с резиновой пробкой.

3. Пемза, пропитанная раствором сернистой меди. Кусочки пемзы диаметром 0,3—0,5 мм помещают в фарфоровую

чашку, приливают насыщенный раствор сернокислой меди и кипятят в течение нескольких минут. Слив раствор, пемзу высушивают в сушильном шкафу при 150—175 °С до обезвоживания (побеления) медного купороса. Хранят в склянке с притертой пробкой.

*Аппаратура.* Прибор для поглощения диоксида углерода (рис. 13, А). Прибор состоит из круглодонной колбы (200 мл) с пришлифованным холодильником, в верхней части которого находится отводная трубка для выхода газов. Через отводную

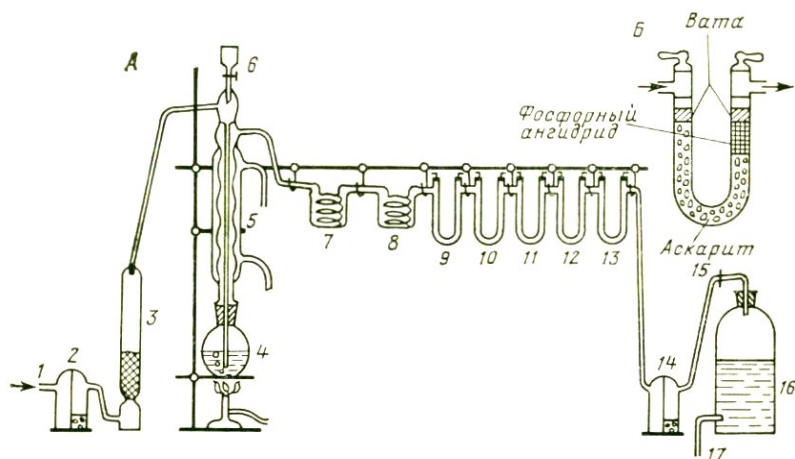


РИС. 13. Прибор для определения диоксида углерода (А), трубка для поглощения диоксида углерода (Б).

1, 15, 17 — винтовые зажимы; 2 — склянка Тищенко с раствором едкого натра; 3 — колонка с аскаритом; 4 — колба; 5 — холодильник; 6 — делительная воронка; 7 и 8 — змеевики с серной кислотой; 9 — U-образная трубка для улавливания сероводорода; 10 — U-образная трубка для улавливания следов влаги; 11 и 12 — U-образные трубки для поглощения диоксида углерода; 13 — U-образная трубка, защищающая трубки 11 и 12 от влаги и диоксида углерода воздуха; 14 — склянка Тищенко с серной кислотой; 16 — аспиратор

трубку в верхнюю часть холодильника поступает воздух, очищенный от диоксида углерода.

Отводная трубка холодильника соединена со змеевиком 7, наполненным серной кислотой (d = 1,84) для высушивания диоксида углерода. Змеевик 8 соединен с U-образной трубкой 9, заполненной пемзой, пропитанной сульфатом меди, U-образная трубка 10 заполнена фосфорным ангидридом, перемешанным со стеклянной ватой. U-образные трубки 11 и 12 заполнены аскаритом (5/6) и фосфорным ангидридом (1/6), перемешанными со стеклянной ватой (насыпается в верхнюю часть второго колена трубки) (см. рис. 13, Б). U-образная трубка 13 заполнена так же, как и две предыдущие. Затем следует склянка Тищенко 14 с серной кислотой, которая присоединяется к аспиратору 16. Просасываемый через прибор воз-

дух предварительно очищают от углекислого газа, пропуская его через склянку Тищенко с 3 %-ным раствором гидроксида натрия и колонку с аскаритом.

Проверяют прибор на герметичность, а затем просасывают воздух до постоянной массы трубок 11 и 12 (взвешивают в начале и конце рабочего дня). Массу считают постоянной, когда привес не превышает десятых долей миллиграмма.

*Выполнение анализа.* В колбу прибора помещают навеску 0,1—2 г, приливают 40 мл прокипяченной воды, добавляют несколько кристаллов сульфата меди (для удерживания сульфида) и присоединяют колбу к прибору. Открывают краны и пропускают воздух в течение 20 мин (вместо трубок 11 и 12 — стеклянная, пустая). Затем присоединяют трубки 11 и 12 и приливают в колбу через капельную воронку по каплям 40 мл HCl (1 : 1), оставив в воронке 1—2 мл. Закрыв кран воронки и пустив воду в холодильник, медленно нагревают содержимое колбы до спокойного кипения. Кипятят 45 мин, а затем выключают горелку и пропускают воздух в течение еще 55 мин. Закрывают краны, снимают трубки 11 и 12 и взвешивают. Трубки перезаряжают, когда их привес достигает 0,3 г.

### 3.5.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

Определение малых содержаний серы в силикатах (характерные содержания 0,01—0,1 % S) остается пока трудной аналитической задачей, решаемой на практике исключительно химико-аналитическими методами. Во многих лабораториях определение серы в силикатах проводится гравиметрическим методом. Точность (правильность) определения серы в силикатных горных породах, выявленная при межлабораторном сравнении, не соответствует современным требованиям —  $\sigma_{гo}$  в 1,5—2 раза превышает допустимые расхождения.

Ниже приводится методика определения серы титриметрическим методом после сжигания пробы в атмосфере кислорода. Точность определения серы, выявленная при рассмотрении данных ряда лабораторий, применяющих эту методику, не превышает допустимых расхождений для интервала 0,02—10 % S. Нижний предел определения серы может быть уменьшен при использовании кулонометрического определения серы (после сжигания в атмосфере кислорода), широко применяющегося в лабораториях черной и цветной металлургии.

Известны многие попытки определения серы эмиссионными спектрографическими методами с применением высоковольтной искры (перспективно применение вакуумной эмиссионной спектрометрии по весьма чувствительным линиям S I 182,04 и S I 180,73).

Для установления фазового состава соединений серы представляется интересным новое, быстро развивающееся направ-

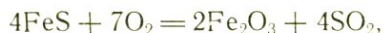
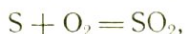
ление — молекулярная эмиссионная спектроскопия нагретой полости [11]. По методике определения  $\text{SO}_4$  (при содержании в растворе 20—300 мкг/л) раствор концентрируют, нагревая пять раз по 0,03 мл раствора в полости (103 °С, 1 мин), после чего в сухую охлажденную полость вводят 10 мкл 0,5 %-ного раствора ортофосфорной кислоты, вносят полость в газовое пламя и измеряют эмиссию молекулы  $\text{S}_2$  384 нм в течение нескольких минут; по стандартным растворам железа(II) определяют содержание  $\text{SO}_4^{2-}$ ; погрешность  $\sim 10\%$ .

Сообщается о возможности определения подобным образом в одном растворе пробы следующих анионов серы (добавляются буферные вещества):  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{SCN}^-$ , для чего измеряют эмиссию молекулы  $\text{S}_2$  384 нм, разделяя пики соответствующих анионов во времени (в секундах); характерны нижние пределы обнаружения анионов на уровне 1—10 мкг/мл.

#### МЕТОДИКА XI-X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПОСЛЕ СЖИГАНИЯ В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА

Методика широко применяется в лабораториях геологической службы, предназначена для определения серы при содержании 0,02—10 % S в горных породах по III категории точности [32].

Методика основана на прокаливании навески исходного материала в токе кислорода при температуре 1200—1350 °С. При этом происходят следующие реакции:



Образовавшийся от окисления сульфидов и разложения сульфатов оксид серы(IV) выносится током кислорода в сосуд для титрования, в котором поглощается водой. Полученный раствор сернистой кислоты оттитровывают раствором иода в присутствии крахмала в качестве индикатора:



По количеству иода, затраченного на титрование, определяют содержание серы. Методика пригодна для анализа силикатов, железных, марганцевых, титаномагнетитовых и других руд, а также шлаков, известняков, доломитов, бокситов, но не пригодна для анализа металлов и веществ, содержащих большое количество свободного углерода.

*Специальные реактивы.* 1. Иод, 0,005 н. раствор. В бюксе с притертой крышкой отвешивают 0,63 г иода кристаллического, возогнанного, 10 г иодистого калия и растворяют в 15 мл дистиллированной воды в том же бюксе. Когда весь иод растворится, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют водой до метки и перемешивают. Раствор иода сохраняют в мерной колбе с хорошо пришлифованной пробкой в темном месте. Раствор должен выстояться в течение 2—3 дней.

Титр приготовленного раствора иода устанавливают по титрованному раствору тиосульфата натрия. В коническую колбу (250 мл) наливают 50 мл дистиллированной воды, приливают из бюретки 20 мл раствора иода, перемешивают и титруют раствором тиосульфата натрия до появления слабозеленого окрашивания. Затем приливают 5 мл 0,5%-ного свежеприготовленного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения голубой окраски. Титр раствора иода по тиосульфату натрия вычисляют по формуле

$$T_{I_2} = \frac{TV_{1126,92}}{V_{2248,194}},$$

где  $T$  — титр раствора тиосульфата натрия, выраженный в г/мл;  $V_1$  — объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование иода, мл;  $V_2$  — объем раствора иода, взятого для титрования, мл; 126,92 — относительная атомная масса иода; 248,194 — относительная молекулярная масса тиосульфата натрия.

Титр иода, установленный по тиосульфату натрия, умножают на коэффициент 0,126 (отношение  $1/2$  относительной атомной массы серы 16,03 к относительной атомной массе иода 126,92).

2. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), 0,005 н. раствор. 1,25 г х. ч. тиосульфата натрия ( $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$ ) растворяют в 1 л свежeproкипяченной дистиллированной воды и прибавляют 1 мл хлороформа для придания раствору большей устойчивости. Колбу плотно закрывают, хорошо перемешивают и оставляют стоять в течение 10—12 дней.

Раствор сохраняют в бутылки из темного стекла, соединенной непосредственно с бюреткой. От двуокиси углерода из воздуха раствор изолируют при помощи трубок с натронной известью.

Титр раствора тиосульфата натрия устанавливают по раствору двуххромовокислого калия. Для этого в коническую колбу вливают 10 мл серной кислоты (1:20), 10 мл 4%-ного раствора иодистого калия и затем точно отмеренные пипеткой 25 мл 0,005 н. раствора двуххромовокислого калия. Колбу закрывают пришлифованной пробкой и дают постоять 3—5 мин в темном месте. Затем раствор разбавляют дистиллированной

водой до 100 мл и выделившийся свободный иод титруют раствором тиосульфата натрия до перехода темно-бурой окраски раствора в светло-желтую, после чего приливают ~3 мл 1 %-ного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения голубой окраски.

Титр раствора тиосульфата натрия  $T$  (г/мл) вычисляют по формуле

$$T = \frac{0,0002451 \cdot V_1 \cdot 248,194}{V_2 \cdot 49,037},$$

где 0,0002451 — титр раствора двуххромовокислого калия, г/мл;  $V_1$  — объем раствора двуххромовокислого калия, взятый для титрования, мл;  $V_2$  — объем раствора серноватистокислого натрия, пошедшего на титрование иода, выделившегося из иодистого калия, мл; 248,194 — относительная молекулярная масса тиосульфата натрия; 49,037 —  $1/10$  относительной молекулярной массы двуххромовокислого калия.

Титр раствора тиосульфата натрия проверяют один раз в неделю.

3. Калий двуххромовокислый, 0,005 н. раствор. 0,2451 г дважды перекристаллизованной и высушенной при 150 °С соли растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 мл раствора содержит 0,0002451 г двуххромовокислого калия.

4. Крахмал растворимый, ч. д. а. 5 г крахмала растворяют в 25—30 мл холодной воды и выливают раствор тонкой струйкой в стакан, содержащий 450—500 мл кипящей воды. К раствору прибавляют 3—5 капель HCl ( $d=1,19$ ) и кипятят 2—3 мин.

5. Раствор для поглощения диоксида серы. К 5 л воды приливают 200 мл приготовленного крахмала и хорошо перемешивают.

*Аппаратура.* 1. Электрическая трубчатая печь с силитовыми стержнями, с температурой нагрева до 1350 °С.

2. Фарфоровая трубка для прокаливания длиной 70—75 см, с внутренним диаметром 18—20 мм. Трубку очищают от загрязнений, осторожно прокаливают в печи при температуре 1000—1300 °С в токе кислорода, затем вставляют в печь так, чтобы концы ее выступали не менее чем на 20 см с каждой стороны, во избежание обгорания пробок.

3. Фарфоровые лодочки № 1 (длина 70 мм, ширина 9 мм, высота 7—8 мм) или № 2 (длина 95 мм, ширина 72 мм, высота 10 мм). Перед употреблением лодочки прокаливают в муфельной печи при температуре около 1100 °С в токе кислорода.

4. Крючок из жароупорной проволоки диаметром 2—2,5 мм и длиной около 400 мм для вдвигания лодочек в трубку печи.

5. Баллон с кислородом.

6. Система очистки кислорода: а) склянка Тищенко с концентрированной  $H_2SO_4$  для улавливания паров воды;

б) склянка Тищенко с гидроксидом натрия или калия для поглощения оксида углерода; в) колонка с прокаленным хлористым кальцием; г) хлоркальцевая трубка заполненная гигроскопической ватой (предварительно высушенной) для улавливания оксидов металлов, уносимых током кислорода.

7. Поглотительный сосуд с водой, для поглощения  $\text{SO}_2$ .

Все части установки соединяют между собой при помощи резиновых трубок плотно в стык, чтобы оксид серы (IV) не приходил в соприкосновение с резиной. Перед сборкой установки резиновые трубки и пробки тщательно промывают раствором аммиака, затем горячей водой и высушивают в шкафу при температуре  $100^\circ\text{C}$ .

*Подготовка к анализу.* Включают электрическую печь и нагревают ее до  $1300^\circ\text{C}$ . Проверяют герметичность установки. Закрывают кран и пускают ток кислорода (предварительно регулируют скорость потока). Если спустя некоторое время через промывную склянку Тищенко прохождение пузырьков кислорода прекратится, значит установка герметична. Затем устанавливают соотношение между титрованным раствором иода и раствором тиосульфата натрия.

Для этого пропускают ток кислорода через всю установку в течение нескольких минут и, не прекращая тока, наполняют поглотительный сосуд на  $\frac{2}{3}$  дистиллированной водой, точно отмеривают из бюретки 10 мл раствора иода, добавляют 5 мл 0,5 %-ного крахмала и титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-голубой окраски. Это титрование повторяют 2—3 раза и берут среднюю величину

$$K = \frac{10}{A},$$

где  $K$  — коэффициент пересчета миллилитров раствора тиосульфата натрия в миллилитры раствора иода; 10 — объем раствора иода, взятого для титрования, мл;  $A$  — объем раствора тиосульфата натрия, затраченного на титрование, мл.

Соотношение между растворами иода и тиосульфата натрия проверяют каждый день.

*Выполнение анализа.* Заранее включают печь в сеть и постепенно нагревают ее до рабочей температуры —  $1200$ — $1250^\circ\text{C}$ . Одновременно навеску анализируемого вещества помещают в прокаленную лодочку. Величина навески пробы зависит от содержания серы

Предполагаемые содержания S, %	Навеска	Количество 0,005 н. раствора иода, мл
0,001—0,20	1 г	15
0,20—0,50	0,2 г	10

Открывают редукционный вентиль баллона и пропускают газ со скоростью 200 пузырьков в минуту. При рабочей температуре печи в поглотительный сосуд наливают до метки воды, содержащей раствор крахмала, и из бюретки раствор иода, пропуская одновременно через систему ток кислорода для перемешивания раствора в поглотительном сосуде. Прекратив пропускание кислорода, наполняют бюретку раствором тиосульфата, вынимают из трубки со стороны кислородного баллона резиновую пробку и вставляют лодочку с навеской, осторожно передвигая ее крючком в наиболее нагретую зону печи (о чем судят по равномерному освещению лодочки или по соответствующей метке на крючке). Быстро и осторожно закрывают отверстие трубки резиновой пробкой, в результате чего печь соединяется с газопровывными склянками и кислородным баллоном. Трубку для сжигания в это время следует держать за холодный конец рукой, чтобы она не поворачивалась и из лодочки не просыпалась навеска. Первые полминуты лодочку с навеской нагревают без доступа кислорода. Затем пускают ток кислорода со скоростью 200 пузырьков в минуту. Необходимо сохранять скорость пропускания кислорода постоянной. Прокаливание продолжают 10—15 мин, следя за тем, чтобы раствор в поглотительном сосуде все время оставался окрашенным в синий цвет. Через 10—15 мин начинают титровать раствор в поглотительном сосуде раствором тиосульфата натрия до устойчивого в течение 1 мин бледно-голубого окрашивания раствора. Если раствор окажется случайно перетитрованным, то прибавляют еще несколько миллилитров иода и оттитровывают его избыток раствором тиосульфата натрия.

Окончив титрование, извлекают из печи лодочку, стараясь при этом не загрязнить фарфоровую трубку остатками навески. Затем в поглотительный сосуд, промытый водой, наливают новую порцию воды, крахмала и раствора иода. В фарфоровую трубку вводят следующую лодочку с навеской руды и выполняют определение, как описано выше.

Содержание серы (% S) в исследуемом материале вычисляют по формуле

$$\% S = \frac{T (V_1 - KV_2)}{m} 100,$$

где  $T$  — титр раствора иода, выраженный в граммах серы;  $V_1$  — объем раствора иода, взятого для определения, мл;  $V_2$  — объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование избытка иода, не вошедшего в реакцию, мл;  $K$  — коэффициент пересчета миллилитров раствора тиосульфата натрия в миллилитры раствора иода;  $m$  — навеска, г.

Для контроля результатов проводят определение содержания серы в соответствующем по составу стандартном образце;

в случае получения пониженных результатов проверяют герметичность установки и титр раствора пода. Причиной пониженных результатов может быть также сильная зашлакованность кварцевой трубки. Поэтому кварцевую трубку перед началом анализа необходимо ежедневно очищать от оксидов железа и прокалывать по всей длине. Завышенные результаты могут быть в случае обгорания резиновых пробок.

### 3.5.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА И ХЛОРА

Анализ силикатных горных пород на содержания фтора — характерные содержания  $10^{-3}$ — $10^{-1}$  % и тем более хлора ( $10^{-4}$ — $10^{-2}$  %) еще недавно представлял сложную проблему.

Приводимые ниже методики ионо- и спектрометрического определения фтора и хлора в силикатах призваны восполнить дефицит в точных результатах определения этих элементов. Знание содержаний этих элементов имеет большое значение для петролого-геохимических исследований, а также для разработки фторометрических методов поисков и разведки многих видов полезных ископаемых.

Первые две методики, основанные на применении ионселективных электродов, различаются по способам переведения анализируемого материала в раствор и применимы к анализу силикатов и других объектов различного состава.

Спектрометрическая методика с атомизацией пробы способом вдувания-просыпки выбрана из ряда известных в настоящее время эмиссионно-спектрографических и спектрометрических методик прямого определения фтора в силикатах, в которых всегда используется молекулярный спектр  $\text{CaF}^+$  при большом разнообразии способов введения пробы в источник возбуждения спектра, условий анализа и приемов практической работы. Предпочтение данной методике отдано главным образом ввиду ее высокой чувствительности и приемлемой точности, удовлетворяющей требованиям к «рядовому анализу».

Следует, однако, отметить методику спектрографического определения фтора в горных породах с атомизацией пробы способом испарения из электрода угольной дуги (Инструкция НСАМ № 114-С); она проста в освоении, не требует специального оборудования и полезна для определения повышенных содержаний фтора (более 0,05 %).

#### МЕТОДИКА XII-X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА ИОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методика, разработанная Г. И. Бебешко и В. А. Хализовой, предназначена для определения фтора в силикатных и других горных породах, содержащих 0,005—30 % фтора по III катего-

рии точности. Для отделения фтора от элементов, мешающих определению фтора, применяют сосаждение мешающих элементов с гидроксидом железа(II).

Методика основана на определении концентрации фтор-иона в растворе с помощью фторидселективного электрода (ФСЭ). Определение фтора производится путем прямого измерения э. д. с. гальванической ячейки, включающей ФСЭ и хлор-серебряный электрод сравнения в растворе, имеющем  $\text{pH} = 5 - 7$ . Величина фторидного потенциала в измеряемом растворе является логарифмической функцией активности ионов фтора. Однако в среде с высокой и постоянной ионной силой, создаваемой инертным электролитом, активность может быть заменена концентрацией.

Для переведения пробы в раствор использовано сплавление с  $\text{KNaCO}_3$  с выщелачиванием образовавшихся фторидов щелочных металлов водой. Образование фторидных комплексов при  $\text{pH} = 5 - 7$  предотвращают, осаждая катионы-комплексобразователи с гидроксидом железа(II) при  $\text{pH} = 8,5 - 9,5$ . Это позволяет устранить все мешающие элементы. Методика отличается стабильностью получаемых результатов. Она применима к минеральным объектам различного состава.

*Специальные реактивы.* 1. Стандартный раствор фторида, содержащий 500 мкг/мл F. 0,5526 г фтористого натрия, ос. ч., предварительно высушенного в течение 2 ч при  $105^\circ\text{C}$ , растворяют в мерной колбе вместимостью 500 мл в воде. Последовательным разбавлением в пять раз готовят растворы, содержащие 100 и 10 мкг/мл F. Все растворы хранят в полиэтиленовых сосудах.

2. Железо(II), хлорид, раствор, содержащий 25 мг/мл Fe(II), в 3,5 н. соляной кислоте. 2,5 г железа, восстановленного водородом, переносят в мерную колбу 100 мл, добавляют 20—10 мл воды и 40 мл соляной кислоты ( $d = 1,19$ ). По окончании бурной реакции растворение железа проводят при нагревании на водяной бане. После охлаждения раствор доводят до метки водой, хранят в темном месте. Перед анализом раствор разбавляют соляной кислотой ( $d = 1,19$ ):  $\text{FeCl}_2 : \text{HCl} = 2 : 1$ .

3. Буферный раствор ацетатный,  $\text{pH} = 5,5$ . 250 г ацетата натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) растворяют в воде, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

*Оборудование.* 1. Фторидселективный электрод с крутизной 57—59 мВ, не изменяющейся в интервале  $\text{pF}$  2—5.

2. Милливольтметр цифровой, позволяющий измерять фторидный потенциал с точностью 0,1—0,5 мВ. В качестве милливольтметра можно использовать и  $\text{pH}$ -метры.

*Выполнение анализа.* Навеску анализируемого материала 0,1000—0,2500 г (табл. 35) помещают в платиновый тигель, пе-

**Выбор величины навески и объема раствора в зависимости от предполагаемого содержания фтора**

Предполагаемое содержание, %	Навеска, г	Объем раствора	Концентрация F, мкг/мл
0,004—0,1	0,2500	100	0,1—2,5
0,1—1,0	0,2500	250	1,0—10
1,0—5,0	0,1000	250	4—20

ремешивают с 3 г  $\text{KNaCO}_3$ . Сплавляют при 850—900 °С в муфельной печи в течение 20—25 мин. Плав выщелачивают 100 мл горячей воды, разбивая комочки стеклянной палочкой. Раствор нагревают до кипения и добавляют при помешивании 4 мл разбавленного раствора хлорида железа(II). Появляется объемистый осадок зеленого цвета. Для коагуляции раствор с осадком нагревают в течение 30 мин на теплой плитке. После остывания раствор с осадком переносят в мерную колбу, доводят до метки водой, перемешивают и оставляют на ночь. Параллельно проводят контрольный опыт.

Из отстоявшегося раствора отбирают аликвотную часть 20 мл и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора, встряхивают колбу для удаления пузырьков углекислого газа, доводят до метки водой. В приготовленном растворе проводят измерение содержания фтора.

Часть приготовленного раствора переносят в стакан вместимостью 50 мл, стакан помещают на магнитную мешалку. Погружают в раствор электроды и фиксируют величину потенциала, не изменяющуюся в течение 2 мин. Содержание фтора находят по градуировочному графику.

Строят два градуировочных графика с интервалами концентраций фтора 0,2—2 и 2—20 мкг/мл. Для этого в 8 мерных колб вместимостью 50 мл каждая добавляют по 20 мл раствора контрольного опыта и по 10 мл ацетатного буферного раствора, затем из бюретки приливают 1, 2, 5 и 10 мл стандартного раствора, содержащего 10 мкг/мл F (для первого интервала) и 100 мкг/мл F (для второго интервала). Растворы доводят до метки водой и измеряют потенциал, как и в испытуемых растворах.

Градуировочный график вычерчивают на полулогарифмической миллиметровой бумаге, откладывая по логарифмической шкале концентрацию фтора (в мкг/мл), а по линейной —

потенциал (в мВ). Расчет содержания фтора в пробе проводят по формуле

$$\% F = \frac{C \cdot 2,5 \cdot V \cdot 100}{1000m},$$

где  $C$  — концентрация фтора, найденная по градуировочному графику, мкг/мл; 2,5 — коэффициент разбавления;  $V$  — объем раствора пробы, мл;  $m$  — навеска, мг.

#### МЕТОДИКА XIII-X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА И ХЛОРА ИОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методика, разработанная И. А. Столяровой, М. П. Филатовой и С. В. Потаповой, предназначена для определения фтора и хлора из одного раствора пробы, содержащей от 0,003 до 10 % F и Cl по III категории точности. От сопутствующих элементов фторид- и хлорид-ионы отделяют пирогидроллизом [67, 71].

*Специальные реактивы.* 1. Стандартный раствор фторида (приготовление см. в методике XII-X).

2. Стандартный раствор хлорида. 1,6484 г хлорида натрия, предварительно прокаленного при 500 °С, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1000 мл. Приготовленный раствор содержит 1000 мкг/мл Cl. Разбавлением раствора в десять раз готовят раствор, содержащий 100 мкг/мл Cl.

3. Буферный раствор, ацетатный, pH = 5,5 (приготовление см. в методике XII-X).

4. БРОИС (буфер, регулирующий общую ионную силу). 250 г ацетата натрия, 101 г нитрата калия и 20 мл ледяной уксусной кислоты растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1000 мл.

*Оборудование.* 1. Установка для пирогидроллиза.

2. Вольтметр цифровой или pH-метр (милливольтметр).

3. Фторидселективный электрод.

4. Хлоридселективный электрод.

5. Хлорсеребряный электрод.

6. Магнитная мешалка.

*Выполнение анализа.* Навеску пробы 0,1000—0,5000 г смешивают в фарфоровой лодочке с удвоенной массой оксида ванадия(V) и помещают ее в кварцевую трубку муфельной печи, нагретой до 1000°. Подсоединяют ток перегретого водяного пара, обогащенного кислородом (скорость подачи кислорода 4—5 пузырьков в 1 мин). Отгонку фтора и хлора ведут в течение 5 мин, собирая образующиеся HF и HCl в полиэтиленовый стакан, в который налито 5 мл 0,1 н. раствор КОН и несколько капель фенолфталеина. Если раствор в присутствии продуктов пирогидроллиза обесцветился, приливают дополнительно 1—2 мл КОН. В процессе пирогидроллиза в приемнике собирается

35—40 мл гидролизата. Наряду с проведением анализа проводят контрольный опыт на реактивах.

Для измерения концентрации фтор-иона к гидролизату добавляют 5 мл БРОИСа, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят объем до метки водой, перемешивают. Выливают раствор обратно в полиэтиленовый стакан. Содержание фтора находят по градуировочному графику.

Для измерения концентрации хлор- и фтор-ионов гидролизат переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл 1 н. раствора нитрата калия, нейтрализуют раствор азотной кислотой (1 : 50) до обесцвечивания фенолфталеина. Прибавляют 2—3 капли метилового оранжевого и продолжают нейтрализовать до появления розового окрашивания ( $\text{pH} = 3$ ). Объем раствора доводят до метки водой, перемешивают и снова переливают в полиэтиленовый стакан. Измеряют концентрацию хлор-иона с хлоридселективным электродом относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Хлорсеребряный электрод помещают в другой стакан в раствор 1 н. нитрата калия. Стаканы с индикаторным электродом и электродом сравнения соединены с помощью электролитического ключа (изогнутая стеклянная трубка диаметром 5—8 мм), заполненного 1 н. раствором нитрата калия. Содержание хлорида находят по градуировочному графику.

Для измерения концентрации фтор-иона к раствору, в котором измерили концентрацию хлор-иона, добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора, перемешивают и измеряют концентрацию фтор-иона с фторидным электродом. Содержание фтора находят по градуировочному графику.

Для определения хлорида в мерные колбы 50 мл помещают из бюретки 0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл  $\text{Cl}$ , что соответствует концентрации 0—20 мкг/мл  $\text{Cl}$ . К растворам добавляют по 5 мл 0,1 н. раствора КОН, по 5 мл 1 н. раствора нитрата калия, по 1—2 капли фенолфталеина и растворы осторожно нейтрализуют азотной кислотой (1 : 50). Добавляют по 2 капли метилового оранжевого и продолжают нейтрализацию до красного окрашивания раствора. Объем доводят до метки водой, перемешивают и переливают в полиэтиленовые стаканы с крышками. Измерение потенциала в стандартных растворах проводят одновременно с испытуемыми.

Для определения фтора в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают 0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10 мл стандартного раствора фтора, содержащего 100 мкг/мл  $\text{F}$ , что соответствует содержанию 0—20 мкг/мл  $\text{F}$ . Прибавляют по 5 мл 0,1 н. раствора КОН, по 5 мл БРОИСа и по 2 капли фенолфталеина. Объемы растворов доводят до метки водой, перемешивают и переливают в полиэтиленовые стаканы с крышками. Измерение по-

тенциала в стандартных растворах проводят одновременно с испытуемыми.

Для построения градуировочного графика при последовательном измерении концентрации хлорида и фторида в мерные колбы по 50 мл вводят те же объемы стандартных растворов хлорида и фторида, что и при построении индивидуальных графиков, затем прибавляют по 5 мл 0,1 н. раствора КОН, по 5 мл 1 н. раствора нитрата калия, по 2 капли фенолфталеина и нейтрализуют разбавленной азотной кислотой, затем вводят метилоранж и продолжают нейтрализацию до появления красного окрашивания. Объемы в колбах доводят до метки водой и переливают в полиэтиленовые стаканы с крышками. К растворам добавляют пипеткой по 5 мл ацетатного буферного раствора, перемешивают и закрывают крышками. Измерение концентрации хлорида и фторида проводят так же, как и в испытуемых растворах.

Градуировочные графики зависимости величины потенциала от концентрации хлорида и фторида строят так же, как и в методике XII-X.

#### МЕТОДИКА XIV-С. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА ЭМИССИОННЫМ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методика разработана В. Г. Хитровым и Г. П. Подсотским и усовершенствована затем В. Г. Хитровым и Л. Ф. Копыловой. Она предназначена для определения от 0,003 до 1 % F с точностью, удовлетворяющей требованиям полного анализа (категории II и III [32]). Принципиальная основа методики — возбуждение эмиссионного спектра радикала  $\text{CaF}^+$ , образующегося в факельной зоне электрической дуги в присутствии избытка соединений кальция.

Основные методические условия определения фтора перечислены ниже.

1. Разбавление пробы и градуировочных образцов буферным веществом — карбонатом кальция — в количестве, достаточном: а) для образования радикала  $\text{CaF}^+$  и б) для выравнивания состава проб и градуировочных образцов по содержанию кальция.

2. Введение смесей проб и градуировочных образцов непосредственно в центральную зону дугового разряда с высокой температурой, достаточной для разложения и диссоциации природных фторидов.

3. Осуществление подачи порошкового материала в зону разряда способом вдвигания-просыпки, обеспечивает высокую воспроизводимость результатов.

4. Использование оптимальной для образования и возбуждения молекулы  $\text{CaF}^+$  аналитической зоны — факела дуги с от-

носителем низкой температурой; зона располагается на 6—8 мм ниже общепринятой для возбуждения эмиссионных спектров атомов и ионов, она уточняется опытом по максимальному испусканию  $\text{CaF}^+$  (рис. 14).

5. Использование способа «внутреннего стандарта», в котором элементом сравнения служит хлор, образующий в тех же условиях, что и фтор, молекулу ( $\text{CaCl}^+$ ); используется лучшая из всех возможных аналитическая пара  $\text{CaF}^+$  529,1 нм и  $\text{CaCl}^+$  593,4 нм; наибольший эффект эта пара дает при определении малых содержаний фтора — от порога чувствительности 0,001—0,003 %\* до содержаний  $\sim 0,1$  %.

6. Определение содержания фтора посредством градуирования по стандартным образцам естественных горных пород, пользуясь измерением отношения световых потоков компонентов аналитической пары ( $I_{\text{CaF}}/I_{\text{CaCl}}$  или  $I_{\text{CaF}}/I_{\text{CaO}}$  и т. п.) по методу интегрирования за время, достаточное для усреднения флуктуаций как состава анализируемой смеси, так и всех условий анализа; это время обычно задается определенным потенциалом, до которого сигнал канала сравнения заряжает накопительный конденсатор канала (напряжение на конденсаторе пропорционально току фотоэлектронного умножителя и времени); измерение величины аналитического сигнала (напряжения на канале  $\text{CaF}^+$ ) в момент достижения заданного потенциала на канале  $\text{CaCl}^+$  (или  $\text{CaO}$  и т. п.) эквивалентно измерению отношения  $I_{\text{CaF}}/I_{\text{CaCl}}$  и т. п.

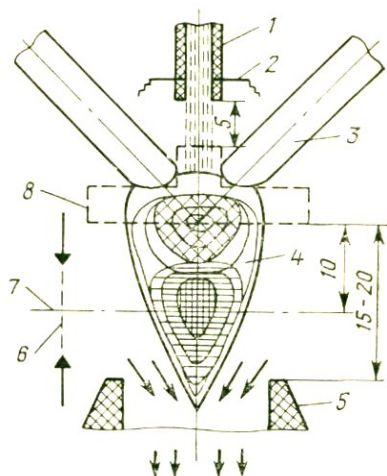


РИС. 14. Схема атомизации пробы и отбора излучения при дуговом спектротометрическом определении фтора.

1 — дозатор порошка; 2 — высокочастотный распылитель; 3 — электроды; 4 — факел дуги и распределение интенсивности атомных линий элементов (вверх) и молекулярных полос (вниз); 5 — воздушное сопло (стрелки — направление отсоса); 6 — зона испускания, направляемого в щель спектрометра; 7 — положение оптической оси; 8 — контур калибра электродного промежутка (для полуавтомата АИ-3) с обозначением некоторых установочных размеров

\* При повышенных содержаниях фтора  $\sim 0,2$  % и более можно пользоваться молекулярной полосой  $\text{CaO}$  547,3 нм; при работе со стилетомром ФЭС-1, в канале сравнения которого используется неразложенное излучение аналитической зоны дуги, обусловленное в основном излучением совокупности молекулярных полос  $\text{CaO}$  и дуговых линий кальция, коррекция вариаций условий излучения недостаточно удовлетворительная для точного анализа и это сказывается на нижнем пределе определения фтора ( $\sim 0,05$  %).

Точность однократного измерения содержания фтора охарактеризована ниже.

Содержание, %	Стандартное отклонение, %	Относительное стандартное отклонение, %
0,003—0,01	0,0028	43
0,01—0,05	0,0056	16
0,05—10	0,070	10

При двух параллельных измерениях, как рекомендуется в прописи, указанные погрешности следует уменьшить в  $\sqrt{2}$  раз.

Методика проверена на большом аналитическом материале, включившем горные породы всех петрохимических типов.

*Специальные реактивы.* 1. Буферное вещество — карбонат кальция в смеси с 6 % хлорида калия, х. ч.

2. Кварц в порошке (—180 меш), проверенный на отсутствие фтора — для разбавления проб при высоких содержаниях фтора.

3. Градуировочные образцы — рекомендуется использовать стандартные образцы естественных горных пород и их смеси, приблизительно соответствующие ряду содержаний фтора (в %): 0,005; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,15; 0,3; 0,6; 1,2; 2,4; 4,8 и т. д. Для анализа горных пород близкое соответствие валового химического состава градуировочных образцов составу проб не обязательно. Использовать какие-либо смеси оксидов, имитирующие состав пород, не следует. Все градуировочные образцы смешивают с буферной смесью (1 : 1).

*Основная аппаратура и оборудование.* 1. Двухканальный спектрометр для работы в видимой области. Ширина выходных щелей соответствует 1 нм спектра\*.

2. Любой дуговой штатив для равномерного введения порошковых проб в дуговой разряд способом вдвигания-пропыпки, предпочтительнее — полуавтомат АИ-3 с транспортером для количественного анализа [32, стр. 241].

3. Генератор дуги переменного тока (например типа ДГ-2 или лучше, прецизионный генератор «Резонанс»).

*Выполнение анализа.* Навеску пробы 100 мг\*\* предварительно измельчают до 180 меш, смешивают с буферной смесью (1 : 1), подсушивают 10—15 мин при 110—115 °С и вводят равномерно в течение 20—25 с в зону дугового разряда, стабилизируемого воздушным обдувом (способом вдвигания-пропыпки, между располагаемыми под углом 85—90° друг к другу; промежуток 5 мм, сила тока 18 А, дозировка пробы в смеси

\* Можно использовать любой квантометр, фотоэлектрический стилосметр ФЭС-1 (без переделок нижний предел определения ~0,05 %) или приставку к спектрографу ИСП-5 с камерой до 270 мм.

\*\* Этого количества достаточно для выполнения двух измерений: определение высоких содержаний фтора (более 1 %) можно выполнить из меньших навесок, разбавив их кварцем.

с буферным веществом в среднем 4 мг/с) до зажигания сигнальной лампы спектрометра, свидетельствующего о накоплении на конденсаторе канала сравнения заданного потенциала (обычно  $\sim 80$  В), и снимают показание выходного прибора аналитического канала спектрометра (гальванометр, ламповый вольтметр, самописец и т. п.). Содержание фтора в пробе определяют по методу «ограничивающих стандартов», для чего периодически, через каждые 5—10 близких по содержанию проб, получают показания для 4—5 градуировочных образцов, больших и меньших по содержанию фтора в пробах. Всю партию проб, анализируемых в данную смену, подвергают повторному анализу, и вычисляют среднее из двух повторных не расходящихся измерений.

По данной методике, используя то же буферное вещество, но без введения хлорида калия, можно определить содержания хлора, начиная с 0,1 % Cl, пользуясь в качестве аналитической полосой  $\text{CaCl}^+$  593,4 нм; для сравнения можно применять полосу  $\text{CaO}$  547,3 нм и, конечно, полосу  $\text{CaF}^+$  529,1 нм (тогда в буферное вещество вводят фторид натрия). На практике повышенные содержания хлора встречаются редко, поэтому удобнее, не перестраивая каналы спектрометра, вести ориентировочное определение хлора без внутреннего стандарта (точная навеска, фиксированное время, интегрирование сигнала).

### 3.6. СУММИРОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Суммирование компонентов анализируемой породы, содержания которых установлены в результате анализа, служит для аналитика прежде всего критерием правильности выбранных методов анализа и круга определяемых элементов. Для геолога и минералога главной целью является классификация и интерпретация горной породы в отношении главных минералов.

Результаты полного анализа силикатных горных пород и минералов представляют обычно в виде оксидов, кислотные элементы — фтор, хлор, серу, если они не связаны с кислородом, представляют в элементном виде в следующем порядке:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CO}_2$ , S, F, Cl.

При суммировании результатов анализа от аналитика требуется не только арифметический подсчет суммы компонентов, но и знание форм вхождения отдельных элементов или оксидов в анализируемой породе. Интерпретация компонентов суммы у аналитика часто вызывает определенные трудности, обусловленные главным образом обнаруженными в горной породе неметаллами и элементами с переменной валентностью. К таким элементам, присутствующим в силикатных породах, относятся фтор, хлор, сера, бор, оксид железа(II), оксид мар-

ганца(II). В связи с этим сумму компонентов, как правило, корректируют.

Фтор в силикатах может быть как примесь в виде флюорита  $\text{CaF}_2$ , фторапатита, как компонент слюд и других минералов. При корректировании суммы кислород оксида кальция пересчитывают на фтор, для этого содержание фтора, выраженное в процентах, переводят в относительную атомную массу кислорода умножением на коэффициент, рассчитанный из отношения атомных масс кислорода и фтора  $\frac{\text{O}}{2\text{F}} = \frac{16}{38} = 0,421$ , полученную величину вычитают из суммы всех компонентов.

Хлор может присутствовать как компонент хлорапатитов или солевых пород. При корректировании суммы найденное содержание хлора переводят в эквивалент кислорода умножением на коэффициент, рассчитанный из отношения атомных масс кислорода и хлора  $16/70,9 = 0,22$ . Полученную величину вычитают из суммы.

Сера в силикатных породах чаще всего встречается в виде пирита  $\text{FeS}_2$  или гипса  $\text{CaSO}_4$ , иногда может находиться в виде других сульфидных минералов. Поэтому, если содержание серы значительно, необходимо определить формы серы или доопределить металлы, с которыми сера может быть связана. Если результат определения серы представлен в виде элементной серы, а она присутствует в виде сульфида, то содержание серы переводят в относительную атомную массу кислорода, умножая на коэффициент  $\frac{16}{32} = 0,5$ ; если сера присутствует в виде пирита, то следует умножить на коэффициент  $\frac{24}{64} = 0,375$ .

Вместе с тем аналитик, располагая только данными элементного анализа, не всегда может правильно представить форму нахождения серы в породе, а следовательно, перевести ее в эквивалент кислорода. Правильно представить форму нахождения серы может только минералог.

Оксид железа(II) относится к главным компонентам силикатов и всегда подлежит определению из отделимой навески. При многокомпонентном анализе силикатов химическими и физическими методами определяют железо «общее» и выражают его содержание в виде оксида железа(III).

Если в сумму включено «общее» железо, без оксида железа(II), сумма завышена за счет кислорода оксида железа(II). Чтобы внести поправку, необходимо установить содержание оксида железа(II), умножить найденное содержание  $\text{FeO}$  на коэффициент, вычисленный из отношения  $\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{FeO} = 159,7/143,7 = 1,11$ , и вычесть эту величину из «общего» железа. Полученная величина будет соответствовать

содержанию оксида железа(III). При подсчете суммы следует включать не «общее» железо, а оксид железа(III) и оксид железа(II).

В сумму компонентов иногда включают величину п. п. п. Эта по существу алгебраическая величина не отражает истинного содержания летучих при прокаливании компонентов и элементов, представленных в низшей степени окисленности. В процессе прокаливании многокомпонентной горной породы протекают сложные физико-химические процессы, в результате которых летучие компоненты могут образовывать труднодиссоциирующие соли, а элементы в низшей степени окисленности — смесь оксидов.

Определение потери при прокаливании имеет смысл лишь только в тех горных породах, в которых отсутствует железо(II) и не содержится других летучих компонентов кроме воды.

Критерием правильности проведенного полного анализа ранее было принято считать получение суммы компонентов 99,5—100 [32]. Этот интервал, приемлемый при выполнении анализа высокоточными химическими методами, оказался недостижимым при применении физических методов. В связи с этим возникла необходимость рассмотреть, чем обуславливается точность при подсчете суммы компонентов, содержание которых установлено химическими и физическими методами. Эта работа была выполнена В. Г. Сочевановым, Л. Е. Беренштейн и Н. С. Масалович [43], которыми на основе закона распространения случайных погрешностей показано, что при единичном определении суммы компонентов допустим интервал 98—101 % ( $99,5 \pm 1,5$  %) в случае определения всех компонентов при их содержании более 0,1 %, по методикам III категории классификации и 98,4—101,4 % ( $99,9 \pm 1,5$ ), если определены все компоненты при их содержании более 0,01 %.

Если главные компоненты (при содержании более 5 % каждого) определены прецизионными методами (I категория классификации) [32], допустимый интервал для сумм уменьшается соответственно до 98,7—100,3 и до 99,1—100,7. Ужесточение требований к величине суммы компонентов без коренного изменения методики анализа или резкого увеличения количества повторных определений нецелесообразно и не имеет метрологического смысла.

## 4. АНАЛИЗ БОКСИТОВ

---

Бокситы — горная порода, состоящая в основном из гидроксидов алюминия и железа с различным содержанием водных алюмосиликатов, главным образом каолинита, минералов титана и кальция и с примесью других минеральных компонентов. Бокситы являются основным сырьем для производства алюминия, используются также в черной металлургии, цементной, абразивной и красильной отраслях промышленности. Экономическая ценность бокситов определяется количеством минералов свободного оксида алюминия: содержание глинозема колеблется в них в широких пределах, достигая в мономинеральных разностях 70—75 % в диаспоровых и 50—60 % в гиббситовых. Максимальное содержание кремнезема в бокситах в СССР поставлено в зависимость от содержания глинозема: по ГОСТ 927—50 минимальное значение кремниевого модуля — отношение содержания  $Al_2O_3$  к  $SiO_2$  в весовых процентах — не менее 2,6.

Можно отметить, что хотя известно около 250 минеральных видов, содержащих в основных узлах решетки алюминий, свободные гидраты глинозема, являющиеся основным компонентом бокситовых руд, пользуются сравнительно ограниченным распространением. Крупные месторождения бокситов в СССР находятся на Урале (Свердловская область, Башкирская АССР), в Казахской ССР (Тургайский бокситоносный район), Алтайском и Красноярском краях, Ленинградской и Архангельской областях. Наиболее крупными запасами бокситов обладают Венгрия, Румыния, Гайана, Бразилия, Гана, Гвинея, Франция, Индия и др.

Цвет бокситов красный различных оттенков и серый (от зеленовато-серого до темно-серого, почти черного). Плотность в зависимости от содержания оксида железа находится в пределах 2,9—3,5 г/см<sup>3</sup>, твердость наиболее плотных разновидностей — до 6.

Основным химическим компонентом бокситов является глинозем. Породообразующие минералы представлены гидратами глинозема: одноводными — диаспоровым и бёмитом и трехводным — гиббситом, сопутствующими минералами гидроксида и оксида железа (гётит, гидрогётит, гидрогематит и др.), каолинитом, хлоритом, кальцитом и др.

В зависимости от степени гидратированности оксида алюминия различают следующие типы бокситоносных пород: а) моногидратные (диаспор, бёмит), б) тригидратные (гиббсит) и в) смешанного характера, в которых сочетаются оба

предыдущих. Редко встречаются бокситы, состоящие из безводного оксида алюминия — корунда.

Диаспор —  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеет теоретический состав:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  85 %,  $\text{H}_2\text{O}$  15 %. Плотность 3,3—2,5, кристаллизуется в ромбической сингонии, обычно присутствует в виде мелких чешуйчатых кристаллов. Растворяется в щелочах при температуре 205—225 °С и давлении  $1,8 \cdot 10^6$  Па. Для диаспора характерно изоморфное замещение  $\text{Al}-\text{Fe}^{3+}$ . Бёмит — полиморфная разновидность диаспора того же состава. Плотность 3,01—3,06. Обычно встречается в тонкодисперсном состоянии, изредка — в виде ромбических и ланцетовидных кристаллов. Растворяется в щелочах при 190 °С и давлении  $1,5 - 1,6 \cdot 10^6$  Па. Алюминий минерала может замещаться железом. Гиббсит (гидрагилит) —  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , теоретический состав:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  65,4 %,  $\text{H}_2\text{O}$  34,6 %. Плотность 2,35—2,42. Кристаллизуется в моноклинной сингонии. Встречается в кристаллической или тонкодисперсной форме. Легко растворяется в едких щелочах, растворим в серной кислоте [13].

Железосодержащие минералы являются также одним из главных компонентов бокситов. Содержание оксида железа находится на втором месте после глинозема, а в бокситах некоторых месторождений даже превышает содержание оксида алюминия. В разных месторождениях железо присутствует в количествах от 5 до 30—40 %. Обычными спутниками алюминиевых минералов в бокситах являются оксиды железа, обычно в форме гидратов (гетит, гидрогетит), реже — в виде безводных оксидов (гематит, магнетит). Иногда железо присутствует в виде сидерита, сульфидов (пирит), сульфатов (мелантерит), наконец, в виде силикатов (лептохлориты).

Оксид кремния присутствует в бокситах в свободном и связанном состоянии: в виде кварца, минералов, входящих в состав глин (преимущественно каолинит), лептохлоритов. Содержание кремнезема колеблется от долей процента в высокосортных бокситах до 20 % в низкосортных. Ниже представлены содержания четырех основных компонентов бокситов в зависимости от типа [36].

	Моногидратные	Трехгидратные
$\text{Al}_2\text{O}_3$	38—80,0	27,0—60,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	9,0—30,0	0,20—46,5
$\text{SiO}_2$	0,3—12,0	0,5—18,0
п. п. п. (в основном $\text{H}_2\text{O}$ )	7,0—15,0	14,0—28,0

Содержание титана в среднем в бокситах всех типов составляет 2,45 %; в некоторых месторождениях доходит до 9,5 %  $\text{TiO}_2$  [13]. Минералы титана в бокситах представлены

аксессуарными минералами рутилом, ильменитом или тонкодисперсным веществом, отвечающим по составу лейкоксену или анатазу, тесно перемешанным с минералами глинозема и железа.

Иногда бокситы содержат значительные количества кальция, чаще же содержание оксида кальция в них мало. Оксид магния является постоянным компонентом, присутствующим, однако, в бокситах в незначительных количествах. Содержание оксида фосфора(V) в бокситах колеблется от следов до 8,0 %, составляя в среднем 0,4—0,6 %. Кроме апатита, франколита, эвансита фосфор представлен соединениями с железом и алюминием.

Наличие серы в бокситах связано в основном с присутствием пирита, марказита, в незначительной степени сульфидов меди, а также сульфатов алюминия, кальция и железа. Содержание серы в красных бокситах обычно не превышает 0,4—0,5 %, в серо-зеленых колеблется от 1,5 до 20 % [13]. Щелочные металлы содержатся в составе бокситов всех типов, причем среднее содержание суммы оксидов натрия и калия составляет около 0,45 %. Более щелочными являются бокситы с повышенным содержанием кремния.

Вопросу происхождения бокситов посвящено много работ, но не все в этой области окончательно выяснено. Общеизвестно, что залежи бокситов образовались в процессе химического выветривания алюмосиликатных пород различного генезиса [13, 36].

В бокситах установлено 43 химических элемента, главные — Al, Si, H, O, Fe; сопутствующие — C, Na, Mg, P, K, Ca, Ti и до 27 элементов-примесей. В составе всех бокситов присутствуют такие элементы, как цирконий, галлий, ванадий, хром, никель, кобальт и др. Наблюдается взаимосвязь содержания малых примесей в бокситах и в их материнских породах. Концентрация галлия, титана, циркония, олова и ниобия в бокситах увеличивается по сравнению с материнскими породами в 4—5 раз [13]. Минеральные формы, в которых малые примеси присутствуют в бокситах, изучены недостаточно. Предполагается, что некоторые элементы, как галлий, скандий, не образуют самостоятельных минералов, а, благодаря близости радиусов их ионов и радиуса иона алюминия, входят в решетки минералов последнего: диаспора, бемита и гиббсита; трехвалентный ванадий связан с минералами железа, ниобий — с титансодержащими минералами. Для ряда элементов-примесей установлены минералы-носители: для меди — халькопирит, халькозин, ковеллин, куприт и др., для цинка — сфалерит, смитсонит, каламин, для свинца — галенит, для марганца — вад, пиролюзит, псиломелан и др., для никеля —

бунзенит. Ниже приведены некоторые данные о содержании элементов-примесей в бокситах СССР [13].

	Содержание %
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1 среднее, максимальное 0,35
Ge	0,000 10—0,000 41
Au	0,0004 · 10 <sup>-4</sup> —0,0290 · 10 <sup>-4</sup>
Mn	0,016—0,95
Cu	0,0016—0,1
Ni	0,001—0,072
Nb	0,002—0,005
Hg	0,6 · 10 <sup>-4</sup> —0,06
Pb	0,001—0,1
Sc	0,0025—0,01
Ta	0,000 45
Zn	0,01—0,15

В бокситах присутствуют также органические вещества в виде гуминов и битумов.

Оксид кремния представляет основную вредную примесь при производстве глинозема. Оксид железа и минералы титана при переработке боксита являются балластной примесью; сульфиды железа и карбонаты нежелательны, так как требуют повышенного расхода щелочи для извлечения алюминия. Поэтому ценность бокситов, как сырья; определяется не только отношением содержаний глинозема к кремнезему, но и ассоциацией минералов свободной гидроокиси алюминия с минералами силикатов алюминия, серы и карбонатов.

С другой стороны, при переработке бокситов попутно могут быть извлечены ценные элементы-примеси, например фосфор, галлий, ванадий и др.

При поисках и разведке месторождений бокситов необходимо установить их качество и марку. Для этого определяют содержания в рядовых пробах алюминия, кремния, железа, титана и п. п. п. В групповых пробах устанавливают содержания оксида железа (II), кальция, магния, серы, натрия и калия, в зависимости от типа боксита также содержание оксида углерода (IV). Для бокситов, используемых в металлургической промышленности, необходимо определить содержание оксида фосфора (V) [36]. При детальной разведке, имея в виду комплексное извлечение полезных ископаемых, определению подлежат галлий, ванадий, хром и литий.

При поисковых работах для качественной оценки бокситов можно ограничиться иногда определением содержаний алюминия и кремния, а для трехгидратных бокситов — определением потери при прокаливании. Определение экспрессными методами алюминия и кремния целесообразно производить также при детальной разведке бокситовых толщ в целях сокращения анализов некондиционных проб.

В связи с необходимостью установления в бокситах полезных и вредных компонентов обязательному аналитическому определению подлежат п. п. п.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ . Вследствие совершенствования технологических процессов извлечения оксида алюминия из бокситов, повышения требований к его качеству, а также комплексного использования минерального сырья анализ должен производиться на широкий круг элементов, т. е. кроме рассмотренных, следует определять содержания  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  и др. Для установления концентраций малых элементов широко используют фотометрические методы и особо важная роль в этом принадлежит количественному эмиссионному спектральному анализу, позволяющему вести анализ на группу элементов.

В настоящее время при определении главных компонентов бокситов в основном используют химические методы анализа. Они обладают достаточной точностью, необходимой для выполнения рядовых анализов [32], и охватывают широкий диапазон содержаний. Гравиметрические методы применяют для определения п. п. п., кремнекислоты (свыше 1 %  $\text{SiO}_2$ ), серы (выше 0,1 %). Комплексометрические методы позволяют определить содержания алюминия, железа, кальция (свыше 0,05 %  $\text{CaO}$ ). Для низких содержаний элементов используют фотометрические методы, позволяющие определять кремний и титан свыше 0,01 %, хром свыше 0,001 %, галлий свыше 0,0001 % и др. Химические методы применяют для прецизионного определения алюминия и кремния. Массовые определения естественно осуществлять физическими методами, позволяющими одновременно получать данные для ряда элементов. Методы оптического спектрального анализа применяются для определения главных компонентов бокситов и элементов-примесей. Атомно-абсорбционный метод позволяет из одной навески определить содержание основных компонентов боксита — алюминия, железа, кремния, титана, кальция (магния, марганца).

Иногда рекомендуется комбинировать химические методы определения (кремний, алюминий, титан) с атомно-абсорбционными (железо, кальций, магний, марганец). Для определения последних трех элементов применение атомной абсорбции является наиболее целесообразной. Элементы-примеси в бокситах, содержащиеся в количествах  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  %, успешно определяются методами многокомпонентного спектрального анализа.

Рентгеноспектральный флуоресцентный метод, применяющийся для массового анализа силикатных горных пород, в ближайшее время найдет широкое применение и для бокситов.

Использование многоканальных рентгеновских спектрометров позволяет одновременно из одной навески определять в бок-

ситах содержания алюминия, железа, титана, кремния, кальция и фосфора при несложной подготовке пробы к измерению. По точности метод сопоставим с химическими методами.

Нейтронные активационные методы, разработанные для алюминиевого сырья и позволяющие из порошковых проб устанавливать содержания оксида алюминия от 10 до 70 % и диоксида кремния от 2 до 50 %, не требуют специальной подготовки анализируемого материала. Методика с использованием облучения в потоке нейтронов изотопного источника на установке «Нейтрон 2 М» может применяться в полевых условиях. Методы характеризуются относительной простотой ведения анализа, высокой производительностью и экспрессностью.

## 4.1. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БОКСИТОВ

Химические методы широко используются для анализа бокситов, в основном это те же методы, что и применяемые при анализе силикатных горных пород: гравиметрические для определения п. п. п. и диоксида кремния, титриметрические для установления содержания алюминия, железа, кальция, фотометрические — для определения уже упомянутых диоксида кремния, алюминия, железа, а также титана, фосфора и т. д.

Осложняет проведение химического анализа бокситов наличие в них трудновскрываемых минералов, как диаспор, бёмит, присутствие высоких содержаний алюминия и часто титана. Эти обстоятельства должны учитываться аналитиком при выборе способа разложения и отделения интересующего компонента от сопутствующих.

### 4.1.1. ВСКРЫТИЕ БОКСИТОВ

Способы, применяемые для вскрытия бокситов, разнообразны. Наиболее часто рекомендуется щелочное сплавление или спекание. Сплавление с едкими щелочами — весьма эффективный способ разложения, одновременно может служить и для разделения определяемых компонентов. Для сплавления применяют едкий натр или едкое кали, причем для бокситов следует отдать предпочтение последнему, при сплавлении с которым, по данным С. П. Камецкого, за 10—15 мин при 300—310 °С разлагаются даже наиболее трудно вскрываемые диаспоровые бокситы. Плавление ведут в железных или никелевых тиглях, окислителем обычно служит кислород воздуха, иногда добавляют нитраты или небольшие количества пероксида натрия [22]. Так как твердые едкие щелочи содержат значительные количества гигроскопической воды, чтобы избежать потери пробы, в тигле предварительно расплавляют 10—20-кратное по отношению к навеске количество плавня и по охла-

ждению на его поверхность помещают навеску анализируемого материала, который для лучшего смачивания увлажняют несколькими каплями раствора щелочи в спирте. Плавление ведут сначала при слабом нагреве, затем медленно повышают температуру. По охлаждению плав выщелачивают горячей водой, при этом происходит переход в водную вытяжку амфотерных элементов.

Бокситы можно сплавлять с содой и бурой, введение буры в плавень способствует разложению минералов с большим содержанием  $Al_2O_3$ , этой смесью разлагается и корунд.

Кислотное сплавление с пиросульфатом калия применяется главным образом для разложения оксидов: вскрытию подвергаются гидратированные оксиды алюминия, все модификации диоксида титана—рутил, анатаз, брукит, а также минералы титана, как ильменит, титаномагнетит. Кремнезем не разлагается. Основным действующим началом плавня является выделяющийся при плавлении пиросульфата серный ангидрид, обладающий на стадии выделения значительной реакционной способностью. Плавление с пиросульфатом ведут в платиновых или кварцевых тиглях. Сначала расплавляют плавень, дают немного остыть, вносят навеску анализируемого вещества и нагревают, сначала слабо, затем до темнокрасного каления, до получения подвижного и совершенно прозрачного плага. При длительном плавлении плав следует охладить, добавить к нему 1—2 капли серной кислоты и осторожно расплавить. Плав растворяют разбавленными серной или соляной кислотой, раствор нагревают до растворения солей. Плавление с пиросульфатом позволяет отогнать фтор из минералов с высоким содержанием алюминия [22].

Представляет интерес для вскрытия боксита способ спекания, т. е. разложение навески при высокой температуре щелочными плавнями, количество которых ограничено до минимума. При этом не происходит плавления смеси, а она спекается. Образующийся спек обычно легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах. При спекании не происходит коррозии тигля, что важно при определении содержаний малых примесей, ограничивается по сравнению со сплавлением количество щелочных металлов, поступающих в анализируемый раствор. Бокситы разлагаются спеканием с содой в соотношении 1 : 1 при температуре 100—1100 °С.

Растворимость бокситов в кислотах зависит от их минералогического состава. Растворение соляной кислотой может быть выполнено только при нагревании до 230—250 °С под давлением в герметически закрытых сосудах [22]. В смеси 8,5М соляной и 4,5 М серной кислот растворяются бокситы гематит-гипсбитового типа при выпаривании до паров серной кислоты и дымлении в течение 5—10 мин. При этом происходит дегидратация кремниевой кислоты.

Принимая во внимание, что кальций входит в состав боксита в основном в виде кальцита, вскрытие навески для определения кальция можно производить соляной кислотой. Однако при необходимости извлечения кальция из нерастворимого остатка (обычно это сотые доли процента), следует проводить полное разложение.

Бокситы почти полностью разлагаются смесью фтористоводородной, азотной и серной кислот. Применение такого способа разложения особенно целесообразно, если в дальнейшем ходе анализа желательны отсутствие кремнекислоты и посторонних солей. Оставшийся нерастворимый остаток доплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия.

Если в дальнейшем предполагается проведение химического анализа, при рассматриваемом способе разложения необходимо внимательно отнестись к полноте удаления ионов фтора. Последнее достигается неоднократным (2—3 раза) выпариванием остатка, полученного в результате обработки навески кислотами, с серной кислотой. Перед добавлением новой порции серной кислоты стенки чашки, в которой ведется разложение, хорошо обмывают водой. Если в дальнейшем ходу анализа не противопоказан избыток солей, остаток после разложения кислотами следует сплавить с 1—2 г пиросульфата калия. При наличии в анализируемом растворе ионов фтора не происходит количественного выделения алюминия в осадок гидратов полуторных оксидов, алюминий не может быть полностью оттитрован комплексометрически.

Для разделения элементов при анализе бокситов применяются те же методы, что и при анализе силикатных горных пород (см. раздел 3.1). Шире используется отделение щелочью—выщелачивание плава водой после сплавления навески пробы со щелочью, или специальная обработка едкой щелочью для отделения алюминия от железа, титана, осаждающихся в виде гидроксидов.

При осаждении едким натром железо, титан, цирконий, хром отделяются от алюминия, фосфора, ванадия, молибдена. Полнота осаждения титана зависит от присутствия железа. Добавление окислителей—пероксида натрия—способствует переходу в фильтрат ванадия и хрома. Лучшие результаты отделения алюминия достигаются при медленном вливании горячего слабокислого анализируемого раствора к горячему раствору едкого натра, взятому в избытке [22].

#### 4.1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ БОКСИТОВ МЕТОДАМИ ГРАВИМЕТРИИ, ТИТРИМЕТРИИ И ФОТОМЕТРИИ

При выполнении анализа боксита с применением гравиметрического метода определения кремнезема из одной навески могут быть определены основные компоненты—алюминий, титан, железо, а также кальций, магний, фосфор (рис. 15).

Предусматривается при этом выделение гидратов полупроцентных оксидов в присутствии уротропина перед определением кальция и магния в отделение алюминия от титана (и железа) об-

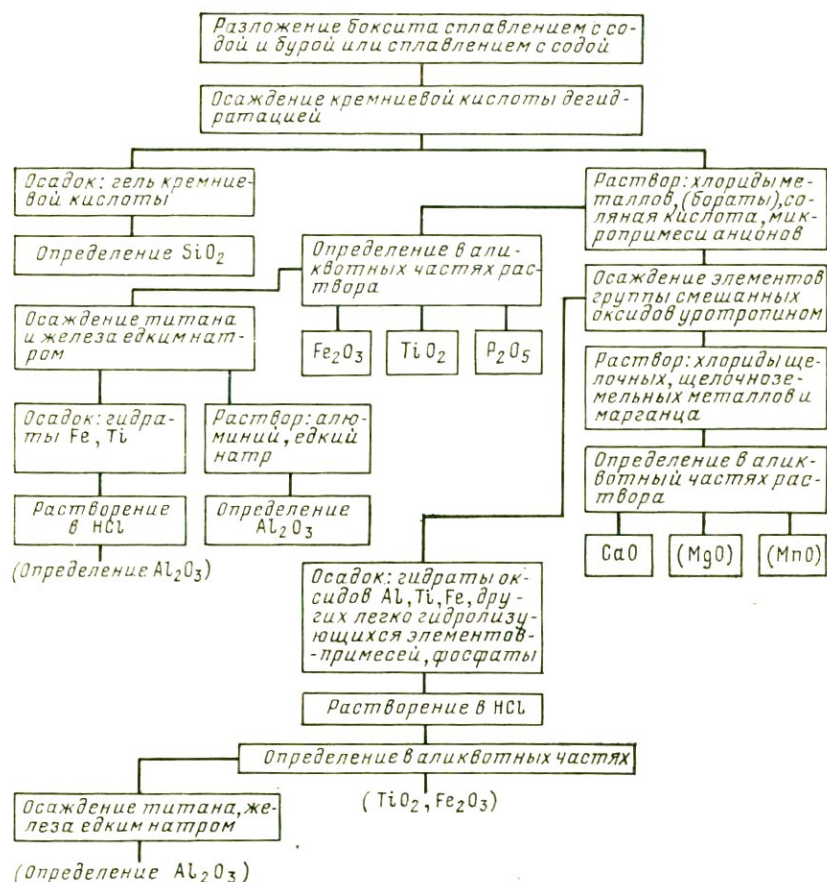


РИС. 15. Схема анализа бокситов

В скобках указаны элементы, определение которых не относится к числу основных или определяемые по дополнительному варианту

работкой раствора едким натром. В случае анализа низкокачественных бокситов с высоким содержанием примесей анализ выполняют по схемам, рекомендуемым для анализа силикатных пород (см. раздел 3).

Из отдельных навесок определяют содержания серы, хрома, калия и натрия, оксида железа(II), галлия и др.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ И ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Определение гигроскопической воды и потери при прокаливании в бокситах выполняют независимо от того, каким методом производится анализ материала на содержание основных компонентов. Определение п. п. п. в бокситах относится к основным: если в пробе отсутствуют карбонаты и органические вещества, то по п. п. п. трехгидратных бокситов можно ориентировочно оценить содержание в них глинозема [19, 36].

Определение содержаний отдельных элементов бокситов производят из материала, высушенного до постоянной массы при температуре  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  [20] или в указанных условиях определяют гигроскопическую воду. В последнем случае навеску для установления влажности пробы следует отбирать одновременно с навесками для выполнения других определений. Ход анализа тот же, который описан для установления содержания гигроскопической воды в силикатных горных породах (см. методику VI-X). Если влажность определена из отдельной навески, а содержания отдельных компонентов установлены из воздушно-сухого материала, результаты анализа должны быть пересчитаны на навеску, высушенную при  $110^\circ\text{C}$ .

Потерю при прокаливании в бокситах устанавливают прокаливанием навески до постоянной массы при температуре  $1100^\circ\text{C}$  (см. Инструкцию НСАМ № 120-X, методику, VII-X). Для бокситов с повышенным содержанием сульфидов определение п. п. п. не может быть количественной мерой. В этом случае должны применяться методы прямого определения воды в исследуемом материале (см. Инструкцию НСАМ № 118-X, методику VIII-X).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Для определения диоксида кремния в бокситах применяют гравиметрические и фотометрические методы. Фотометрический метод, основанный на измерении интенсивности окраски восстановленного кремнемолибденового комплекса, описан в разделах 1 и 3 и рекомендуется для определения содержаний диоксида кремния свыше 0,05 %. Для содержаний диоксида кремния более 1,0 % используют также гравиметрические методы, основанные на дегидратации основного количества кремнекислоты при выпаривании кислого раствора пробы и дополнительном определении оставшейся в растворе кремнекислоты фотометрическим способом или коагуляцией желатином. Методы в основном не отличаются от применяющихся при анализе силикатных горных пород (см. методики I-X, II-X и III-X), отличия могут иметь место в способах вскрытия навесок.

Согласно ГОСТ 14657.2—78 для вскрытия навесок боксита применяют сплавление со смесью карбоната и тетрабората натрия или спекание с карбонатом натрия, бокситы гиббсито-

вого минералогического состава могут быть разложены также обработкой смесью кислот.

Гравиметрический метод определения диоксида кремния основан на выделении кремниевой кислоты из солянокислого раствора после разложения боксита сплавлением с карбонатом и тетраборатом натрия, спеканием с карбонатом натрия или обработкой смесью кислот, дегидратацией с дополнительной коагуляцией желатином и определении диоксида кремния по разнице в массе до и после обработки фтористоводородной кислотой.

Способ разложения сплавлением или спеканием применим ко всем бокситам, разложение смесью кислот — только к бокситам гиббситового минералогического состава.

*Специальные реактивы.* 1. Смесью кислот. 250 мл серной кислоты осторожно вливают в 1000 мл воды и после охлаждения приливают 625 мл соляной кислоты.

2. Смесью для сплавления. Смешивают карбонат натрия и тетраборат натрия в соотношении 6 : 1 (по массе).

3. Желатин, 1 %-ный свежеприготовленный раствор. 1 г желатина растворяют в 100 мл воды, нагретой до 70 °С.

#### *Выполнение анализа.*

1. Разложение навески сплавлением или спеканием. Навеску боксита 1,0 г в платиновом тигле тщательно смешивают с 3 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при 900—950 °С в течение 20 мин или спекают с 1 г карбоната натрия при 1100 °С также в течение 20 мин.

Стенки тигля с плавом после охлаждения тщательно обмывают снаружи водой, помещают тигель в фарфоровую чашку или жаростойкий стакан вместимостью 200—250 мл, закрывают чашку часовым стеклом и приливают 30—35 мл соляной кислоты (1 : 1). Нагревают чашку на водяной бане до разложения плава, затем снимают стекло, обмывают водой, вынимают тигель, обмывают, и раствор выпаривают на водяной бане до влажных солей (нельзя выпаривать досуха).

Спек после охлаждения помещают в фарфоровую чашку или жаростойкий стакан вместимостью 200 мл, закрывают часовым стеклом и осторожно приливают 30—35 мл соляной кислоты (1 : 1). Остаток спека в тигле полностью растворяют той же кислотой при нагревании и переносят раствор из тигля в чашку (стакан). Нагревают чашку как указано выше.

К остатку от выпаривания приливают 20 мл соляной кислоты и тщательно перемешивают, затем добавляют 10 мл 1 %-ного раствора желатина, снова тщательно перемешивают и выдерживают раствор в течение 5 мин. После этого приливают 40—45 мл горячей воды для растворения солей, перемешивают и через 2—3 мин фильтруют раствор через неплотный беззольный фильтр. Стенки чашки (стакана) обмывают водой и про-

мывают осадок на фильтре 3—4 раза горячей (60 °С) соляной кислотой (1:49), затем 6—7 раз горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 500 мл. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоняют и прокаливают при 950—1000 °С в течение 40 мин. После охлаждения в эксикаторе тигель взвешивают. Прокаливают тигель с осадком еще в течение 15 мин и снова взвешивают. Если необходимо, эту операцию повторяют до достижения постоянной массы.

Осадок в тигле смачивают несколькими каплями воды, прибавляют 2—3 капли серной кислоты (1:1), 5—6 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают содержимое до прекращения выделения паров серной кислоты. Затем остаток прокаливают при 950—1000 °С в течение 10 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Разница в массах тигля с осадком до обработки фтористоводородной и серной кислотами и после обработки соответствует массе диоксида кремния в анализируемой навеске.

Остаток в тигле после определения содержания диоксида кремния сплавляют с 1—2 г пиросульфата калия или натрия. Плав по охлаждению растворяют в горячей воде, подкисленной соляной кислотой. Раствор присоединяют к фильтрату и промывным водам, полученным после отделения кремнекислоты, доводят объем раствора до метки водой, перемешивают и сохраняют для определения содержания оксидов алюминия и железа, оксида титана (IV) и оксида фосфора (V).

2. Разложение навески смесью кислот. Навеску боксита 1,0 г помещают в стакан вместимостью 400 мл, приливают 60 мл смеси кислот, накрывают часовым стеклом и выпаривают содержимое стакана до выделения паров серной кислоты\*. После охлаждения к остатку от выпаривания прибавляют 10 мл 1 %-ного раствора желатина, 10 мл соляной кислоты, 150 мл горячей воды, тщательно перемешивают и нагревают, не доводя до кипения, до полного растворения сульфатов. (Растворение считается законченным, когда при перемешивании раствора будут ясно видны очертания стеклянной палочки, опущенной в стакан). Горячий раствор фильтруют через неплотный беззольный фильтр, обмывая стакан и промывая осадок на фильтре 2—3 раза горячей соляной кислотой (1:49) и 5—6 раз горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 500 мл. Далее анализ проводят, как указано в ходе анализа при разложении навески спеканием.

\* Рекомендованы также другой состав смеси (к 1 л воды приливают 450 мл серной кислоты и после охлаждения 535 мл соляной и 45 мл азотной кислот) и более длительное время обильного выделения паров серной кислоты — 15—20 мин. При этом необходимо следить, чтобы по краям стакана не высыхали соли [3].

Определение содержания оксида алюминия в бокситах производят титриметрическими методами — ацидиметрическим фторидным или комплексонометрическими (см. раздел 2). Для определения используют растворы, полученные после отделения кремнекислоты. В случае, если по ходу анализа для определения кальция, магния, марганца выделяли гидраты полуторных оксидов уротропином, алюминий можно определить из осадка, растворив его в соляной кислоте. Иногда оксид алюминия определяют из отдельной навески после разложения сплавлением с едкой щелочью, смесью соды и тетрабората натрия, спекания с содой или обработкой фтористоводородной и серной кислотами, сухой остаток после удаления кислот выпариванием сплавляют с пиросульфатом калия для удаления ионов фтора.

При комплексонометрическом определении алюминия в присутствии высоких содержаний оксида титана (IV) (свыше 2—3%), что обычно при анализе бокситов, установление конечной точки титрования становится затруднительным. При этом алюминий следует отделить от титана (и железа) избытком едкой щелочи.

Комплексонометрические методы определения алюминия описаны в предыдущих разделах, ниже приводится методика определения алюминия после отделения от титана при высоком его содержании [20].

Методика основана на комплексонометрическом титровании алюминия в среде ацетатного буфера ( $\text{pH}=5,5$ ) с индикатором ксиленоловым оранжевым. Для анализа используют раствор, полученный после определения кремниевой кислоты, или осадок гидратов полуторных оксидов, выделенный уротропином. Отделение алюминия производится избытком горячего щелочного раствора. Метод рекомендуется для определения содержания оксида алюминия от 30% и более.

*Специальные реактивы.* 1. Натрия гидроксид, 20%-ный раствор.

2. Ацетатный буферный раствор ( $\text{pH}=5,5$ ). 250 г ацетата натрия растворяют в воде, приливают 20 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

3. Комплексон III, примерно 0,05M раствор. 18,613 г комплексона III растворяют в небольшом количестве воды, фильтруют раствор и разбавляют водой до метки.

4. Цинк хлорид, 0,05 M раствор. Навеску металлического цинка, х. ч., 3,269 г помещают в стакан вместимостью 250 мл, приливают 50 мл соляной кислоты (1:1), накрывают стакан часовым стеклом и растворяют цинк при слабом нагревании. Снимают стекло, обмывают водой, упаривают раствор до объема 5—10 мл, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают до метки водой.

Теоретический титр 0,05 М раствора хлорида цинка по оксиду алюминия равен 0,00259 г/мл.

Устанавливают соотношение концентраций  $K$  цинка и комплексона III.

$$K = \frac{V_1}{V_2},$$

где  $V_1$  — объем 0,05 М раствора хлорида цинка, мл;  $V_2$  — объем раствора комплексона III, мл.

Для этого 20—25 мл раствора комплексона III титруют 0,05 М раствором цинка в условиях титрования пробы.

5. Индикатор ксиленоловый оранжевый, 0,5 %-ный водный раствор или сухая 1 %-ная смесь с хлористым калием.

*Выполнение анализа.* От раствора, полученного после определения кремнекислоты гравиметрическим или фотометрическим методом, отбирают аликвотную часть 100 мл в мерную колбу вместимостью 250 мл, приливают 25—50 мл 0,05 М раствора комплексона III и 50 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия. Раствор нагревают, не доводя до кипения, до коагуляции осадка гидратов оксидов железа и титана. Затем раствор охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Фильтруют раствор через сухой фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата. Отбирают 100—200 мл щелочного раствора в коническую колбу вместимостью 500 мл, нагревают, добавляют 2—3 капли раствора индикатора ксиленолового оранжевого или примерно 50 мг сухой смеси его с хлоридом калия и нейтрализуют раствор соляной кислотой (1:1), добавляя ее по каплям до перехода окраски раствора в желтую. Приливают к раствору 20 мл ацетатного буферного раствора, кипятят 2—3 мин, охлаждают. Прибавляют еще 2—3 капли индикатора и оттитровывают избыток комплексона III 0,05 М раствором хлорида цинка до изменения окраски раствора из желтой в розовую. Количество комплексона III, оставшегося связанным, соответствует содержанию алюминия в титруемом растворе.

Если в ходе анализа были выделены гидраты полуторных оксидов уротропином и желательно осадок использовать для определения алюминия, его смывают с фильтра в стакан, в котором производилось осаждение, фильтр промывают 20 мл горячей соляной кислоты (1:1) и 3—4 раза горячей водой, собирая фильтрат в тот же стакан. Содержимое стакана нагревают до растворения осадка.

В мерную колбу вместимостью 250 мл наливают 50 мл 20 %-ного едкого натра и нагревают до 80 °С. К горячему раствору NaOH приливают содержимое стакана, ополаскивая его 3—4 раза горячей водой. Раствор охлаждают, разбавляют до метки водой, перемешивают. Фильтруют раствор через сухой фильтр в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

Отбирают 100—200 мл раствора в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 30—50 мл 0,05 М раствора комплексона III (в зависимости от отбираемой аликвотной части раствора), нагревают, добавляют 2—3 капли ксиленолового оранжевого и далее ведут анализ, как указано при определении алюминия из раствора после установления содержания диоксида кремния.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III)

Для определения общего содержания железа в бокситах применяют титриметрические или фотометрические методы анализа. Из титриметрических методов широко используется комплексометрический с применением в качестве индикатора сульфосалициловой кислоты; титрование ведется при pH раствора 1—1,5. Определение железа, как и алюминия, может быть произведено из раствора, полученного после определения содержания диоксида кремния, из осадка гидратов полуторных оксидов, выделенных уротропином, если эта операция необходима по ходу анализа для определения кальция или магния из отдельной навески. Ход анализа описан в разделе 3. При анализе проб с высоким содержанием титана (более 1 %  $TiO_2$ ), характерным для бокситов, возможно завышение результатов определения железа. Введение в титруемый раствор перед установлением нужного для титрования железа значения pH = 0,5—1,0 мл серной кислоты (1:1) устраняет мешающее влияние 10—15 мг оксида титана(IV). Если при разложении навески боксита использовался пиросульфат калия, добавлять серную кислоту нет необходимости.

Фотометрический метод определения железа основан на реакции образования комплексного соединения двухвалентного железа с 2—2'-дипиридилем. Для восстановления трехвалентного железа до двухвалентного используют гидроксиламин (см. раздел 3).

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

Для определения титана в бокситах применяют фотометрические методы, основанные на образовании комплексных соединений титана с диантипирилметаном или пероксидом водорода. Первый из методов изложен в главе «Анализ силикатных горных пород и минералов». Так как содержание титана в бокситах достаточно велико (целые проценты), в массовой работе удобно использовать также пероксидный метод, менее чувствительный, чем диантипирилметановый.

Пероксидный метод основан на фотометрическом определении окрашенного в желтый цвет раствора комплексного соединения титана с пероксидом водорода. Максимум светопоглощения окрашенного комплекса находится в ультрафиолетовой

области спектра, поэтому измерения при работе на фотоколориметрах ведут с синим или фиолетовым светофильтром.

При анализе бокситов основным мешающим определению титана элементом является железо. Для устранения влияния последнего его связывают в бесцветный комплекс фосфорной кислотой. Присутствие фосфатов снижает интенсивность окраски раствора комплексного соединения титана, но в бокситах содержание оксида титана(IV) превышает 1%. Мешает определению титана присутствие ванадия.

Для определения титана используют аликвотную часть раствора, полученного после определения кремнекислоты. При этом могут быть установлены содержания оксида титана(IV) от 0,2% и выше.

Титан пероксидным методом может быть также определен из отдельной навески после разложения смесью фтористоводородной и серной кислот или из осадка гидратов полуторных оксидов и титана, в обоих случаях остаток после удаления кислот выпариванием или осадок оксидов должны быть сплавлены с пиросульфатом калия.

В этом случае после перевода в сернокислый раствор можно фотометрически определить титан без введения фосфорной кислоты: влияние железа, а также никеля, кобальта и хрома, соли которых дают окрашенные растворы, компенсируют, измеряя поглощение раствора с введенным пероксидом водорода относительно исследуемого раствора, в который пероксид водорода не добавляют.

*Специальные реактивы.* 1. Квасцы железоммонийные, 5%-ный раствор. 5 г квасцов растворяют в воде, приливают 10 мл серной кислоты (1:1) и воду до объема 100 мл.

2. Пероксид водорода, 3%-ный раствор.

3. Стандартный раствор оксида титана(IV). 0,2000 г оксида титана(IV), предварительно прокаленного в течение 30—40 мин при 600—700°C, сплавляют в платиновом тигле с 7—8 г пиросульфата калия или натрия при 900—950°C. Тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 400 мл, прибавляют 150—200 мл серной кислоты (1:3) и нагревают до растворения плава. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки водой, перемешивают. 1 мл полученного раствора содержит 0,2 мг оксида титана(IV).

*Выполнение анализа* [20]. Аликвотную часть раствора, полученного после отделения кремниевой кислоты, 20—25 мл в зависимости от содержания титана помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают 10 мл серной кислоты, разбавленной 1:1,3 мл пероксида водорода и 3 мл ортофосфорной кислоты (1:1). Раствор доливают до метки водой, перемешивают и через 10 мин фотометрируют на фотоколориметре, применяя светофильтр с максимумом светопропускания

410 нм. Раствором сравнения служит вода. По ходу анализа ведут контрольный опыт.

Содержание оксида титана(IV) находят по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл отбирают 0; 5; 10; 15; 20; 25 и 30 мл стандартного раствора оксида титана(IV), что соответствует 0; 1; 2; 3; 4; 5 и 6 мг оксида титана (IV). В каждую колбу приливают по 10 мл серной кислоты (1:1), по 5 мл раствора железоаммонийных квасцов, по 3 мл пероксида водорода и по 3 мл ортофосфорной кислоты (1:1). Растворы доливают до меток водой, перемешивают и фотометрируют в условиях фотометрирования пробы. По полученным значениям оптической плотности растворов и известным содержаниям оксида титана(IV) строят градуировочный график.

При определении титана из отдельной навески 0,1—0,5 г помещают в платиновую чашку, приливают 10 мл фтористоводородной и 5 мл серной (1:1) кислот и тщательно перемешивают (избыток серной кислоты необходим, чтобы избежать образования летучего фторида титана). Чашку умеренно нагревают до полного разложения исследуемого материала, затем нагревание усиливают и содержимое упаривают до выделения паров серной кислоты. Охлаждают чашку, смывают стенки водой и снова выпаривают до густых паров серной кислоты. Эту операцию повторяют 2—3 раза, последний раз выпаривание продолжают до полного удаления кислоты. Сухой остаток сплавляют с 3—7 г пиросульфата калия до получения прозрачного плава.

В присутствии ванадия, хрома, навеску сплавляют в платиновом тигле с 8-кратным количеством соды. Плава в стакане выщелачивают горячей водой при нагревании. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывая на фильтре горячим 1 %-ным раствором соды. Фильтр с осадком помещают в тигель, озоляют при невысокой температуре и сплавляют с 3—7 г пиросульфата калия.

Плава, полученный одним из указанных выше способов, растворяют в серной кислоте (7:93) при слабом нагревании. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 мл. Полученный раствор содержит приблизительно 2,5 г сульфата калия в 100 мл.

Отбирают 50 мл раствора в стакан и прибавляют 4—5 капель пергидроля до постоянной окраски. Если интенсивность окраски мала, измеряют поглощение относительно испытуемого раствора (без добавления пергидроля) на фотоколориметре ( $\lambda = 410$  нм).

При интенсивной окраске раствора последний переносят в мерную колбу, прибавляют 10 %-ный раствор сульфата калия в серной кислоте (7:93) с таким расчетом, чтобы его содержание в 100 мл составляло 2,5 г, прибавляют, если нужно,

пергидроль и доливают до метки серной кислотой (7:93). Измеряют поглощение окрашенного раствора относительно соответственно разбавленного испытуемого раствора без пергидроля в тех же условиях.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают стандартный раствор титана с таким расчетом, чтобы содержание оксида титана(IV) соответствовало 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 мг. Прибавляют по 12,5 мл 10 %-ного раствора сульфата калия в серной кислоте (7:93) и пергидроль по каплям до постоянной окраски, доливают до метки серной кислотой (7:93). Измеряют поглощение окрашенных растворов по отношению к нулевому раствору.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ

Определение содержаний оксидов магния и кальция в бокситах производят комплексонометрическим титрованием так, как описано в разделе 3. Для выполнения анализа используют аликвотную часть раствора после определения кремнекислоты, обычно выделив предварительно гидраты полуторных оксидов и титана уротропином (см. методику I-X, вариант А).

При оценке качества бокситов большое значение имеет определение низких содержаний кальция (менее 0,5 %). Комплексонометрическим методом такие содержания определяют при ведении анализа из больших навесок, не прибегая к отбору аликвотных частей.

Для извлечения кальция из навески боксита применяется кислотное разложение, в случае необходимости — с применением фтористоводородной кислоты.

Метод позволяет определять содержания оксида кальция в бокситах от 0,05 % и выше.

*Специальные реактивы.* 1. Комплексон III, 0,05 М раствор.

2. Индигокармин, 0,25 %-ный раствор в 50 %-ном растворе спирта.

3. Индикаторная смесь: 0,4 г флуорексона, 0,33 г тимолфта-ленна и 40 г хлорида калия смешивают и растирают в агатовой ступке.

*Выполнение анализа.* 1. Навеску боксита 0,5—1,0 г (в зависимости от содержания оксида кальция) помещают в стакан вместимостью 250 мл, смачивают водой, приливают 10—20 мл соляной кислоты, 1 мл азотной кислоты и выпаривают до 3—5 мл. Остаток от выпаривания разбавляют водой до 100 мл и нейтрализуют раствор аммиаком до начала выпадения осадка гидроксидов, которые затем растворяют в соляной кислоте (1:1), прибавляемой по каплям. Затем к раствору прибавляют 0,5 г хлорида аммония, 15 мл 25 %-ного раствора уротропина, нагревают до начала кипения и выдерживают в течение 20 мин для коагуляции осадка (кипение не допускается).

Содержимое стакана фильтруют через неплотный фильтр в коническую колбу вместимостью 500 мл, осадок промывают 6—8 раз теплым 0,5 %-ным раствором уротропина и отбрасывают. К фильтрату добавляют 3—5 капель раствора индигокармина, 20 %-ный едкий калий до изменения окраски из синей в желтую, после чего добавляют еще избыток последнего в количестве 3—4 мл. К полученному раствору добавляют 0,1—0,2 г смеси индикаторов и титруют кальций раствором комплексона III до перехода окраски из зеленой в фиолетовую и гашения флуоресценции.

2. При разложении боксита с доизвлечением сотых долей кальция навеску 1,0 помещают в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 10 мл фтористоводородной и 15 мл серной кислот (1:1). Раствор выпаривают до выделения серного ангидрида. После охлаждения стенки чашки обмывают водой и снова выпаривают ее содержимое до выделения серного ангидрида в течение 5 мин. Эту операцию повторяют еще раз и выпаривают раствор почти досуха. Затем содержимое чашки охлаждают, добавляют 10 мл соляной кислоты, 60—70 мл горячей воды, нагревают и переводят в стакан, обмывая чашку горячей водой. Стакан накрывают часовым стеклом и раствор кипятят до полного растворения сульфатов. К раствору добавляют 8—10 капель азотной кислоты, нагревают до кипения и нейтрализуют аммиаком до начала выпадения осадка гидроксидов, который затем растворяют в соляной кислоте (1:1), прибавляемой по каплям. Далее прибавляют 0,5 г хлорида аммония, 25 мл 25 %-ного раствора уротропина, нагревают до начала кипения и выдерживают в течение 20 мин для коагуляции осадка (кипение не допускается). Раствор вместе с осадком количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, охлаждают, разбавляют содержимое колбы водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата. В коническую колбу вместимостью 500 мл отбирают 100—200 мл фильтрата, добавляют 3—5 капель индигокармина и далее поступают, как указано в п. 1.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА

Содержание хрома в бокситах обычно невелико и для его определения применяют фотометрические методы. Метод, основанный на реакции окисления хромат-ионом дифенилкарбазида в кислой среде и пригодный для определения содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,001—0,2 %, описан в методике III-X. В том случае, когда содержание хрома в бокситах повышено — больше 1 %, определение может быть выполнено хроматным методом.

Наличие в боксите повышенных содержаний хрома может внести некоторые осложнения в ход анализа. Так, при кислот-

ном вскрытии навески в результате длительного выпаривания с серной кислотой хром может образовать труднорастворимые основные сульфаты, попадающие в осадок кремниевой кислоты. Если осадок имеет зеленоватый оттенок, его следует прокипятить с 10—15 мл серной кислоты (1:1), при этом добавляют персульфат аммония для окисления хрома и перевода его в раствор.

Хром не оказывает влияние на комплексометрическое определение железа, но в слабокислой среде при кипячении трехвалентный хром образует с комплексом III комплексное соединение фиолетового цвета и определяется совместно с алюминием титрованием избытка комплексона III солью цинка при рН раствора 5—5,5.

Для устранения влияния хрома на определение магния и кальция его отделяют с гидратами полуторных оксидов уротропином после восстановления до трехвалентного кипячением солянокислого раствора в присутствии нескольких капель этилового спирта.

Фотометрический метод определения хрома в виде хромата основан на измерении интенсивности желтой окраски раствора хромата, образующегося при сплавлении пробы со щелочью при доступе кислорода воздуха. Максимум поглощения света хромат-иона находится при 366 нм. Молярный коэффициент поглощения для этой длины волны — 4610. Обычно измеряют оптическую плотность раствора при 436 нм, где молярный коэффициент поглощения 320. Градуировочный график в этих условиях нелинеен.

Значение рН в исследуемом и стандартных растворах должно быть одинаковым, приблизительно 13—14.

Определению хрома мешают вещества, придающие окраску анализируемому раствору. Марганец, окрашивающий раствор в зеленый цвет, восстанавливают добавлением 1—2 мл спирта и нагреванием щелочного раствора. Железо(III) иногда находится в коллоидном состоянии, сообщающая раствору желтовато-коричневую окраску. Нагреванием раствора коагулируют гидрат оксида железа и дают отстояться.

Содержания урана, придающего раствору желтую окраску, практически можно не учитывать. Церий при сплавлении навески пробы с пероксидом натрия и выщелачивании плава содовым раствором остается в нерастворимом остатке. Медь, попадающая в раствор после щелочного сплавления в виде куприта, придает раствору голубоватую окраску. Медь можно отделить в виде гидрата оксида, добавив формалин или гидроксиламин и нагрев водную вытяжку плава.

Разложение проб производят сплавлением со щелочными плавнями. Руды сплавляют с едкой щелочью и селитрой или пероксидом натрия. Если в пробе присутствуют органические вещества, навеску предварительно обжигают.

Метод применим для определения содержания оксида хрома от 0,1 до 3,5 %.

**Специальные реактивы.** Стандартный раствор оксида хрома. Навеску дополнительно перекристаллизованного и высушенного при 130—150 °С бихромата калия, х.ч., 1,9354 г растворяют в воде и раствор доливают водой до 1 л. 1 мл полученного раствора содержит 1 мг оксида хрома.

**Выполнение анализа.** Навеску боксита 0,5 г, предварительно обожженную в случае присутствия органического вещества, смешивают с 3 г сухого желтого пероксида натрия в железном или корундитовом тигле. Тигель предварительно должен быть проверен на отсутствие в нем хрома сплавлением пероксидов натрия и извлечением хромата водой. Щелочная вытяжка должна быть бесцветной.

Смесь покрывают тонким слоем пероксида натрия. Тигель осторожно нагревают, сначала при слабом нагреве до расплавления щелочи, покачиванием тигля перемешивают плав, захватывая приставшие к стенкам частицы. Затем нагревание усиливают и продолжают плавление до тех пор, пока плав не приобретет вишнево-красный цвет и в нем не будут видны отдельные частицы.

Остывший плав выщелачивают в стакане вместимостью 150—200 мл горячей водой, нагревают и кипятят 10—15 мин для разрушения пероксида. В начале кипячения, если раствор окрашен марганатом в зеленый цвет, добавляют несколько капель спирта. К концу кипячения зеленая окраска должна исчезнуть, в противном случае вновь добавляют спирт и продолжают кипячение.

Раствор, окрашенный в присутствии хрома в желтый цвет, переносят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 100 мл, обмывая стенки стакана водой. Доливают до метки водой, перемешивают. Фильтруют раствор через сухой предварительно выдержанный в течение суток в 5 %-ном содовом растворе и промытый водой фильтр в сухой стакан.

Измеряют поглощение раствора на фотоколориметре с синим светофильтром ( $\lambda = 420—450$  нм) относительно контрольного раствора. При интенсивной окраске растворы могут быть разбавлены 3 %-ным едким натром.

Содержание хрома в растворе определяют по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл отбирают 0; 0,3; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 9,0 и 11,0 мл стандартного раствора, содержащего 1 мг  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в мл (0; 0,3; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 9,0 и 11,0 мг), приливают по 50 мл 6 %-ного раствора едкого натра, доливают до метки водой, перемешивают. Измеряют поглощение растворов на фотоколориметре.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДА МАРГАНЦА(II)

Оксид марганца(II) может быть определен из аликвотной части раствора, полученного после определения диоксида кремния и отделения гидратов полуторных оксидов уротропином, фотометрическим методом, основанным на реакции образования трехвалентным марганцем окрашенного в винно-красный цвет комплексного соединения с формальдоксимом. Описание метода приведено в разделе 3.2.2.

Так же, как описано в указанной главе, из аликвотной части раствора, полученного после определения диоксида кремния, фотометрическим методом, основанным на образовании фосфорномолибденового комплекса, восстановленного аскорбиновой кислотой, определяют оксид фосфора(V).

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

Из аликвотной части раствора, полученного после отделения кремниевой кислоты, определяют фосфор фотометрическим методом по реакции образования фосфорномолибденового комплекса, восстановленного аскорбиновой кислотой. Описание метода приведено в разделе 3.5.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

Для определения общего содержания серы в бокситах могут применяться титриметрический метод после сжигания навески или гравиметрический, основанный на окислении всей серы до S(VI) с последующим осаждением сульфат-ионов хлоридом бария и взвешиванием сульфата бария. Титриметрический метод определения серы описан в разделе 3. Ниже приводится описание гравиметрического метода, который позволяет определять содержания серы больше 0,1 %.

Определения серы гравиметрическим методом основано на окислении серы до сульфатной путем спекания навески с содой и перманганатом калия и осаждения сульфат-ионов хлоридом бария в водной вытяжке плава. При спекании за счет кислорода перманганата калия происходит окисление сульфидов в сульфаты. При выщелачивании спека водой с нерастворимым остатком остается кремниевая кислота в виде силиката марганца.

В качестве смесей для спекания могут также использоваться сода и оксид цинка или сода и оксид магния в соотношении 1:4.

*Специальные реактивы.* Смесь для спекания: смешивают растертые перманганат калия и соду в соотношении 1:1 (по массе).

*Выполнение анализа.* Навеску боксита 1 г тщательно смешивают в фарфоровом тигле с 5 г смеси для спекания, насыпая сверху еще 1—2 г указанной смеси. Тигель закрывают

крышкой и помещают в холодный муфель, который медленно нагревают до температуры 700—800 °С и выдерживают при этой температуре 30—40 мин. Затем тигель охлаждают, помещают в стакан вместимостью 250 мл, приливают 150 мл горячей воды и нагревают до полного выщелачивания спека. Тигель вынимают из раствора, обмывают водой. К содержимому стакана добавляют 5—6 мл пероксида водорода и нагревают на песочной бане в течение 30 мин.

Фильтруют раствор через плотный беззольный фильтр, фильтрат собирают в стакан вместимостью 400 мл, промывая осадок на фильтре 4—5 раз горячим 0,5 %-ным раствором соды и 5—6 раз горячей водой. Раствор в стакане нейтрализуют соляной кислотой (1:1) по индикатору метиловому красному и прибавляют избыток той же кислоты в расчете 2 мл на каждые 100 мл раствора (общий объем должен составлять примерно 300 мл). Кислый раствор нагревают до кипения и к нему быстро при помешивании приливают 20 мл горячего 5 %-ного раствора хлорида бария и выдерживают раствор с осадком в течение 2 ч на песочной бане.

На следующий день отфильтровывают осадок на плотный беззольный фильтр с бумажной массой, промывая теплой водой до отрицательной реакции на хлор-ион.

Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый или платиновый тигель, осторожно обугливают, сжигают при достаточном доступе воздуха и прокаливают осадок при 800 °С в течение 40 мин. После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивают.

Переводный множитель сульфата бария на серу 0,1373.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА(II)

Содержание оксида железа(II) в бокситах определяют титриметрическим методом. Титрование железа(II) производят раствором бихромата калия. Метод аналогичен изложенному для определения оксида железа(II) в силикатных породах. Изменения касается разложения навески: при анализе бокситов вскрытию подлежат сидерит, сульфиды железа и лишь в малой степени силикаты, поэтому обработку навески ведут соляной кислотой.

Бихроматометрический метод определения оксида железа(II) основан на бихроматометрическом определении оксида железа(II) в растворе, полученном разложением навески соляной кислотой в атмосфере углекислого газа. Для вскрытия силикатной части добавляется фторид аммония.

Метод имеет те же ограничения, которые указаны для бихроматометрического метода определения оксида железа(II) в силикатных породах и минералах (см. методики IV-X и V-X).

*Специальные реактивы.* 1. Калия бихромат, 0,05 н. раствор.

2. Дифениламинсульфонат натрия или бария, 0,05 %-ный раствор.

*Выполнение анализа.* Навеску боксита 0,5—1,0 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, приливают 10—20 мл свежепрокипяченной воды, закрывают колбу пробкой с отводами и пропускают ток углекислого газа в течение 2—3 мин. Затем прибавляют 20 мл HCl ( $d = 1,19$ ) и одновременно 3—4 г фторида аммония или 3—5 мл фтористоводородной кислоты. Содержимое колбы нагревают и дают слабо кипеть до полного разложения пробы (30—40 мин), не прекращая тока углекислоты. Следят за тем, чтобы количество жидкости в колбе не уменьшилось больше, чем на половину.

После разложения пробы раствор охлаждают до комнатной температуры, продолжая пропускать углекислый газ. Затем снимают пробку с колбы, промывают трубку, пробку и стенки колбы предварительно прокипяченной и охлажденной водой, доливают воду до объема 200 мл. Приливают по 10 мл серной и фосфорной кислот, разбавленных 1:1, 4—5 капель раствора дифениламинсульфоната натрия или бария и сразу титруют 0,05 н. раствором бихромата калия до фиолетово-синей окраски.

Титр 0,05 н. раствора бихромата калия, вычисленный по оксиду железа (II), соответствует 0,003592 г.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ

Методика рекомендуется для определения галлия в бокситах при содержании 0,0001—0,2 % [Инструкция НСАМ № 86-Х]. Она основана на образовании комплексного соединения хлоридного аниона галлия с катионом основного красителя родамина С, извлекаемого органическими растворителями. Хлоргаллат родамина С придает органическому слою красно-фиолетовую окраску и обладает красно-оранжевой флуоресценцией. Комплекс экстрагируется смесями бензола с диэтиловым эфиром или с бутилацетатом из 6 н. солянокислой среды.

При содержании 1 мкг галлия в 6,5 мл водной фазы однократным извлечением хлоргаллата родамина С равным объемом смеси бензола с эфиром (60:9) экстрагируется около 90 % галлия. Неполнота извлечения компенсируется в ходе анализа построением градуировочного графика в тех же условиях экстрагирования.

Содержания галлия в водной фазе больше 1 мкг определяют фотоколориметрически, меньше 1 мкг — флуориметрически. При фотоколориметрическом определении галлия (560 нм) изменение оптической плотности растворов подчиняется закону Бугера—Бера в интервале содержаний галлия от 1 до 8 мкг в 6,5 мл водной фазы. Максимум в спектре возбуждения флуоресценции эфиробензольного экстракта хлоргаллата родамина С находится около 565 нм, максимум излучения —

около 590 нм. Прямолинейная зависимость интенсивности флуоресценции от содержания галлия соблюдается в интервале от 0,01 до 1,0 мкг в 6,5 мл водной фазы.

Мешающее влияние золота(III), сурьмы(V), таллия(III), теллура(IV), молибдена(VI), образующих в условиях фотометрирования галлия флуоресцирующие соединения, устраняют предварительным восстановлением их треххлористым титаном. В присутствии таллия(III) раствор после добавления треххлористого титана нагревают до начала кипения, так как таллий на холоду восстанавливается медленно.

Железо(III) окрашивает экстракт в ярко-красный цвет. Его влияние также устраняется восстановлением треххлористым титаном. Медь при содержании более 0,5 мг в исследуемом растворе мешает определению галлия посторонней фиолетово-розовой окраской, ее можно удалить цементацией на металлическом кадмии. При этом из раствора частично удаляются также в элементном состоянии олово, мышьяк, сурьма, свинец и др.

Степень извлечения галлия в органическую фазу уменьшается при содержании в испытуемой аликвотной части раствора более 10 мг цинка и алюминия. Галлий определяют из аликвотной части раствора, соответствующей навеске не более 20 мг, поэтому при анализе бокситов галлий можно не отделять от сопутствующих элементов. В случае необходимости галлий отделяют экстракцией из 6 н. солянокислого раствора бутилацетатом.

Для разложения бокситов используют обработку фтористоводородной и серной кислотами с последующим доплавлением сухого остатка с пиросульфатом калия.

Метод рекомендуется для определения галлия в бокситах при содержании от 0,0001 до 0,2 %.

*Специальные реактивы.* 1. Титан треххлористый или серно-кислый закисный, ч. д. а. 15 %-ный раствор соли титана разбавляют равным объемом соляной кислоты ( $d = 1,19$ ). Частично окислившийся треххлористый титан для работы непригоден.

2. Родамин С, 0,5 %-ный раствор в 6 н. соляной кислоте. Навеску 0,5 г родамин С растворяют при нагревании на водяной бане в 6 н. соляной кислоте, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают той же кислотой до метки и фильтруют.

3. Смесь перегнанного бензола с бутилацетатом в отношении 4 : 1.

4. Стандартные растворы галлия. Раствор А. Навеску металлического галлия 0,1000 г растворяют в 10 мл соляной кислоты (1 : 1), с добавкой нескольких капель пергидроля. Выпаривают раствор досуха, остаток растворяют в 25 мл 6 н. соляной кислоты. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью

100 мл, доливая до метки той же кислотой. 1 мл раствора А содержит 1 мг галлия.

Раствор Б. 10 мл раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают до метки 6 н. соляной кислотой. 1 мл раствора Б содержит 100 мкг галлия.

Раствор В. 10 мл раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают до метки 6 н. соляной кислотой. 1 мл раствора В содержит 10 мкг галлия.

Раствор Г. 10 мл раствора В переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают 6 н. соляной кислотой до метки. 1 мл раствора Г содержит 1 мкг галлия.

Раствор Д. 10 мл раствора Г переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают 6 н. соляной кислотой до метки. 1 мл раствора Д содержит 0,1 мкг галлия.

Растворы Г и Д готовят в день фотометрирования.

*Аппаратура.* 1. Флуориметр ФО-1.

2. Фотоколориметр ФЭК-56, ФЭКН-57.

*Выполнение анализа.* Навеску 0,1—0,25 г боксита в платиновой чашке смачивают водой, приливают 5 мл фтористоводородной кислоты и 1—2 мл серной кислоты (1:1) и ведут разложение при нагревании. Раствор выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 2 г пиросульфата калия и сплавляют до получения прозрачного плава. Последний растворяют при слабом нагревании в 5 мл соляной кислоты (1:1) и разбавляют той же кислотой до объема 50 мл.

Из полученного раствора отбирают аликвотную часть 1—5 мл (при содержании оксида алюминия более 40 % аликвотная часть раствора должна соответствовать навеске не более 20 мг) в сухую пробирку с притертой пробкой. Если взята аликвотная часть меньше 5 мл, объем дополняют до 5 мл соляной кислотой (1:1). Прибавляют 1,0 мл раствора треххлористого титана, нагревают до начала кипения и дают остыть до комнатной температуры. Вводят 0,5 мл 0,5 %-ного раствора родамина С, перемешивают, приливают 6,5 мл смеси бензола и бутилацетата, взбалтывают в течение 1 мин и оставляют для разделения фаз на 45 мин. Затем с помощью пипетки с грушей осторожно переносят органический слой в сухую пробирку с притертой пробкой и в зависимости от интенсивности окраски измеряют флуоресценцию экстракта или поглощение в кюветах толщиной слоя 10 мм.

Для построения градуировочного графика в пробирке для экстракции отбирают 0; 0,1; 0,4; 1,0; 2,0; 4,0 мл раствора Д и 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 мл раствора Г (0; 0,01; 0,04; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 мкг галлия) для флуориметрического определения или 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мл раствора В (0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 мкг галлия) для фотоколориметрического определения. Объемы в пробирках доводят до 5 мл соляной кислотой (1:1). Прибавляют по 1 мл треххлористого титана и оставляют на

3—5 мин. Добавляют 0,5 мл 0,5 %-ного раствора роданина С, перемешивают, приливают 6,5 мл смеси бензола и бутилацетата и экстрагируют в течение 1 мин. Через 45 мин отделяют органический слой и измеряют флуоресценцию или поглощение.

## 4.2. ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БОКСИТОВ

При анализе бокситов широко применяются методы оптического спектрального анализа. Приближенный количественный спектральный анализ позволяет производить предварительную оценку качества бокситов по содержаниям малых элементов и элементов-примесей. Учитывая присутствие в бокситах высоких содержаний воды, предпочтение при выполнении этого вида анализа должно быть отдано способу просыпки-вдувания с применением автоматизированных установок типа УСА-5 или АИ-3 [32, стр. 241].

Несомненный интерес представляют методики количественного анализа, позволяющие одновременно определять содержания 5—6 элементов. При работе с пробами одного месторождения и наличии соответственно изготовленных эталонов спектральный метод может быть использован и для определения основных компонентов бокситов.

Методы атомно-абсорбционной спектрофотометрии пламени используются для определения содержаний основных и второстепенных компонентов.

### 4.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИИ ПЛАМЕНИ

Содержания оксидов натрия и калия в бокситах определяются методом эмиссионной фотометрии пламени так, как описано для анализа силикатных пород (см. методику XI-C). Разложение навески боксита ведется смесью фтористоводородной и серной кислот. Присутствие в растворе, в котором фотометрируют натрий и калий, высоких содержаний алюминия практически не влияет на результат определения. Не мешают также железо и титан. В слабокислом растворе основная масса этих элементов оказывается в осадке в виде основных солей, а соли натрия и калия остаются в растворе.

### 4.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ БОКСИТОВ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Метод атомной абсорбциометрии широко используется при анализе бокситов для определения содержаний основных компонентов и элементов-примесей. Анализ осложняется присутствием высоких (до 60 %) содержаний оксида алюминия наряду

с низкими (иногда сотые доли процента) содержаниями магния, кальция, марганца и трудностью вскрытия навески без введения в анализируемый раствор значительных количеств солей.

В зависимости от имеющейся аппаратуры, т. е. в зависимости от возможности использования пламени ацетилена и оксида азота (I), типа горелки, класса прибора, качества спектральных ламп, выполняют многокомпонентный анализ боксита методом атомной абсорбциометрии (кремний, титан, алюминий, железо, кальций, магний и марганец). Иногда, кремний, алюминий, и титан определяют химическими методами, остальные — атомной абсорбциометрией.

Условия выполнения фотометрирования на атомно-абсорбционном спектрофотометре — длины волн, тип пламени, мешающие факторы и способы их устранения, пределы обнаружения определяемых компонентов и точность определений, стандартные растворы не отличаются от описанных при использовании метода атомной абсорбции для анализа силикатных горных пород и минералов (см. раздел 3).

Вскрытие навески боксита для последующего анализа методом атомной абсорбции производят с помощью щелочных плавней или обработкой кислотами. Из щелочных плавней используют смесь соды и буры при плавлении, соду — при спекании. К преимуществам щелочного разложения относится универсальность способа, пригодного для вскрытия проб различного характера и позволяющего определять из одной навески наряду с другими компонентами также кремний [7, 8].

Кислотное разложение проб обеспечивает получение растворов для фотометрирования с низким солевым составом, что положительно сказывается на стабильности аналитического сигнала. При проведении разложения в платиновых чашках обычно применяют смесь фтористоводородной и серной кислот, сухой остаток доплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия. При таком способе кремнекислоту определяют из другой навески.

Несомненный интерес представляет способ разложения боксита в герметически закрытых сосудах под давлением [78]. При этом навеску разлагают фтористоводородной кислотой в присутствии «царской водки». Рассматриваемый способ позволяет количественно сохранить в растворе кремнекислоту, которая может быть определена, из того же раствора можно определить также щелочные металлы.

Анализ бокситов рассматриваемым методом с использованием щелочного вскрытия пробы аналогичен изложенному в разделе 3. Ниже дается краткое описание способов кислотного разложения навески.

1. При разложении в платиновой чашке навеску боксита 0,1 г разлагают смесью 5 мл серной кислоты (1 : 1) и 10 мл

фтористоводородной. Раствор выпаривают досуха. Остаток сплавляют с 0,5—0,7 г пиросульфата калия. Плав растворяют в 25 мл соляной кислоты (1:1), раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл.

Непосредственно из полученного раствора в ацетилено-воздушном пламени определяют марганец ( $\lambda = 279,5$  нм) и после разведения в 2—3 раза железо ( $\lambda = 248,3$  нм). В разбавленном растворе после введения 1 %-ного хлорида калия фотометрируют в пламени ацетилена и оксида азота(I) алюминий ( $\lambda = 309,3$  нм). В этом же пламени из основного раствора может быть определен титан ( $\lambda = 364,3$  нм). При содержании элементов в пробе свыше 10 % измерения поглощения производят несколько раз (3—5) и берут среднее значение; используют способ близких стандартов.

Для определения кальция и магния в аликвотной части раствора 20—50 мл предварительно выделяют гидраты полуторных оксидов и титана уротропином. Для этого к аликвотной части прибавляют 0,5 г хлорида аммония, нейтрализуют раствор аммиаком до pH 3—4 и осаждают гидраты полуторных оксидов, приливая 10 мл 20 %-ного раствора уротропина. Нагревают раствор с осадком до кипения, дают отстояться осадку и через 5—10 мин отфильтровывают его, промывая несколько раз теплым 0,5 %-ным раствором уротропина. Фильтрат упаривают и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Приливают 5 мл 10 %-ного раствора хлорида лантана, доливают до метки водой и фотометрируют в ацетилено-воздушном пламени кальций ( $\lambda = 422,7$  нм) и магний ( $\lambda = 285,2$  нм).

Шкалы стандартных растворов должны содержать те же количества солей, которые вводятся в фотометрируемые растворы проб. В шкалу стандартов для определения титана вносят также соль алюминия в количестве, соответствующем содержанию алюминия в пробе.

2. При разложении под давлением навеску боксита 0,1 г разлагают в герметически закрытом сосуде (автоклаве) из полимерного материала, помещаемого в металлический кожух, 0,5 мл «царской водки» и 3 мл фтористоводородной кислоты в течение 30—40 мин при температуре 160 °С. По охлаждении сосуд открывают, обмывают стенки и крышку водой, вводят 2,8 г борной кислоты, добавляют воду до 40—50 мл и растворяют соли при нагревании закрытого сосуда при 110 °С в течение 10 мин. Затем по охлаждении раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки водой, перемешивают. Раствор переливают в сосуд из полимерного материала.

В полученном растворе определяют интересующие элементы, производя измерения поглощения при соответствующих длинах волны, учитывая особенности поведения каждого из них при атомизации в пламени, применяя необходимые буферные

добавки. Разведение растворов ведут раствором фона, содержащим борную и фтористоводородную кислоты. Фон в соответствующих количествах вводят и в шкалу стандартных растворов.

#### 4.2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В БОКСИТАХ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. И. Юрченковой, В. Н. Пятовой и Т. И. Тарасовой в ВИМСе на основе инструкции НСАМ № 106-С разработана методика спектрографического определения в бокситах кобальта, никеля, ванадия, хрома, марганца, бериллия и скандия.

Сущность метода заключается в испарении навески прокаленного образца боксита в смеси с буферным порошком из каналов двух угольных электродов в дуге переменного тока и в измерении интенсивности спектральных линий фотографическим способом.

Выполнению анализа непосредственно из навески боксита мешает присутствие высокого содержания воды, поэтому образцы предварительно прокаливают в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 3 ч. Для устранения влияния состава исследуемых проб на результаты анализа и улучшения воспроизводимости определений навеску прокаленного материала разбавляют буферной смесью, состоящей из угольного порошка и карбоната бария. Угольный порошок способствует более равномерному испарению пробы, карбонат бария стабилизирует температуру дуги, повышает точность анализа.

Анализ ведут на спектрографе ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм (спектр первого порядка). Для каждого элемента пользуются несколькими спектральными линиями, появляющимися в спектре при различных концентрациях.

Элементом сравнения служит медь\*, которую вводят в анализируемые и стандартные образцы в виде оксида (CuO). Анализ выполняют способом трех стандартных смесей сравнения, которые готовят введением оксидов определяемых элементов в синтетическую бокситовую основу ( $\text{SiO}_2$  — 25 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 60 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 10 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 5 %). По стандартным смесям сравнения, изготовленным на такой основе, анализируют пробы, содержащие  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 30$  %. При содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  менее 30 % анализ производят с использованием стандартных смесей сравнения, приготовленных на силикатной основе ( $\text{SiO}_2$  — 69 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 15 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 3 %,  $\text{CaO}$  — 1 %,  $\text{MgO}$  — 1 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 11 %) \*\*. В образцах, содержащих более 30 % оксида железа, марганец не определяют.

\* Рекомендовано О. Я. Беленькой (ИЛ СЗГУ).

\*\* По контрольным линиям алюминия Al 305, 993 и 205,008 нм в пробе необходимо убедиться, что по составу пробы соответствуют стандартным смесям сравнения.

Метод позволяет определять по III категории точности [32): 0,005—0,05 % Co, 0,003—1,0 % Ni, 0,0008—0,2 % V, 0,005—0,1 % Cr, 0,01—0,5 % Mn, 0,003—0,2 % Be, 0,0005—0,1 % Sc.

*Основная аппаратура.* 1. Дифракционный спектрограф ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм.

2. Генератор ДГ-2.

3. Микрофотометр МФ-2.

4. Спектропроектор ПС-18 (или другой марки).

*Выполнение анализа.* Навеску 0,050 г прокаленного образца боксита смешивают с 0,100 г буферной смеси (89 % угольного порошка, 10 %  $\text{BaCO}_3$  и 1 %  $\text{CuO}$ ), тщательно истирая в ступке с добавлением спирта. Полученной смесью с помощью пластмассовой воронки наполняют отверстия четырех цилиндрических угольных электродов, имеющих следующие размеры: диаметр внешний 3 мм; диаметр высверленного канала 1,5 мм; глубина канала 8 мм; длина обточенной части 12 мм.

Поверхность смеси, заполняющей отверстия электродов, смачивают насыщенным спиртовым раствором купферона и просушивают электроды под электрической лампой в течение 20—30 мин.

Установленные в дуговой штатив два электрода во избежание разбрызгивания пробы держат в сомкнутом состоянии в течение 20 с при силе тока 7—8 А. Затем электроды разводят на расстояние 3 мм, повышают силу тока до 20 А и экспонируют спектр до полного выгорания пробы, обычно 2,5—3 мин, поддерживая постоянным межэлектродный промежуток.

Каждый анализируемый и стандартный образец фотографируют дважды. Спектрограммы получают для участка спектра 298—346 нм.

После обработки фотопластины ее просматривают на экране спектропроектора и выбирают пригодные аналитические линии, руководствуясь табл. 36 и учитывая возможность перекрытия аналитических линий определяемого элемента линиями других присутствующих в пробе. При появлении в спектре контрольной линии пользоваться перекрытой аналитической линией нельзя.

С помощью микрофотометра фотометрируют выбранные аналитические линии, по результатам фотометрирования находят разность почернений линий определяемых элементов и линии меди ( $\Delta S$ ), усредняя данные параллельных анализов. По стандартным образцам строят градуировочные графики в координатах  $\Delta S - \lg C$ , по которым находят содержания определяемых элементов в прокаленном образце. При расчете содержания элемента в пробе учитывают потерю при прокаливании.

## Аналитические линии и интервалы определяемых содержаний

Аналитические линии, нм	Интервал содержаний, %	Мешающие элементы		
		длина волны, нм	концентрация, %	контрольные линии, нм
Co I 345,351	0,0005—0,01		Отсутствуют	
Co I 304,400	0,003—0,1	Mo 304,390	2	Mo 305,256
Co I 312,142	0,05—1,0	Ta 304,392	2	Ta 307,638
		U 312,133	1	U 310,869
Ni I 310,188	0,003—0,1	Mn 310,158	1	—
		Mo 310,169	0,5	—
Ni I 300,363	0,005—0,1	Ti 300,364	5	Ti 299,306
		Zr 300,374	1	Zr 306,135
Ni I 299,260	0,01—0,10	Mo 299,262	1	—
		Fe 299,261	—	Mo 305,256
V I 318,340	0,001—0,02	Mo 318,333	2	Mo 317,467
		Cr 318,333	10	—
		Ni 318,325	3	Ni 282,129
		Th 318,340	0,2	Th 297,148
V I 313,027	0,01—0,2		Отсутствуют	
V I 303,382	0,1—1,0		То же	
Cr I 301,492	0,001—0,05	Th 301,493	0,2	Th 297,148
		U 301,488	5	—
		V 301,482	0,3	V 303,382
Cr I 307,3679	0,06—2,5		Отсутствуют	
Cr I 299,658	0,01—0,2	V 299,649	0,3	V 303,382
Mn I 304,457	0,01—0,2		Отсутствуют	
Mn I 304,335	0,05—1,0		То же	
Be II 313,042	0,0003—0,003			
Be II 313	0,001—0,01	Zr 313,111	1	Zr 306,135
Sc II 335,373	0,0005—0,005		Отсутствуют	
Sc II 326,990	0,001—0,01		То же	
Sc II 336,695	0,005—0,1		·	
Sc I 301,586	0,006—0,1		·	
Sc I 303,076	0,03—1,5		·	
Cu 301,084	—		·	

## 4.3. РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БОКСИТОВ

Одним из основных видов анализа для массового определения содержаний главных элементов в бокситах должен стать флуоресцентный рентгеноспектральный. Анализ бокситов рассматриваемым методом принципиально не отличается от анализа силикатных пород (методика I-PC). Учитывая, что бокситы по сравнению с силикатами содержат повышенные количества алюминия и железа и низкие кремния, при плавлении навески для достижения лучшей гомогенизации необходимо большее, чем при анализе силикатов, разбавление плавнем (тетраборат лития), т. е. отношение масс плавня и навески пробы должно составлять не менее 4 : 1.

Метод позволяет определить в бокситах одновременно содержания алюминия, железа, титана, кремния, кальция и фосфора. Потерю при прокаливании определяют обычным гравиметрическим способом.

Рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа применяется также для определения элементов-примесей — свинца, тория, урана — при содержании выше  $3 - 5 \cdot 10^{-4} \%$ , ниобия, циркония — больше  $1 \cdot 10^{-3} \%$ . Анализ выполняется непосредственно из порошковых проб измерением на рентгеновских спектрометрах типа ФРС-2 или анализаторах типа АРФ-6. Определение указанных элементов целесообразно выполнять способом стандарта-фона с использованием некогерентного рассеяния.

#### 4.4. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БОКСИТОВ

Из ядерно-физических методов для анализа бокситов особый интерес представляют те, которые позволяют производить экспрессные определения алюминия и кремния, необходимые для расчета кремниевого модуля, для проведения отбраковки проб с целью установления целесообразности передачи их на количественные полные анализы. Нейтронные активационные методы позволяют получать данные о содержании алюминия и кремния в бокситах облучением порошковых проб тепловыми и быстрыми нейтронами от изотопного источника (Инструкция НСАМ № 152-ЯФ) или генератора нейтронов (Инструкция НСАМ № 154-ЯФ) с последующим измерением радиоактивности образующихся изотопов.

Достаточно проста методика активационного определения алюминия и кремния с облучением пробы боксита потоком нейтронов изотопного источника. Работа ведется на нейтронной активационной установке «Нейтрон-2М», которая может использоваться в полевых условиях.

Методика, разработанная В. И. Вариком, В. И. Дрынкиным и Д. И. Лейпунской (Инструкция НСАМ № 152-ЯФ), заключается в облучении исследуемых проб тепловыми (для активации алюминия) и быстрыми (для активации кремния) нейтронами и измерении радиоактивности изотопа  $^{28}\text{Al}$  с периодом полураспада 2,3 мин, образующегося по реакции  $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$  при активации алюминия тепловыми нейтронами и по реакции  $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$  при активации кремния быстрыми нейтронами.

Для создания соответствующего поля облучения изотопный источник нейтронов (Po-Be, Pu-Be, Am-Be и др.) помещают в активатор (бак с парафином), выполняющий функции замедлителя и отражателя нейтронов, а также радиационной защиты. В активаторе прибора имеются два канала: один для активации преимущественно тепловыми нейтронами (Т-канал), дру-

гой, окруженный кадмием, для активации главным образом быстрыми нейтронами (К-канал). Анализируемую пробу облучают в обоих каналах и измеряют наведенную бета-радиоактивность пробы  $N_K$  и  $N_T$  для К- и Т-каналов

$$N_K = K_K^{Al} C_{Al} + K_K^{Si} C_{Si}; \quad N_T = F K_T^{Al} C_{Al} + K_T^{Si} C_{Si},$$

где  $K_K^{Al}$ ,  $K_K^{Si}$ ,  $K_T^{Al}$ ,  $K_T^{Si}$  — удельные активности алюминия и кремния для К- и Т-каналов (число импульсов, регистрируемых на 1% глинозема или кремнезема), вычисляемые по результатам измерения эталонных проб;  $C_{Al}$ ,  $C_{Si}$  — содержания глинозема и кремнезема, %;  $F$  — коэффициент самоэкранирования нейтронного потока.

Решив систему двух линейных уравнений, находят содержания алюминия и кремния.

В табл. 37 приведены основные параметры реакций активации алюминия, кремния, а также возможных сопутствующих реакций активации других элементов, входящих в состав бокситов. Величину наведенной активности бокситовой пробы в основном определяют радиоизотопы, образующиеся при облучении нейтронами алюминия и кремния; вклад других изотопов, как правило, незначителен ввиду малого содержания элементов, из которых они образуются (Mn, Na, Dy), или малого сечения их активации (Fe, Mg).

Основными мешающими элементами при определении алюминия и кремния являются ванадий (более 1%) и фосфор (более 0,03%), в присутствии которых результаты определения завышаются. Если содержание этих элементов превышает указанное, но остается постоянным (колебания в пределах 1% для фосфора и 0,03% для ванадия), можно определять алюминий и кремний, применяя стандартные пробы сравнения, близкие по составу к исследуемым, а по содержанию  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  — к стандартным образцам боксита и глинистого сланца.

Чтобы учесть различие в условиях активации проб, вызываемое присутствием в них элементов с большим сечением поглощения тепловых нейтронов (бор, редкоземельные элементы и др.), дополнительно измеряют плотность потока тепловых нейтронов на поверхности пробы (при облучении в Т-канале) одновременно с ее облучением или после измерения ее активности, снимают показания детектора тепловых нейтронов при положении в позиции облучения пробы ( $I_{пр}$ ), навески  $Al_2O_3$  ( $I_0$ ) и кассеты, наполненной карбидом бора ( $I_{\phi}$ ). Вычисляют так называемый «измеренный» коэффициент самоэкранирования ( $F_{изм}$ ), характеризующий депрессию потока нейтронов в окрестности пробы

$$\left( F_{изм} = \frac{I_{пр} - I_{\phi}}{I_0 - I_{\phi}} \right).$$

Реакции активации, проходящие при облучении пробы боксита в поле нейтронов изотопного источника

Элемент	Реакция активации	Период полураспада	Сечение активации, $10^{-28}$ м <sup>2</sup>	Характеристика излучения		Среднее содержание элемента в бокситах, %	Количество Al и Si, эквивалентное среднему содержанию мешающего элемента, %	
				$E_{\beta}$ , МэВ	$E_{\gamma}$ , МэВ		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Al	$^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$	2,3 мин	0,210	2,87	1,78	—	—	—
Si	$^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$	2,3 мин	0,220*	2,87	1,78	—	—	—
P	$^{31}\text{P}(n, \alpha)^{28}\text{Al}$	2,3 мин	0,146*	2,87	1,78	0,13	—	0,04
Mn	$^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$	2,58 ч	13,2	2,86—1,05; 0,75	0,845 1,81; 2,13	0,08	0,08	—
Fe	$^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$	2,58 ч	0,1*	2,86—1,05; 0,75	0,845 1,81; 2,13	10,0	—	—
V	$^{51}\text{V}(n, \gamma)^{52}\text{V}$	3,8 мин	4,5	2,60	1,44	0,062	0,6	—
Mg	$^{26}\text{Mg}(n, \gamma)^{27}\text{Mg}$	10 мин	0,027*	1,75; 1,59	0,84; 1,02	1,00	—	—
Al	$^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$	10 мин	0,079*	1,75; 1,59	0,84; 1,02	—	—	—
Na	$^{23}\text{Na}(n, p)^{23}\text{Ne}$	37,5 с	0,034*	4,4; 3,95	0,44	0,08	—	0,05
Dy	$^{164}\text{Dy}(n, \gamma)^{165}\text{Dy}$	1,25 мин	2,08	0,87	0,108; 0,360	0,001	—	—

Для определения истинного коэффициента самоэкранирования пробы ( $F$ ) экспериментально определяют его зависимость от  $F_{\text{изм}}$ . Для этого определяют наведенную активность  $N_0$  навески  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (30—40 г) при облучении в стандартном режиме. Последовательно пятью-шестью порциями по 120—150 мг добавляют к этой навеске борную кислоту и после каждого добавления определяют наведенную активность ( $N_i$ ) облученной навески получаемой смеси. После каждого измерения вычисляют истинный коэффициент самоэкранирования  $F = N_i/N_0$ . Одновременно определяют  $F_{\text{изм}}$ , снимая показания детектора тепловых нейтронов. По полученным данным строят график зависимости  $F = f(F_{\text{изм}})$ , по которому в дальнейшем, определив  $F_{\text{изм}}$  для исследуемой пробы, находят величину истинного коэффициента  $F$ .

Методика рекомендуется для определения алюминия и кремния в бокситах и вмещающих их породах по III категории точности при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 20 до 60 % и  $\text{SiO}_2$  от 2 до 30 %.

При однократных измерениях расхождения между повторными определениями алюминия укладываются в допустимые расхождения «Инструкции по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов рядовых количественных анализов минерального сырья». Для точного определения кремния при содержании  $\text{SiO}_2$  менее 10 % необходимо двукратное измерение (двукратное облучение пробы в К-канале активатора).

*Реактивы и материалы.* 1. Борная кислота.

2. Карбид бора, 100 г.

3. Оксид алюминия, ч. д. а.

4. Стандартные смеси сравнения. В качестве стандартной смеси сравнения для алюминия используют СОС бокситов (356—73, 357—73 и др.), а при большом содержании в исследуемых пробах ванадия ( $\geq 0,03$  %) — бокситовую пробу изучаемого месторождения с надежно установленным содержанием алюминия и кремния. В качестве стандартной смеси сравнения для кремния используют СОС глинистого сланца ТВ (ГДР), а при большом содержании фосфора ( $\geq 1$  %) — рудную пробу изучаемого месторождения с содержанием глинозема порядка 10—30 % и кремнезема — 30—50 %.

*Аппаратура и оборудование.* 1. Нейтронная активационная установка «Нейтрон-2М»\*, в комплект которой входит блок бета-детекторов, измерительный пункт с блоком питания и активатор.

2. Изотопный источник нейтронов плутониево-бериллиевый

\* Можно использовать также анализатор боксита производства ВНР при условии мониторинга нейтронного потока на поверхности пробы.

ИБН-11 с выходом  $2 \cdot 10^7$  нейтрон/с или полониево-бериллиевый с выходом  $2-3 \cdot 10^7$  нейтрон/с.

3. Сцинтилляционный детектор тепловых нейтронов с люминофором типа Т-2.

4. Пересчетный прибор ПП-16 или другой.

5. Лабораторные технические весы.

6. Секундомеры, 2 шт.

*Выполнение анализа.* Воздушно-сухую пробу делят на две части по  $50 \pm 0,5$  г, всыпают в кассеты и уплотняют специальным пестиком, чтобы крышка не выступала за верхний срез кассеты. Таким же образом подготавливают и стандартные пробы сравнения.

Прибор настраивают в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией: определяют оптимальное положение дискриминаторов обоих счетных каналов и проверяют независимость скорости счета в одном канале от скорости счета в другом. Взаимное влияние счетных каналов проверяют при максимально возможной нагрузке (активность пробы, соответствующая 100 %-ному содержанию  $Al_2O_3$  при ее облучении в Т-канале до насыщения, т. е. в течение 15—20 мин.). Величина взаимного влияния не должна превышать статистическую погрешность в скорости счета натурального фона.

Наведенную бета-активность пробы измеряют с помощью четырех соединенных попарно счетчиков СБТ-10\*, составляющих блок детекторов. Для измерения плотности потока тепловых нейтронов в Т-канале активатора на поверхности пробы со стороны, противоположной источнику, располагают сцинтилляционный детектор, сочлененный с фотоумножителем; импульсы с фотоумножителя через усилитель поступают на измерительный пульт или на дополнительный пересчетный прибор. Для определения фона детектора нейтронов ( $I_{\Phi}$ ) на позицию облучения в Т-канал активатора помещают кассету, наполненную карбидом бора\*\*.

Две навески пробы помещают в блок детекторов и измеряют их естественную радиоактивность ( $N_{\Phi}$ ) в течение 4 мин. В это же время в течение 3 мин снимают показания детектора нейтронов ( $I_0$ ), используя пересчетный прибор ПП-16. Затем обе навески в кассетах помещают в специальные полости направляющих каналов активатора и одновременно задвигают направляющие до упора: одна проба поступает на облучение в Т-канал, другая — в К-канал. Пробы облучаются в течение 5 мин. Одновременно с облучением в течение 3 мин снимают показания детектора тепловых нейтронов ( $I_{\text{пр}}$ ). По окончании облучения кассеты одновременно извлекают из активатора и переносят в блок детекторов. Через 30 с после окончания облу-

\* Можно использовать счетчик СИ-8Б.

\*\* При использовании полониево-бериллиевого источника нейтронов величину  $I_{\Phi}$  определяют ежедневно.

чения измеряют активность облученных навесок пробы ( $N'_T$  и  $N'_K$ ) в течение 4 мин. Естественную радиоактивность навески и ее наведенную активность следует измерять в одном счетном канале.

Аналогичным образом измеряют активность стандартных проб сравнения. Для получения более точных значений удельных активностей стандартные пробы сравнения измеряют дважды — в начале и в конце рабочего дня — и усредняют результаты.

Содержание алюминия и кремния в пробе находят по формулам:

$$C_{Al} = \frac{N_T K_K^{Si} - N_K K_T^{Si}}{\Delta K}, \quad C_{Si} = \frac{F N_K K_T^{Al} - N_T K_K^{Al}}{\Delta K},$$

$$\Delta K = F K_T^{Al} K_K^{Si} - K_K^{Al} K_T^{Si},$$

где  $C_{Al}$  — содержание  $Al_2O_3$  в исследуемой пробе, %;  $C_{Si}$  — содержание  $SiO_2$  в исследуемой пробе, %;  $N_T$  — число зарегистрированных импульсов после облучения пробы в Т-канале ( $N_T = N'_T - N_\phi$ );  $N_K$  — число зарегистрированных импульсов после облучения пробы в К-канале ( $N_K = N'_K - N_\phi$ );  $F$  — истинный коэффициент самоэкранирования пробы;  $K_T^{Si}$ ,  $K_T^{Al}$  — удельные активности кремния и алюминия при облучении пробы в Т-канале;  $K_K^{Si}$ ,  $K_K^{Al}$  — удельные активности кремния и алюминия при облучении пробы в К-канале.

Значения удельных активностей  $K_T^{Si}$ ,  $K_T^{Al}$ ,  $K_K^{Si}$ ,  $K_K^{Al}$  вычисляют на основании измерения двух стандартных проб — бокситовой и сланца:

$$K_T^{Si} = \frac{F_B N_T^C C_{Al}^B - F_C N_T^B C_{Al}^C}{F_B C_{Si}^C C_{Al}^B - F_C C_{Al}^C C_{Si}^B},$$

$$K_T^{Al} = \frac{N_T^B C_{Si}^C - N_T^C C_{Si}^B}{F_B C_{Si}^C C_{Al}^B - F_C C_{Al}^C C_{Si}^B},$$

$$K_K^{Si} = \frac{N_K^C C_{Al}^B - N_K^B C_{Al}^C}{C_{Al}^B C_{Si}^C - C_{Si}^B C_{Al}^C},$$

$$K_K^{Al} = \frac{N_K^B C_{Si}^C - N_K^C C_{Si}^B}{C_{Al}^B C_{Si}^C - C_{Si}^B C_{Al}^C},$$

где  $N_T^B$ ,  $N_K^B$ ,  $N_T^C$ ,  $N_K^C$  — число зарегистрированных импульсов после облучения эталонных проб в каналах Т и К;  $F_B$  и  $F_C$  — истинные коэффициенты самоэкранирования для эталонных проб;  $C_{Al}^B$  — содержание глинозема в бокситовой пробе, %;

$C_{Si}^B$  — содержание кремнезема в бокситовой пробе, %;  $C_{Al}$  — содержание глинозема в сланце, %;  $C_{Si}^C$  — содержание кремнезема в сланце, %.

При работе с полониево-бериллиевым источником нейтронов значение удельных активностей  $K$  рассчитывают по формуле

$$K_i = K_i^0 e^{-\frac{0,693}{138} t},$$

где  $K_i^0$  — значение коэффициента в день измерения активности стандартной пробы сравнения;  $K_i$  — значение коэффициента спустя  $t$  дней.

При работе с плутониево-бериллиевым источником нейтронов и при постоянной чувствительности измерительной аппаратуры значения удельных активностей рассчитывают однократно.

Стабильность работы установки проверяют ежедневно по результатам измерения контрольной пробы. Коэффициенты рассчитывают заново после замены  $\beta$ -счетчика или после ремонта установки.

При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с радиоактивными источниками.

1. Арнаутов Н. В. Прямые методы количественного спектрального анализа в геохимии.— В кн.: Физические методы анализа в геохимии. Новосибирск, 1978, с. 4—23.
2. Арнаутов Н. В., Зеркалова М. И., Киреев А. Д. Квантометрический анализ горных пород и почв алюмосиликатного состава.— Геология и геофизика, 1968, № 10, с. 128—131.
3. Арнаутов Н. В., Зеркалова М. И., Киреев А. Д. К вопросу унификации методов спектрального анализа токонепроводящих веществ.— В кн.: Спектроскопия. М., Наука, 1973, с. 87—89.
4. Арнаутов Н. В., Киреев А. Д. Опыт применения вакуумного квантометра для геолого-геохимических исследований.— В кн.: Прикладная спектроскопия, т. 1. М., Наука, 1968, с. 408—411.
5. Атомно-абсорбционное определение породообразующих элементов в силикатных горных породах и бокситах/В. С. Воробьев, М. А. Воронкова, В. Н. Пятова и др.— Завод. лаб., 1978, т. 44, № 4, с. 415—418.
6. Атомно-абсорбционное определение кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния и марганца в силикатных, карбонатных горных породах и бокситах/В. С. Воробьев, М. А. Воронкова, В. Н. Пятова и др.— В кн.: Методы химического анализа минерального сырья. М., ВИМС, 1977, № 15, с. 72—78.
7. Афонин В. П., Гуничева Т. Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск, Наука, 1977.
8. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. М., Химия, 1968.
9. Барковский В. Ф., Ганопольский В. И. Дифференциальный спектрофотометрический анализ. М., Химия, 1969, с. 6—93.
10. Белопольский М. П., Филатова М. М. Химические методы фазового анализа минералов кремнезема. М., ОНТИ, ВИАМС, 1970.
11. Белчер Р., Богдански С. Л., Тауншид А. Развитие молекулярной эмиссионной спектроскопии нагретой полости.— Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, вып. 2, с. 386—389.
12. Беляев Ю. Н., Хитров Л. М. К вопросу о применении квантометра для анализа геологических материалов.— Журн. аналит. химии, 1963, т. 18, вып. 3, с. 310—317.
13. Бенеславский С. И. Минералогия бокситов. М., Недра, 1974.
14. Бетехгин А. Г. Курс минералогии. М., Госгеолтехиздат, 1961.
15. Берман Е. Л. Количественное спектральное определение породообразующих элементов в горных породах.— В кн.: Материалы VIII совещания работников геологических организаций, вып. 4. Работы по спектральному анализу. М., ВИМС, 1961, с. 163—170.
16. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
17. Воробьев В. С., Русанов А. К. Квантометрический и спектрографический анализ силикатных горных пород.— Завод. лаб., 1964, т. 30, № 8, с. 945—949.
18. Галибин В. А. Современное состояние и перспективы применения количественного спектрального анализа в минералогии и геохимии.— В кн.: Минералогия и геохимия. Л., Изд-во ЛГУ, 1975, вып. 5, с. 123—131.
19. Горецкий Ю. К. Бокситы.— В кн.: Методы изучения осадочных пород, т. 3. М., Госгеолтехиздат, 1957, с. 227—238.
20. ГОСТ 14657—78. Боксит. Методы химического анализа. М., Изд-во стандартов, 1978.
21. Дзелепов Б. С., Пекер Л. К. Схемы распада радиоактивных ядер. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1958.

22. *Долежал Я., Повондра П., Шульцек З.* Методы разложения горных пород и минералов. М., Мир, 1968.
23. *Егорова Е. Н.* Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. М., Наука, 1959.
24. *Ивасаки И., Иосида М., Ямая К.* Так называемая «минус вода» в вулканических породах.—Кадзан Bull. Volcanol. Soc. Japan, 1968, vol. 13, № 2, p. 101—121 (японск.). РЖ Геология, вып. 08В, Геохимия, Минералогия, Петрография, 1980, № 1 реф. В 448.
25. *Использование метода сплавления с метаборатом лития в атомно-абсорбционном анализе*/М. А. Воронкова, Т. А. Буткина, В. Н. Пятова и др.—В кн.: Методы химического анализа минерального сырья. М., ВИМС, 1977, с. 89—95.
26. *Каленчук Г. Е.* Об определении калия, натрия, лития, рубидия и цезия в горных породах и минералах методом фотометрии пламени.—В кн.: Химический анализ минералов и их химический состав. М., Наука, 1964, с. 16—32.
27. *Киреев А. Д.* Исследование в области квантометрического анализа и разработка экспрессного метода определения основных компонентов в различных природных объектах и общей серы в нефтях и битумах. Автореферат диссертации. Иркутск, 1972.
28. *Когарко Л. Н., Лактионова Н. В., Классова Н. С.* Геохимия элементов семейства железа в йолит-уртитовом комплексе Хибинского массива.—Геохимия, 1973, № 7, с. 985—997.
29. *Лактионова Н. В.* Эмиссионный спектральный анализ природных объектов с использованием квантометров.—Журн. аналит. химии, 1976, т. 31, вып. 5, с. 984—992.
30. *Лернер Л. А., Орлова Л. П., Иванов Д. Н.* Применение экспрессного метода разложения пробы при атомно-абсорбционном определении валового содержания Си, Zn и Mn в почвах.—Агрохимия, 1971, № 5.
31. *Ляликов Ю. С., Ткаченко Н. С., Дობжанский А. В.* Анализ железных и марганцевых руд и агломератов. М., Металлургиздат, 1966.
32. *Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов.* Под ред. Г. В. Остроумова. М., Недра, 1979.
33. *Методы спектрального анализа*/А. А. Бабушкин, П. А. Бажулин, Ф. А. Королев и др. М., Изд-во Московского университета, 1962, с. 241—242, с. 271—274.
34. *Мышляева Л. В., Краснощечков В. В.* Кремний. М., Наука, 1972.
35. *Пантелева Е. Ю., Русанов А. К., Гостева В. А.* Спектральный анализ зерен различных минералов.—Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, вып. 3, с. 577—585.
36. *Петровская А. Н.* Бокситы, их происхождение и поиски. М., Госгеолтехиздат, 1962.
37. *Прибил Р.* Комплексоны в химическом анализе. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
38. *Решетина Т. С.* Количественный спектральный анализ интрузивных горных пород на главные компоненты.—Изв. АН СССР, сер. физ., 1959, т. 23, № 9, с. 1150—1151.
39. *Русанов А. К.* Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., Недра, 1978.
40. *Сибасаки Яитиро, Морита Подзо.* Определение углерода. Японск. патент № 51—5960, кл. G01N31/12, 1976 (см. РЖ Химия, вып. 10Г, 1977, реф. 180П).
41. *Сердобова Л. Н.* Применение фотоэлектрической установки ДФС-10 для анализа породообразующих элементов.—Завод. лаб., 1964, т. 30, № 9, с. 1085—1089.
42. *Соболев В.* Введение в минералогию силикатов. Львов, Львовский госуниверситет, 1949.
43. *Сочеванов В. Г., Беренштейн Л. Е., Масалович Н. С.* Обоснование новых требований к точности полных анализов горных пород. Экспресс-ин-

формация, № 2. Лабораторные и технологические исследования и обогащенные минерального сырья. М. ВИЭМС, 1975, с. 1—13.

44. *Сочеванови М. М.* Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексометрии. М., Наука, 1969.

45. *Тереценко Б. С.* Установка для растворения твердых веществ.— За-вод. лаб., 1974, т. 40, № 12, с. 1452—1453.

46. *Тихонов В. Н.* Аллюминий. М., Наука, 1971.

47. *Топалов Л. Н., Шаевич А. Б., Шубина С. Б.* Спектральный анализ ферросплавов. Свердловск, Металлургиздат, 1962.

48. *Хитров В. Г.* Многоэлементный спектральный анализ геологических материалов.— В кн.: *Simposium o petrogené a geochemii geologických procesov.* Bratislava, 1979, s. 269—285.

49. *Хитров В. Г., Белоусов Г. Е., Сычкова В. А.* Методика спектрохимического анализа природных и промышленных материалов на платиновые металлы.— Журн. прикл. спектроскопии, 1980, т. 32, № 5, с. 773—776.

50. *Шрайбам С. С.* Колориметрическое определение магния с титановым желтым.— Завод. лаб., 1974, т. 13, № 8, с. 930.

51. *Якубович А. Л., Зайцев Е. Н., Пржиялговский С. М.* Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. М., Атомиздат, 1973.

52. *Якубович А. Л., Усенков В. Н., Коцен М. Е.* Ускоренные определения алюминия в горных породах альфа-активационным методом.— Разведка недр, XXXVI, № 6, 1970, с. 32—35.

53. *Яшина Р. С.* Комплексонометрический метод определения кальция и магния в породах с удалением мешающих компонентов дигидратдиоксидом натрия.— В кн.: Методы химического анализа и состав минералов. М., Наука, 1971.

54. *Aleksander G. B., Heston W. M.* The solubility of Amorphous Silica in Water.— J. Phys. chem., vol. 58, p. 433, 1954.

55. *Barnes R. M.* Emission spectrometry.— Anal. Chem., 1972, vol. 44, N 5, p. 122—150.

56. *Bennet H., Reed R. A.* Chemical methods of silicate analysis—London—New York Acad. press, 1971.

57. *Bernas B.* A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry— Anal. Chem., 1968, vol. 40, p. 1682—1686.

58. *Boumans P. W. Y. M.* ICP: dic. arc. in a new jacket?— Spectrochim. Acta, 1980, vol. B, 35, N 2, p. 57—71.

59. *Breger I. A., Chandler C.* Determination of fixed water in rocks by infrared absorption.— Anal. Chem., 1969, vol. 41, p. 506—510.

60. *Buckley D. E., Granston R. E.* Atomic absorption analysis of 18 elements from a single decomposition of aluminosilicate.— Chem. Geol., 1971, vol. 7, p. 273—284.

61. *Christian G. D., Feldman F. Y.* A comparison study of detection limit using flame emission spectroscopy with the nitrous oxide—acetylene flame and atomic-absorption spectroscopy.— Appl. Spectrosc., 1971, vol. 25, N 6, p. 660—663.

62. *Cremer M., Schlocker Y.* Lithium borate decomposition of rocks, minerals and ores.— Amer. Miner., 1976, vol. 61, N 3—4, p. 318—321.

63. *Danielson A., Lundgren F., Sundkvist G.* The Tape Machine. I, II, III.— Spectrochim acta, 1959, vol. 15, N 2, p. 122—140.

64. *Denner W. H.* Spectrographic determination of carbon in sedimentary rocks, using direct-current arc excitation.— Spectrochim. Acta, 1957, vol. 9, p. 89—97.

65. *Dennen W. H., Fowler W. C.* Spectrographic analysis by use of mutual standard method.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1955, vol. 66, N 6, p. 655—662.

66. *Dümecke G., Gersöne H., Wiegmann Y.* Über ein spectrochemisches Analysen—verfahren für Silicate und Verwandte oxydische Materialien.— Silikattechnik, 1958, t. 9, N 11, s. 488—491.

67. *Farzaneh A., Troll G.* Pirohydrolysis for the rapid determination of

chlorine traces in silicate and nonsilicate minerals and rocks.—Fres. Z. Anal. Chem., 1978, Bd. 292, N 4, s. 293—295.

68. *Farzaneh A., Troll G.* Quantitative Hydroxyl—und  $H_2O$ —Bestimmungsmethode für Minerale. Gesteine und andere Festkörper.—Z. anal. Chem., 1977, Bd. 287, N 1, s. 43—45.

69. *Govindaraju K.* Dosage des éléments majeurs des roches silicatées par Spectromètre photoélectrique avec le quantomètre A. R. L.—Bull. Soc. Franc. Ceramique, 1965, N 67, p. 25—43.

70. *Heinrich K.* X-ray absorption uncertainty.—In: The Electron Microprobe, N. J., J. Wiley, 1966, p. 296—377.

71. *Hetman Y. S.* Application of pyrohydrolysis for rapid and accurate determination of halides in silicate rocks and minerals.—Anal. Pyrolysis. Amsterdam, 1977, p. 416.

72. *Inductively coupled plasma—optical emission analytical spectrometry. A compact facility for trace analysis of solutions*/R. H. Scott, V. A. Fassel, R. N. Kniseley, D. E. Nixon.—Anal. Chem., 1974, vol. 46, N 1, p. 75—80.

73. *Ingamells C. D.* Rapid chemical analysis of silicate rocks.—Talanta, 1964, vol. II, p. 665—666.

74. *Kvalheim A.* Spectrochemical determination of the major constituents of minerals and rocks.—J. Optical. Soc. Amer., 1947, vol. 37, N 7, p. 585—590.

75. *Kvasida A., Dennen W. H.* Spectrochemical determination of water in minerals and rocks.—Appl. Spectrosc., 1967, vol. 21, N 3.

76. *Langmyhr F. J.* Recent development in the use of hydrofluoric acid as decomposing agents for inorganic materials.—Acta geol. et geographica Univ. Comenianae. Geologica, 1968, N 15, p. 23—33.

77. *Langmyhr F. J., Paus P. E.* Silicate rock analysis by atomic absorption—some data on intralaboratory precision.—Atomic Absorpt. Newsletter, 1969, vol. 8, N 6, p. 131.

78. *Langmyhr F. J., Paus P. E.* The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique.—Anal. Chim. Acta, 1968, vol. 43, N 3, p. 397—408.

79. *Lenc J.* Über die Zersetzung schwer zerlegbar. Stoffe unter Verwendung hohen druckes.—Acta geol et geographica Univ. Comenianae. Geologica, 1968, N 15, p. 41—55.

80. *Love G., Cox M. G., Scott V. D.* A versatile atomic number correction for electronprobe microanalysis.—J. Phys. D: Appl. Phys., 1978, vol. 11, N 1, p. 7—20.

81. *Love G., Scott V. D.* Evaluation of a new correction procedure for quantitative electron-probe microanalysis.—J. Phys. D: Appl. Phys. 1978, vol 11, N 10, p. 1369—1376.

82. *Medlin J. H., Suhr N. H., Bodkin J. B.* Atomic absorption analysis of silicates employing  $LiBO_2$  fusion.—Atomic absorpt. Newsletter, 1969, vol. 8, p. 25—29.

83. *Medved J., Plško E.* Spectrochemische Spurenbestimmung in Ultrabasischen Gesteinen.—Symp. petrog. a geochém. geol. proces. Smolenice, 1976, Bratislava, 1979, s. 297—302.

84. *Paster L. C.* Gravimetric determination of silica in presence of boron.—Analyt. Chim., 1961, vol. 33, p. 1270—1272.

85. *Roubault M., La-Roche H., Govindaraju K.* L'analyse des roches silicatées par spectrométrie photo-électrique au quantomètre A. R. L. et son contrôle par des roches étalons.—Sci. Terre, 1964, vol. 9, N 4, p. 341—371.

86. *Shapiro L.* Rapid analysis of silicate, carbonate, and phosphate rocks—revised edition.—U. S. Geol. Surv. Bull., 1975, N 1401.

87. *Strelou F. W. E., Toerin F. S., Weinert C. H. S. W.* Accurate determination of traces of sodium and potassium in rocks by ion exchange followed by atomic absorption spectroscopy.—Anal. Chim. Acta, 1970, vol. 50, N 3, p. 399—405.

88. *Suhr N. H., Ingamells C. O.* Solution technique for analysis of silicates.—Anal. Chem., 1966, vol. 38, p. 730—734.

89. *Thompson G., Bancston D. C.* A technique for trace elements analysis of powder materials using d.c. arc and photoelectrical spectrometer.—Spectrochim. Acta, 1969, vol. 24B, p. 335—350.

90. *Timperley M. H.* Direct-reading d. c. arc spectrometry for rapid geochemical surveys.—Spectrochim. acta, 1974, vol. B29, N 4, p. 95—110.

91. *Tschöpel P.* Plasma excitation in spectrochemical analysis.—Wilson and Wilson's Comp. Anal. Chem., vol. 9, Amsterdam e. a., 1979, p. 173—183 and p. 269—293.

92. *Van Loon J. C., Parissis C. M.* Scheme of silicate analysis based on the lithium metaborate fusion followed by atomic absorption spectrophotometry.—Analyst, 1969, vol. 94, p. 1057—1062.

93. *Voinovitch I. A.* Critique des methodes phisiques d'analyse des silicates par spectrographie d'emission, spectrometric de fluorescence X, spectrophotometric de flamme et absorption atomique.—Acta geol. et geogr. Univ. Comeniana. Geol., 1968, N 15, p. 207—210.

94. *Walthall F. C., Dorrzapt A. E., Flanagan F. J.* Computerized spectrographic data for U.S.G.S. standards.—Geol. Surv. Profess. Paper, 1976, N 840, p. 99—115.

95. *Wood D. L., Dargis A. B., Nash D. L.* A computerised television spectrometer for emission analysis.—Appl. Spectrosc., 1975, vol. 29, N 4, p. 310—315.

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	3
1. КРЕМНИЙ. <i>В. Г. Сочеванов, В. А. Хализова</i> . . . . .	4
1.1. Химические методы определения кремния . . . . .	8
1.1.1. Гравиметрический метод . . . . .	8
Прямой гравиметрический метод . . . . .	13
Ускоренный прямой гравиметрический метод . . . . .	13
Косвенный гравиметрический метод . . . . .	16
1.1.2. Фотометрический метод . . . . .	17
1.2. Оптические спектральные методы определения кремния . . . . .	23
1.2.1. Эмиссионный метод . . . . .	25
1.2.2. Атомно-абсорбционный метод . . . . .	26
1.3. Рентгеноспектральные методы определения кремния . . . . .	27
1.4. Ядерно-физические методы определения кремния . . . . .	27
1.5. Методы определения свободного диоксида кремния . . . . .	28
1.5.1. Химический метод . . . . .	28
1.5.2. Рентгенографический метод . . . . .	30
1.5.3. Микроскопический метод . . . . .	35
2. АЛЮМИНИЙ. <i>В. Г. Сочеванов, В. А. Хализова</i> . . . . .	36
2.1. Химические методы определения алюминия . . . . .	42
2.1.1. Гравиметрический метод . . . . .	47
2.1.2. Титриметрический, комплексонометрический метод . . . . .	48
Определение алюминия в бокситах . . . . .	49
Определение алюминия в минеральном сырье . . . . .	51
2.1.3. Фотометрический метод . . . . .	53
Определение алюминия с ксиленоловым оранжевым . . . . .	54
Определение алюминия с антразохромом . . . . .	57
Определение алюминия с хромазолом КС . . . . .	59
2.2. Оптические спектральные методы определения алюминия . . . . .	60
2.2.1. Эмиссионный метод . . . . .	60
2.2.2. Атомно-абсорбционный метод . . . . .	61
2.3. Рентгеноспектральные методы определения алюминия . . . . .	62
2.4. Ядерно-физические методы определения алюминия . . . . .	62
3. АНАЛИЗ СИЛИКАТОВ. <i>В. А. Хализова, В. Г. Хитров, И. В. Со- рокин</i> . . . . .	63
3.1. Химическая подготовка силикатных горных пород к анализу . . . . .	69
3.2. Химический анализ силикатов . . . . .	74
3.2.1. Методика I-X. Определение главных компонентов силикатов ме- тодами гравиметрии, комплексонометрии и фотометрии . . . . .	75
А. Методика анализа с гидролитическим осаждением Al (III), Fe (III) и Ti (IV) уротропином . . . . .	77
Б. Методика анализа с маскированием Al (III), Fe (III) и Mn (III) триэтаноламином . . . . .	89
3.2.2. Методика II-X. Определение главных компонентов силикатов методами комплексонометрии и фотометрии при вскрытии сплав- лением с тетраборатом и карбонатом натрия . . . . .	93
3.2.3. Методика III-X. Определение компонентов силикатов методами комплексонометрии и фотометрии при вскрытии сплавлением с гидроксидом натрия . . . . .	106
3.3. Оптический спектральный анализ силикатов . . . . .	115

3.3.1.	Анализ силикатов атомно-абсорбционным методом . . . . .	119
	Методика I-С. Определение главных компонентов силикатных горных пород и минералов при вскрытии фтористоводородной кислотой . . . . .	120
	Методика II-С. Определение главных компонентов силикатных минералов и горных пород из малых навесок при вскрытии фтористоводородной кислотой . . . . .	127
	Методика III-С. Определение главных и сопутствующих компонентов силикатных горных пород и минералов при вскрытии фтористоводородной кислотой . . . . .	131
	Методика IV-С. Определение главных компонентов силикатных горных пород при вскрытии смесью кислот . . . . .	135
	Методика V-С. Определение микрокомпонентов силикатных горных пород и руд при вскрытии смесью кислот . . . . .	137
	Методика VI-С. Определение главных компонентов силикатных горных пород и руд при вскрытии сплавлением с тетраборатом и карбонатом натрия . . . . .	141
	Методика VII-С. Определение главных компонентов силикатных горных пород и руд при вскрытии сплавлением с метаборатом лития . . . . .	147
	Методика VIII-С. Определение главных компонентов силикатных горных пород при вскрытии сплавлением с метаборатом лития . . . . .	149
3.3.2.	Анализ силикатов эмиссионным методом . . . . .	153
	Методика IX-С. Определение главных компонентов силикатных горных пород и минералов прямым эмиссионным спектрографическим методом . . . . .	159
	Методика X-С. Определение главных компонентов силикатных горных пород и минералов эмиссионным спектрометрическим методом при вскрытии сплавлением с гидроксидом калия . . . . .	170
3.4.	Рентгеноспектральный анализ силикатов . . . . .	178
3.4.1.	Методика I-РС. Определение главных компонентов силикатов рентгеноспектральным флуоресцентным методом . . . . .	178
3.4.2.	Методика II-РС. Определение главных компонентов порообразующих минералов рентгеноспектральным локальным методом . . . . .	185
3.5.	Определение отдельных компонентов при полном анализе силикатов . . . . .	194
3.5.1.	Определение оксида железа (II) . . . . .	194
3.5.2.	Определение натрия и калия . . . . .	197
3.5.3.	Определение гигроскопической и связанной воды, а также потери при прокаливании . . . . .	200
3.5.4.	Определение фосфора . . . . .	210
3.5.5.	Определение углерода . . . . .	212
3.5.6.	Определение серы . . . . .	215
3.5.7.	Определение фтора и хлора . . . . .	221
3.6.	Суммирование результатов анализа . . . . .	229
4.	АНАЛИЗ БОКСИТОВ. <i>И. А. Столярова</i> . . . . .	232
4.1.	Химический анализ бокситов . . . . .	237
4.1.1.	Вскрытие бокситов . . . . .	237
4.1.2.	Определение компонентов бокситов методами гравиметрии, титриметрии и фотометрии . . . . .	239
	Определение гигроскопической воды и потери при прокаливании . . . . .	241
	Определение диоксида кремния . . . . .	241
	Определение оксида алюминия . . . . .	244
	Определение оксида железа (III) . . . . .	246
	Определение диоксида титана . . . . .	246
	Определение оксидов магния и кальция . . . . .	249
	Определение хрома . . . . .	250

Определение оксида марганца (II) . . . . .	253
Определение фосфора . . . . .	253
Определение серы . . . . .	253
Определение оксида железа (II) . . . . .	254
Определение галлия . . . . .	255
4.2. Оптический спектральный анализ бокситов . . . . .	258
4.2.1. Определение натрия и калия методом фотометрии пламени . . . . .	258
4.2.2. Определение компонентов бокситов атомно-абсорбционным методом . . . . .	258
4.2.3. Определение элементов-примесей в бокситах спектрографическим методом . . . . .	261
4.3. Рентгеноспектральный анализ бокситов . . . . .	263
4.4. Ядерно-физический анализ бокситов . . . . .	264
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ . . . . .	271

ВАЛЕНТИНА АЛЕКСАНДРОВНА ХАЛИЗОВА,  
ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА СТОЛЯРОВА,  
ВАСИЛИЙ ГЕОРГИЕВИЧ ХИТРОВ,  
ИВАН ВАСИЛЬЕВИЧ СОРОКИН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ  
В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Редактор издательства А. М. Антокольская  
Переплет художника К. В. Голикова  
Художественный редактор Е. Л. Юрковская  
Технический редактор А. Е. Матвеева  
Корректор Н. Г. Гаспарян  
ИБ № 2982

---

Сдано в набор 17.09.81. Подписано в печать 25.10.82. Т-17997. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага типографская № 2. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 17,5. Усл. кр.-отт. 17,5. Уч.-изд. л. 18,85. Тираж 2400 экз. Заказ № 197/7504—14. Цена 1 р. 30 к.

---

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,  
Третьяковский проезд, 1/19.  
Ленинградская типография № 8 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли  
190000, г. Ленинград, Прачечный переулок, 6.

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НЕДРА» ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ  
НОВЫЕ КНИГИ

**ИНСТРУКЦИЯ** по геохимическим методам поисков рудных месторождений/Мин-во геологии СССР. 19 л. 1 р. 20 к.

Показаны значение и возможности применения геохимических методов на разных стадиях геологоразведочного процесса. Изложены порядок и рациональная последовательность проведения работ, связанных с использованием геохимических методов поисков: литохимических по вторичным и первичным ореолам рассеяния, гидрохимического, биогеохимического, атмосферических. Для каждого метода указаны области и условия применения, особенности отбора, подготовки и анализа проб, обработка полученных данных. Даны требования к проектированию и организации геохимических работ. Приведен справочный материал, необходимый для интерпретации результатов геохимических исследований.

Для инженерно-технических работников геологических организаций, ведущих геологопоисковые и разведочные работы с применением геохимических методов.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ бериллия, щелочных и щелочноземельных элементов в минеральном сырье**/Столярова И. А., Хитров В. Г., Воронкова М. А. и др. 14 л. 75 к.

Рассмотрен анализ минерального сырья на бериллий, литий, натрий, калий, рубидий, цезий, магний, кальций, стронций и барий. Для каждого из них приведены геолого-минералогическая и аналитическая характеристики. Описаны современные методы их определения в различных геологических объектах и дана сравнительная оценка методов. Приведены рабочие прописи химических, физико-химических и физических методов анализа. Особое внимание уделено полному анализу карбонатных пород и гипса.

Для геологов, минералогов и других специалистов, занимающихся изучением вещественного состава минерального сырья, а также для научно-технического персонала аналитических лабораторий геологической службы.

*Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, или заказать через отдел «Книга — почтой» магазинов:*

№ 17 — 199178, Ленинград, В. О., Средний проспект, 61;

№ 59 — 127412, Москва, Коровинское шоссе, 20

113016

4050

ИЗДА