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

Научный совет по аналитическим методам

Химические методы
Инструкция № 190-Х

СКАНДИЙ

Москва
1981

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по ана аналитичейким методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможныхискажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Химические методы
Инструкция № 190-Х

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ С СУЛЬФОНИТРАЗО В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1981

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 инструкция № 190-Х рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб – III категория

(Протокол № 35 от 27.11.80 г.)

Председатель НСАМ Г.В.Остроумов

Председатель секции химических методов Л.П.Любимова

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № I90-Х рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.Х.76 Научным советом по аналитическим методам (протокол № 35 от 27.Ш.80 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I октября 1981г.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ С СУЛЬФОНИТРАЗО Р В ГОРНЫХ ПОРОДАХ[x]

Сущность метода

Методика определения скандия, разработанная Т.К.Бахмутовой и В.А.Ершовой, основана на способности скандия образовывать в слабокислой среде внутрикомплексное соединение с сульфонитразо Р, которое экстрагируется в виде простой соли дифенилгуанидина н-бутиловым спиртом[I-3].

Реакция идет в буферном растворе состава соляная кислота-хлористый калий, в котором pH составляет I,7. В 50 мл исследуемого раствора содержится I,25 мг сульфонитразо Р и ~500 мг дифенилгуанидина. Образовавшийся комплекс экстрагируют бутиловым спиртом (25 мл) в течение 30 сек.

Оптическую плотность экстракта измеряют на спектрофотометре при длине волны 560 нм и толщине слоя 5 см. Раствором сравнения служит экстракт, полученный при экстрагировании реагента сульфонитразо Р бутиловым спиртом (для снижения случайной погрешности в приготовлении раствора объединяют два экстракта).

Интервал определяемых содержаний скандия составляет от I до 20 мкг в фотометрируемом растворе. Оптическая плотность экстракта, содержащего I мкг скандия, равна 0,05; оптическая плотность раствора сравнения по отношению к воде составляет 0,6. Высокий уровень аналитического фона (эквивалентный I2 мкг Sc) вызывает необходимость тщательной дозировки реагента: погрешность ее не должна превышать 0,5-I% отн. Величина pH раствора должна составлять I,7±0,I.
Остальные параметры нормируют менее строго: объем раствора дифенилгуанидина может быть взят с относительной погреш-

---

x/ Внесена в НСАМ лабораторией химических методов анализа БГТЭ ИМГРЭ.

ностью до 5-10%; температуру при добавлении сульфонитразо Р, экстракции и измерении поддерживают в пределах 20±5°С.

Соединения скандия с сульфонитразо Р образуются мгновенно, комплекс легко извлекается: для экстрагирования достаточно 20-30 сек.

Соединение скандия с реагентом устойчиво как в водной, так и в органической среде, по крайней мере, в течение суток.

Основное преимущество экстракционно-фотометрического варианта метода перед фотометрическим состоит в том, что в этом варианте реакция более избирательна относительно редкоземельных элементов, так как они в данном случае практически не влияют на определение скандия. В экстракционно-фотометрическом варианте в меньшей степени мешают определению также кальций, торий и элементы, реагирующие с сульфонитразо Р медленнее, чем скандий (Al, Nb, Ga, Ti, V, Sn). Поэтому скандий экстрагируют сразу после добавления реагента.

Перед добавлением сульфонитразо Р вводят аскорбиновую кислоту, восстанавливающую железо Ш, и тиомочевину, комплексующую медь П.

Раствор, подготовленный для экстрагирования, не должен содержать более 50 мг Ca; 20 мг Na , K; 10 мг Mg ; 5 мг Fe П; 2 мг Al ; 0,7 мг S ; 0,4 мг P; 0,05 мг F' и Th , так как бо́льшие количества этих элементов занижают результаты определения скандия.

В растворе не должно быть более 20 мкг V ; 10 мкг Cu, Ga, Sn, U; 5 мкг Ti ; 2 мкг Zr ; 1 мкг Mo, так как при бо́льших содержаниях этих элементов результаты определения скандия завышаются.

Присутствие в растворе органических веществ и значительных количеств кремния ухудшает воспроизводимость анализа.

Мешающие элементы отделяют следующим образом:

1. Прокаливают навеску анализируемого материала (при этом сгорают органические вещества), что всегда рекомендуется при определении нелетучих микрокомпонентов.

2. Вскрывают пробу, обрабатывая ее смесью фтористов -

родной, азотной и серной кислот; при этом удаляются SiO_2 и F'.

3. Сухой остаток после обработки кислотами сплавляют со смесью соды и буры, что гарантирует полное разложение пробы; при последующем выщелачивании сплава водой отделяются Al, P, S, U (одновременно частично отделяются Na,K,F',Mo,W,V).

4. Разрушают карбонаты и осаждают аммиаком гидроксид скандия совместно с содержащимися в пробе коллекторами (Fe, Ti) для отделения Ca и Mg (дополнительно отделяются Na, K, F', частично Cu).

5. Экстрагируют хлороформом купферонаты Ti,Zr,Ga,Sn,Fe (дополнительно отделяются Mo и V).

6. Извлекают бутиловым спиртом комплекс тория с арсеназо III.

7. Разрушают органические вещества[x/], накапливающиеся в водной фазе в процессе экстракционных разделений, окисляя их азотной кислотой при выпаривании анализируемых растворов и прокаливании сухих остатков.

8. Окись скандия (Sc_2O_3) переводят в хлорид скандия, добавляя соляную кислоту и выпаривая ее досуха.

Методика предназначена для определения скандия в горных породах при его содержании от 0,0001% до 0,1%.

Методика опробована на главных типах изверженных горных пород: кислых (гранитах, гранодиоритах, гранитоидах); основных (габбро, базальтах) ; ультраосновных (дунитах,перидотитах, пироксенитах), а также на осадочных горных породах - песчаниках, сланцах, бокситах, известняках.

В приложении к инструкции по внутрилабораторному контролю отсутствуют допустимые расхождения для скандия. Поэтому в табл. I приведены расхождения между повторными определениями скандия по данным авторов инструкции. Эти расхождения имеют тот же метрологический смысл, что и допустимые расхождения[4], и их используют при внутрилабораторном контроле воспроизводимости.

---

x/ На эту стадию анализа следует обратить особое внимание: неполное разрушение органических веществ может вызвать значительное завышение или занижение результатов определения.

Таблица I

Фактические расхождения между повторными определениями скандия

Содержание скандия, %	Расхождения, отн. %
0,02 - 0,049	28
0,0I - 0,0I9	36
0,005 - 0,0099	45
0,002 - 0,0049	55
0,00I - 0,00I9	68
0,0005 - 0,00099	83
0,0002 - 0,00049	83
0,000I - 0,000I9	83

Реактивы и материалы

I. Азотная кислота ос.ч., дымящая, d =I,42[x]; концентрированная d =I,37-I,40; разбавленная I:I.

2. Серная кислота d =I,84 и разбавленная I:I.

3. Соляная кислота d =I,I7-I,I9 х.ч. и разбавленная I:I и I:8.

4. Фтористоводородная кислота 40%-ная.

5. Аммиак, I0%-ный водный раствор.

6. Аммоний хлористый, 2%-ный водный раствор.

7. Железо хлористое, солянокислый раствор, содержащий 20 мг Fe III в I мл. Растворяют I0 г $FeCl_3.6H_2O$ в I00 мл соляной кислоты I:8 (раствор с зеленым оттенком, что свидетельствует о наличии значительных количеств железа II, для работы непригоден).

8. Натрий хлористый, I%-ный водный раствор с pH=8-9 (добавляют несколько капель щелочи).

9. Арсеназо III (МРТУ-09-6II7-69, з-д им.Войкова), 0,I%-ный водный раствор.

I0. Дифенилгуанидин симметричный, раствор. Навеску 24 г растворяют в I00 мл I н. соляной кислоты, нерастворившийся остаток отфильтровывают. Устанавливают pH=2-3 (по индикаторной бумаге), добавляя несколько капель соляной кислоты.

x/ d — относительная плотность.

11. Купферон, 6%-ный водный раствор. Если исходный препарат содержит продукты окисления (желтый цвет купферона), его очищают следующим образом. В колбу емкостью 250-300 мл наливают 120 мл воды и нагревают до 60°С. В нагретую воду вносят при размешивании 30 г истертого в порошок купферона. После полного растворения добавляют 2 г измельченного активированного угля, перемешивают 10-15 мин и фильтруют через обогреваемую воронку Бюхнера. Фильтрат охлаждают до 0° и оставляют на ночь. Выделившиеся кристаллы купферона отфильтровывают под вакуумом на воронке со стеклянным пористым дном № 4, промывают спиртом (10 мл), затем эфиром (10 мл) и сушат на воздухе в течение суток. Выход составляет около 75% от взятого количества купферона[5]. Реактив хранят в темном прохладном месте в банке из темного стекла с притертой крышкой. Банка должна быть упакована в полиэтиленовый пакет с вложенным в него углекислым аммонием. Рабочий раствор купферона готовят перед экстракцией, растворяя препарат в холодной воде.

12. Спирт бутиловый нормальный.

13. Сульфонитразо Р, 0,025% -ный раствор. Точную навеску препарата растворяют в буферном растворе (см. ниже).

14. Хлороформ перегнанный.

15. Буферный раствор состава соляная кислота-хлористый калий, pH=1,7±0,1. В мерном цилиндре смешивают 100 мл 0,2М раствора хлористого калия, 42 мл 0,2М соляной кислоты и доливают водой до 400 мл. Исходные растворы хлористого калия и соляной кислоты можно готовить из фиксаналов 0,1 г-экв/л KCl и HCl (раствор из ампулы выливают в мерную колбу на 500 мл и доливают водой до метки).

16. Раствор "маскирующих агентов", 4%-ный по тиомочевине и 0,4%-ный по аскорбиновой кислоте. Соответствующие навески растворяют в воде при комнатной температуре. Раствор готовят перед применением.

17. Смесь натрия углекислого безводного (соды) и натрия борнокислого безводного (буры) в отношении 2:1.

18. Стандартные растворы скандия.

Раствор А. Навеску оксида скандия (ОС-99 ТУ 4854-57)

0,1534 г помещают в стакан емкостью 300 мл, приливают 170 мл соляной кислоты 1:1, покрывают часовым стеклом и кипятят до полного растворения оксида скандия (10-15 мин). Остывший раствор количественно переносят в мерную колбу на 1 л и доливают водой до метки. В 1 мл раствора А (~ 1 М по соляной кислоте) содержится 100 мкг скандия.

Раствор Б. 10 мл раствора А помещают в мерную колбу на 100 мл и доливают водой до метки. В 1 мл раствора Б(~0,1 М по соляной кислоте) содержится 10 мкг скандия.

Ход анализа

Навеску истертой до -200 меш пробы от 0,02 до 1 г (в зависимости от предполагаемого содержания скандия - см. табл. 2) в фарфоровом лоточке помещают в холодный или нагретый не выше 300°С муфель, нагревают его до 500-600°С и выдерживают пробу около часа. Затем переносят пробу в смоченную водой платиновую чашку [x], приливают 3-5 мл концентрированной азотной кислоты, 3-5 мл серной кислоты 1:1, 15-20 мл[xx] фтористоводородной кислоты и в течение 1,5-2 час. упаривают на песчаной бане до выделения густых паров серной кислоты. Дают чашке остыть, обмывают стенки азотной кислотой 1:1 и выпаривают раствор досуха (сначала на бане, а затем на плитке). Добавляют 3-6 г смеси соды и буры, сплавляют содержимое чашки в муфеле при 850-900°С в течение 3-5 мин, перемешивают сплав, вращая чашку, и сплавляют еще 5-10 мин. Вращая чашку, распределяют сплав тонким слоем по ее дну и стенкам. Остывшую чашку обмывают снаружи водой, опускают в стакан емкостью 300-400 мл и приливают горячую воду до метки на стакане 150 мл. Стакан ставят на горячую баню и периодически в течение полутора-двух часов перемешивают раствор, выщелачивая сплав. Чашку вынимают из стакана с помощью стеклянной палочки или тигельных щипцов и обмывают ее водой над основным раствором. Раствор кипятят 2-3 мин, дают осадку от-

x/ По ходу анализа ведут два контрольных опыта: в платиновую чашку помещают 20 мг железа Ш в виде раствора его хлористой соли; перед добавлением кислот раствор выпаривают.

xx/ Максимальные количества реагентов указаны для навесок пробы 0,5-1,0 г.

Таблица 2

Навеска пробы при различных содержаниях скандия

Предполагаемое содержание скандия, %	Рекомендуемая навеска, г	Содержание скандия в навеске мкг
0,0001 - 0,001	I	I - I0
0,001 - 0,003	0,5	5 - I5
0,003 - 0,009	0,2	6 - I8
0,009 - 0,020	0,I	9 - 20
0,020 - 0,040	0,05	I0 - 20
0,040 - 0,I	0,02	8 - 20

стоятся в течение I5-20 мин и фильтруют раствор через плотный фильтр. Осадок на фильтре промывают три раза раствором хлористого натрия и растворяют горячей соляной кислотой I:I (I5-20 мл), собирая фильтрат в тот же стакан, в котором выщелачивался сплав. Фильтр промывают горячей водой (общий объем раствора в стакане должен составлять I00-I50 мл)[x].

Солянокислый раствор кипятят в течение I0-I5 мин для разрушения карбонатов. В горячий раствор добавляют при перемешивании I0%-ный раствор аммиака до слабого запаха для осаждения гидроксида железа Ш, титана IУ и других элементов, служащих коллектором для скандия[xx]. Осадку дают отстояться на теплой бане в течение I5-20 мин, отфильтровывают его через плотный фильтр и промывают два-три раза 2%-ным раствором хлористого аммония. Осадок растворяют на фильтре (не разворачивая фильтр) горячей соляной кислотой I:I (~ 50 мл). Фильтрат собирают в стакан и выпаривают до влажных солей.

Остаток растворяют в 20-30 мл соляной кислоты I:8,

x/ Выщелачивать сплав, отфильтровывать осадок и растворять его следует в один и тот же день, чтобы не накапливалась SiO_2 из стекла.

xx/ После осаждения аммиаком следует избегать воздействия на раствор паров фтористоводородной кислоты из окружающей среды, так как фтор-ионы прочно связывают в комплекс Ti и Zr, препятствуя их отделению, а также комплексуют скандий, не позволяя ему вступать в реакцию с сульфонитразо Р.

количественно переносят в делительную воронку емкостью 150-200 мл и доливают той же кислотой до метки на воронке 50 мл.

Приливают 30 мл хлороформа, с помощью пипетки с грушей добавляют 5 мл (если в растворе содержится $\leqslant$20 мг Fe III[x]) или 10 мл (если содержится $>$20 мг Fe III) 6%-ного раствора купферона и сразу экстрагируют в течение 1 мин. После расслоения фаз нижний органический слой сливают и отбрасывают Если между фазами образуется оксидная пленка, ее оставляют и вместе с водной фазой промывают два раза, приливая по 15 мл хлороформа и встряхивая каждый раз по 0,5 мин. Если солянокислый раствор после первого промывания остается окрашенным, добавляют, в зависимости от содержания железа, еще от 5 до 10 мл купферона; снова экстрагируют и промывают водную фазу. Тщательно отделяют хлороформ.

При анализе материалов с повышенным содержанием тория его отделяют, добавляя к промытой водной фазе 25 мл бутилового спирта и 5 мл 0,1%-ного водного раствора арсеназо III. Комплекс тория[xx] экстрагируют в течение 30 сек. Верхний органический слой отбрасывают, а водный слой сливают в фарфоровый тигель емкостью 90 мл (№ 5 высокий), добавляют 2 мл дымящей азотной кислоты и на горячей песчаной бане упаривают раствор до 30-40 мл. Накрывают тигель воронкой ($\varnothing$=5-6 см) со срезанным концом и кипятят на бане, добавляя дымящую азотную кислоту по 2 мл через каждые 20-30 мин, пока раствор не выпарится досуха. Тигель помещают в муфель, нагретый до $\sim 500^{0}$С, и выдерживают в нем около 10 мин. В остывший тигель вливают 5 мл соляной кислоты 1:8 и выпаривают досуха на кипящей водяной бане. К сухому остатку приливают 5 мл раствора маскирующих агентов, 38 мл буферного раствора, 2 мл раствора дифенилгуанидина[xxx], переносят раствор

x/ Содержание Fe III оценивают визуально, сравнивая окраски остывших солянокислых растворов проб и растворов контрольных опытов.

xx/ Торий отделяют только в том случае, если его содержание в фотометрируемом растворе превышает 50 мкг.

xxx/ Можно предварительно смешать все три реактива и прилить 45 мл полученного раствора. Для анализа десяти проб можно заранее приготовить раствор, смешав 50 мл раствора маскирующих агентов, 380 мл буферного раствора и 20 мл раствора дифенилгуанидина.

р делительную воронку и приливают 25 мл бутилового спирта. Одной и той же пипеткой Мора (с шариком) вносят 5 мл 0,024%-ного раствора сульфонитразо Р и сразу же экстрагируют в течение 30 сек.

После расслоения фаз водный слой отбрасывают, а органический фильтруют через сухой неплотный фильтр ($\varnothing$ =II см)[x/] в сухой стакан емкостью 50 мл.

Оптическую плотность экстракта измеряют на спектрофотометре при длине волны 560 нм в кювете с толщиной слоя 5 см. Раствором сравнения служат объединенные экстракты двух нулевых растворов шкалы, приготовляемой для построения градуировочного графика.

Построение градуировочного графика

В делительные воронки наливают по 20-30 мл соляной кислоты I:8, по I мл раствора хлористого железа и 0; 0; 0,I; 0,2; 0,5; I,0; I,5; 2,0 мл стандартного раствора Б(0,0; I; 2; 5; I0; I5; 20 мкг скандия). Растворы доливают соляной кислотой I:8 до метки на воронке 50 мл, добавляют 5 мл раствора купферона, экстрагируют хлороформом и далее продолжают по ходу анализа.

По полученным данным строят график, откладывая по оси абсцисс концентрацию скандия в фотометрируемых растворах, по оси ординат-величину оптической плотности.

Вычисление результатов анализа

Содержание скандия в пробе (С,%) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{m \cdot I00}{H \cdot I0^6} \ \%,$$

где m – количество скандия, соответствующее по градуировочному графику разности между оптической плотностью анализируемого раствора и средней оптической плотностью растворов холостых опытов, мкг;

Н – навеска, г.

х/ Чистоту партии фильтров предварительно контролируют: через каждый десятый фильтр упаковки фильтруют 2-3 мл экстракта реагента. Изменение цвета экстракта свидетельствует о непригодности фильтров. Непригодны также фильтры с желтым оттенком.

Литература

I. Бахматова Т.К., Дедков Ю.М. Зав.лаб. 40, № 12 (1974)

2. Бахматова Т.К., Дедков Ю.М. В сб. "Лабораторные и технологические исследования и обогащение минерального сырья". ОЦНТИ ВИЭМС, М.,1973, № 7, 11-38.

3. Бахматова Т.К., Дедков Ю.М., Ершова В.А. ЖАХ 31, № 2 (1976).

4. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, М., ВИМС, 1975.

5. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. Изд. АН СССР, М., 1961, стр.88.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х	№ 103-Х
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-ЯФ	№ 116-ЯФ
№ 13-У	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-ЯФ	№ 158-ЯФ
№ 69-Х	№ 163-Х
№ 78-Х	№ 174-Х
№ 102-С	№ 177-С

Инструкция № 190-Х

Заказ № 185. Л-90359. Подписано к печати 12/X-81г.
Объем 0.7 уч.-изд.л. Тираж 1000
Ротапринт ОЭП ВИМСа

ВНЕСЕНО
Научным советом по аналитическим методам
I.XII.1974 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии
25 декабря 1974 г. Н.П.ЛАВЕРОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
Количественный анализ			
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля x) (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,50%	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IУ	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
У	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонение результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
УII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4–I0 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
УIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

x) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВИМС, I975г.