МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»

Научный совет по
аналитическим методам

Химические методы
Методика № 176-Х

ЦИРКОНИЙ

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ ПО РЕАКЦИИ С АРСЕНАЗО III

Отраслевая методика III категории точности

(Редакция 2009 г. с изменением № 1 от 10.03.2014 г.)

Москва, 2009

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»

Научный совет по
аналитическим методам

Химические методы
Методика № 176-Х

ЦИРКОНИЙ

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ ПО РЕАКЦИИ С АРСЕНАЗО III

Отраслевая методика III категории точности

(Редакция 2009 г. с изменением № 1 от 10.03.2014 г.)

Москва, 2009

№ 176-Х	СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ ПО РЕАКЦИИ С АРСЕНАЗО III
РАЗРАБОТАНА:	Бронницкой геолого-геохимической экспедиции Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (БГГЭ ИМГРЭ)
ИСПОЛНИТЕЛЬ:	Бахматова Т.К.
РАССМОТРЕНА И РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:	Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) при ВИМС (протокол № 31 от 01.02.1978 г.)
ДОПОЛНЕНА И АКТУАЛИЗИРОВАНА:	ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГУП «ВИМС»), 2009г. (протокол № 96 от 10.03.2009г.)
УТВЕРЖДЕНА:	Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья (ФНМЦ МПР)

Руководитель
ФНМЦ МПР А.А.Рогожин

Методика составлена и аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 и ОСТ 41-08-205-04.

Право тиражирования и распространения принадлежит Федеральному научно-методическому центру лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС».

Ученый секретарь
НСАМ А.А.Белоусова

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа горных пород, руд и минералов для определения в них спектрофотометрическим методом оксида циркония в виде окрашенного комплексного соединения с арсеназо III.

Методика предназначена для определения массовой доли циркония при его содержании от 0,001 до 1 % (0,0014 – 1,35 % ZrO_2). Методика применима для объектов, в которых соотношение мешающих элементов к цирконию составляет: Th:Zr=100:1; U:Zr=2000:1; РЗЭ:Zr=4000:1; Ti:Zr= 10000:1.

Методика соответствует III категории точности по ОСТ 41-08-212-04.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Границы относительной суммарной погрешности результата измерений массовой доли оксида циркония в горных породах различного состава, рудах и минералах приведены в таблице 1.

Указанные в таблице 1 погрешности соответствуют требованиям к погрешности измерений, установленным ОСТ 41-08-212-04 и принятым в МПР России.

Таблица 1

Границы относительной суммарной погрешности

Диапазон измерений оксида циркония, массовая доля, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, массовая доля, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, массовая доля, %	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95), ±Δ, массовая доля, %
от 0,0010 до 0,0020 вкл.	0,12 С	0,30 С	0,59 С
св. 0,0020 до 0,0050 вкл.	0,11 С	0,27 С	0,53 С
св.0,0050 до 0,010 вкл.	0,10 С	0,24 С	0,47 С
св.0,010 до 0,020 вкл.	0,08 С	0,21 С	0,41 С
св. 0,020 до 0,050 вкл.	0,07 С	0,18 С	0,35 С
св.0,050 до 0,10 вкл.	0,06 С	0,16 С	0,31 С
св.0,10 до 0,20 вкл.	0,05 С	0,12 С	0,24 С
св.0,20 до 0,50 вкл.	0,04 С	0,09 С	0,18 С
св.0,50 до 1,0 вкл.	0,03 С	0,07 С	0,14 С
св.1,0 до 2,0 вкл.	0,02 С	0,05 С	0,10 С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы.

3.1. Средства измерений.

- Спектрофотометр или фотоколориметр любой марки, позволяющий определять оптическую плотность в области длины волны 670 нм.
- Весы аналитические лабораторные любого типа, 1 класс точности, ГОСТ 24104.
- Весы аналитические лабораторные любого типа, 2 класс точности, ГОСТ 24104.
- Пипетки 1-2-1-1(2, 5), ГОСТ 29227.
- Пипетки 1-2-10(25), ГОСТ 29169.
- Колбы мерные 1-25 (50, 100, 250, 1000)-2, ГОСТ 1770.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50, 100, 250, 500), ГОСТ 1770.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.

- Муфельная печь, типа СНОЛ или аналогичная с температурой нагрева не ниже 1200°С, ТУ 16-531-641.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14419.
- Песчаная баня.
- Тигли из платины 100-7 ГОСТ 6563.
- Лодочки фарфоровые, ГОСТ 9147.
- Стаканы В-1-200(400) ТХС, ГОСТ 25336.
- Делительные воронки ВД-2-100, ХС ГОСТ 25336.
- Колба КН-1-250-19/26 ТХС ГОСТ 25336.
- Пробирки на 20 см^3. ТХС ГОСТ 23932.

3.3. Стандартные образцы состава.

- Стандартные образцы состава (ГСО, ОСО, МСО) или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием оксида циркония, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (таблица 1). ГСО, ОСО, МСО и АС должны быть близкими по составу и содержанию оксида циркония к анализируемым пробам.

3.4. Реактивы и материалы.

- Кислота азотная, чда, ГОСТ 4461.
- Кислота серная, чда, ГОСТ 4204.
- Кислота соляная, чда, ГОСТ 3118.
- Кислота фтористоводородная, концентрированная, ГОСТ 10484.
- Аскорбиновая кислота кристаллическая, ГОСТ 5817.
- Натрий углекислый, безводный (сода), чда, ГОСТ 83.

- Натрий тетраборнокислый (бура), чда, ГОСТ 4199.
- Цирконий хлороксид ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), ч, ТУ 6-09-3677.
- Арсеназо III, чда, ТУ 6-09-4151.
- Пикрамин Р, чда, ТУ 6-09-07-764.
- Спирт бутиловый, нормальный, чда, ГОСТ 6006.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Допускается использование других типов средств измерения, посуды, вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем приведенные в п. 3.1, 3.2. Все используемые реактивы п. 3.4. должны иметь аналитический класс чистоты (чда или хч).

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Методика спектрофотометрического определения циркония, основана на способности циркония образовывать с арсеназо III в соляной среде (6 н) фиолетово-красное комплексное соединение [3].

При определении циркония без отделения мешающих элементов концентрация арсеназо III в фотометрируемом растворе должна составлять 1 мг в 25 $см^3$.

При определении циркония с отделением мешающих элементов сначала получают комплексное соединение циркония с пикрамином Р, экстрагируют его бутиловым спиртом, а затем вводят арсеназо III, который замещает пикрамин Р в комплексном соединении [4]. Для того, чтобы реакция замещения прошла до конца необходимо увеличить концентрацию арсеназо III до 2,5 мг в 25 $см^3$ раствора.

Оптическую плотность раствора комплекса измеряют на спектрофотометре при длине волны 670 нм и толщине слоя 50 мм относительно раствора сравнения. Раствором сравнения служит «нулевой» раствор шкалы, приготовляемой для построения графика.

Оптическая плотность раствора, содержащего 1 мкг циркония на 25 $см^3$, измеренная в кювете с толщиной слоя 50 мм равна 0,25, а оптическая плотность «нулевого» раствора (фона), измеренная по отношению к воде, составляет 0,07 при концентрации арсеназо III 1 мг в 25 $см^3$ и 0,17 при концентрации арсеназо III до 2,5 мг в 25 $см^3$. Отсюда следует, что, так как оптическая плотность «нулевого» раствора зависит от концентрации арсеназо III, дозировать его следует точно (погрешность не более 1–2 %).

Кислотность раствора, его температура и продолжительность выдерживания перед измерением влияют на оптическую плотность анализируемого раствора: отклонение концентрации соляной кислоты на 1 % от 6 н вызывает изменение оптической плотности на 2 %; изменение температуры на 1°С вызывает изменение светопоглощения на 0,3 %; при двухчасовой выдержке раствора оптическая плотность его уменьшается на 2–3 %.

При содержании циркония от 0,2 до 5 мкг в 25 $см^3$ раствора градуировочный график прямолинеен.

В природных материалах цирконию сопутствует близкий по химическим свойствам гафний. В инструкции не предусмотрено отделение гафния, а так как

содержание его не превышает 1–2 % от содержания циркония, его влиянием можно пренебречь.

В присутствии тория, урана, редкоземельных элементов и титана, образующих с арсеназо III соединения, поглощающие свет при той же длине волны, что и соединения циркония, результаты определения завышаются.

В присутствии ниобия, тантала, фосфора и фтора результаты определения занижаются. Это объясняется, по-видимому, тем, что ниобий и тантал образуют с цирконием полимерные соединения [1], фосфор и фтор – малодиссоциированные соединения [5]. Выщелачивание сплава большим количеством соляной кислоты позволяет избавиться от этого влияния.

Железо (III) мешает при определении циркония без отделения мешающих элементов, изменяя окраску фотометрируемого раствора, что не позволяет судить о содержании циркония в растворе и, следовательно, о правильности разбавления.

При определении циркония с отделением мешающих элементов железо (III) мешает тем, что, вследствие образования пикрамината железа, снижается содержание пикрамина в растворе, и циркониевый комплекс образуется не полностью.

Железо (III) восстанавливают аскорбиновой кислотой, незначительные количества не восстановленного железа (III), не мешают определению.

На воспроизводимость результатов анализа отрицательно влияет кремнекислота и органические компоненты пробы.

В фотометрируемом растворе недопустимо присутствие сильных окислителей (хлор, оксид азота).

Для переведения в раствор пробу предварительно прокаливают, затем обрабатывают смесью азотной, серной и фтористоводородной кислот (при этом удаляются диоксид кремния, органические вещества и фтор), сплавляют неразложившийся остаток со смесью соды и буры и растворяют в соляной кислоте.

Метод определения циркония с арсеназо III без отделения мешающих элементов рекомендуется для анализа силикатных и карбонатных горных пород, если соотношение мешающих элементов и циркония в них не более следующих U:Zr=5:1; РЗЭ:Zr=20:1; Ti:Zr=2000:1. Содержание тория должно быть в пять раз меньше содержания циркония.

Метод определения циркония с отделением мешающих элементов рекомендуется для анализа сложных объектов, в которых соотношение мешающих элементов и циркония составляет: Th:Zr=100:1; U:Zr=2000:1; РЗЭ:Zr=4000:1; Ti:Zr=10000:1.

Мешающие элементы отделяются с помощью пикрамина Р. При экстрагировании комплексного соединения циркония с пикрамином Р торий, уран и редкоземельные элементы не переходят в экстракт. Комплексные соединения титана, тантала и ниобия с пикрамином Р образуются значительно медленнее, чем комплексное соединение циркония, поэтому экстрагировать следует сразу же после добавления пикрамина Р.

При экстракционном извлечении циркония в виде пикрамината метод

применим практически для любых материалов: горных пород сложного состава, руд, концентратов и минералов редкометалльного сырья.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений массовой доли циркония следует соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электро-безопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005. Работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений проводятся в соответствии с требованиями НРБ-99 и ОСП-72/87.

При выполнении анализа необходимо соблюдать меры безопасности, предусмотренные в Инструкции по технике безопасности при лабораторных работах [6] и руководстве по эксплуатации приборов.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химической лаборатории. Специалист должен пройти соответствующий инструктаж, освоить метод.

Перед выполнением измерений оператор проводит оперативный контроль процедуры анализа в соответствии с разделом 13.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать следующие условия в соответствии с ГОСТ 15150:

температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5;
атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.)	101 ± 4 (760±30);
относительная влажность воздуха, %	65 ± 15;
напряжение в сети, В	220 ± 22;
частота переменного тока, Гц	50 ± 1.

8. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб горных пород осуществляется по действующим у заказчика нормативным документам.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа,
- место, время отбора,
- номер пробы,
- должность, фамилия отбирающего пробы, дата.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

9.1. Подготовка прибора к работе.

Подготовка спектрофотометра или фотоколориметра к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

9.2. Приготовление вспомогательных растворов.

9.2.1. Приготовление раствора серной кислоты, разбавленной 1:1.

К объему дистиллированной воды медленно прибавляют равный объем серной кислоты, охлаждают, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.2. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 10 моль/дм^3 (10 н раствор).

Объем 832 см^3 соляной кислоты доливают дистиллированной водой до 1 дм^3, перемешивают. Срок хранения 1 год.

9.2.3. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 6 моль/дм^3 (6 н раствор)

Объем 494 см^3 соляной кислоты доливают дистиллированной водой до 1 дм^3, перемешивают. Срок хранения 1 год.

9.2.4. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1,2 моль/дм^3 (1,2 н раствор).

Объем 99 см^3 соляной кислоты доливают дистиллированной водой до 1 дм^3, перемешивают. Срок хранения 1 год.

9.2.5. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,4 моль/дм^3 (0,4 н раствор).

Объем 33 см^3 соляной кислоты доливают дистиллированной водой до 1 дм^3, перемешивают. Срок хранения 1 год.

9.2.6. Приготовление 2 %-ного раствора аскорбиновой кислоты.

Навеску аскорбиновой кислоты массой 2 г растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора той же дистиллированной водой до 100 см^3. Срок хранения 6 месяцев.

9.2.7. Приготовление арсеназо III, 0,005 %-ный раствор в 6 н соляной кислоте.

Навеску реактива 0,05 г помещают в мерную колбу на 1 дм^3, приливают 380 см^3 дистиллированной воды, после растворения навески добавляют 20 см^3 бутилового спирта, доливают до мети 10 н HCl и перемешивают. Срок хранения 1-2 дня.

9.2.8. Приготовление арсеназо III, 0,0125 %-ный раствор в 7,5 н. соляной кислоте.

Навеску реактива 0,125 г помещают в мерную колбу на 1 дм^3, приливают 230 см^3 дистиллированной воды, после растворения навески добавляют 20 см^3 бутилового спирта, доливают до мети 10 н HCl и перемешивают. Бутиловый спирт повышает устойчивость солянокислых растворов арсеназо III, но хранить их более 1-2 дней не рекомендуется.

9.2.9. Приготовление пикрамина Р, 0,04 %-ный водный раствор.

Навеску пикрамина Р массой 0,40 г растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированной воды, перемешивают. Срок хранения 1 месяц.

9.2.10. Приготовление смеси натрия углекислого безводного (соды) и натрия тетраборнокислого безводного (буры) в отношении 2:1.

В фарфоровой чашке тщательно смешивают (растирают) смесь безводных соды и буры в соотношении 2:1. Срок хранения 1 год в сосуде с притертой пробкой.

9.3. Приготовление градуировочных растворов циркония.

9.3.1. Приготовление градуировочного раствора А.

Навеску хлороксида циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) массой 1,765 г или 1,306 г растворяют при нагревании в 100–150 $см^3$ 6 н соляной кислоты, переносят раствор в мерную колбу на 500 $см^3$ и доливают той же кислотой до метки. В 1 $см^3$ раствора содержится 1 мг циркония или 1 мг ZrO_2 (в соответствии с навесками). Содержание циркония в растворе А уточняют гравиметрическим методом, осаждая цирконий в виде гидроксида в аликвотной части раствора 25 $см^3$. Срок хранения 1 год.

9.3.2. Приготовление градуировочного раствора Б.

Объем 10 $м^3$ раствора А помещают в мерную колбу на 100 $м^3$ и доливают до метки 6 н соляной кислотой. В 1 $см^3$ раствора Б содержится 100 мкг циркония или ZrO_2. Срок хранения 3 месяца.

9.3.3. Приготовление градуировочного раствора В.

Объем 10 $см^3$ раствора Б помещают в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают до метки 6 н соляной кислотой. В 1 $см^3$ раствора В содержится 10 мкг циркония или ZrO_2. Срок хранения 1 месяца.

9.3.4. Приготовление градуировочного раствора Г.

Объем 10 $см^3$ раствора В помещают в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают до метки 6 н. соляной кислотой. В 1 $см^3$ раствора Г содержится 1 мкг циркония или ZrO_2. Готовят в день применения.

9.4. Построение градуировочного графика для анализа без отделения мешающих элементов.

В мерные колбы на 25 $см^3$ помещают 0; 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $см^3$ стандартного раствора Г (0; 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг циркония или ZrO_2), доливают до 5 $см^3$ 6 н соляную кислоту, добавляют 10-30 мг аскорбиновой кислоты, доливают до метки 0,005 %-ным раствором арсеназо III, перемешивают раствор и измеряют оптическую плотность так же, как в анализируемом растворе.

9.5. Построение градуировочного графика для анализа с отделением мешающих элементов.

В мерные колбы на 25 $см^3$ помещают 0; 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $см^3$ стандартного раствора Г (0; 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг циркония или ZrO_2). Добавляют до 5 $см^3$ 6 н соляную кислоту, приливают 5 $см^3$ 2 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, доливают до метки 0,04 %-ным раствором пикрамина Р, а затем экстрагируют, промывают экстракт, приливают раствор арсеназо III и измеряют оптическую плотность так же, как в анализируемом растворе.

В обоих вариантах метода одновременно с пробами ведут не менее двух «контрольных» опытов.

9.6. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются приготовленные растворы для градуировки (не менее трех растворов, отвечающих по концентрации оксида циркония приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для градуировки каждого раствора следующего условия:

$$|C - C_o| \leq 0{,}33\Delta,$$

где C - результат контрольного измерения массовой концентрации оксида циркония в растворе для градуировки;

C_o - значение массовой концентрации оксида циркония в растворе для градуировки;

Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации оксида циркония в растворе для градуировки (C_o). Значения Δ приведены в табл. 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного раствора для градуировки, необходимо выполнить повторное его измерение с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика не стабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других растворов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новую зависимость по новой серии градуировочных растворов.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

При выполнении измерений содержания циркония выполняют следующие операции.

10.1. Разложение пробы.

Навеску пробы 0,1–0,2 г в фарфоровой лодочке помещают в нагретую не выше 300°С муфельную печь, поднимают температуру до 500– 600°С и прокаливают около часа. Прокаленную пробу переносят в смоченный водой платиновый тигель, приливают 1 см^3 азотной кислоты, 2–3 см^3 серной кислоты (1:1) и 10–15 см^3 фтористоводородной кислоты и медленно, в течение часа, упаривают раствор на песчаной бане до появления густых паров. Охлаждают тигель, обмывают стенки тигля водой и выпаривают содержимое досуха. Прибавляют 2±0,1 г смеси соды и буры, сплавляют в муфельной печи при 850–900°С в течение 3 минут, перемешивают, вращая тигель, и сплавляют еще 5–10

минут. Вынув тигель из печи, быстрым вращением распределяют сплав по стенке тигля. Остывший тигель обмывают снаружи водой и опускают в стакан емкостью 200–400 см^3, приливают 50 см^3 или 250 см^3 (в зависимости от предполагаемого содержания циркония, смотри таблицу 2) 6 н соляной кислоты[1] и нагревают на плитке до кипения. Переносят стакан на песчаную баню и выдерживают до полного растворения сплава и уменьшения объема раствора до 20–30 см^3. Вынимают тигель с помощью стеклянной палочки и обмывают его 6 н соляной кислотой над основным раствором. Солянокислый раствор количественно переносят в мерную колбу на 50 или 250 см^3, доливают до метки 6 н соляной кислотой и перемешивают.

Таблица 2

Основные условия анализа

Предполагаемое содержание циркония, масс. доля %	Исходная навеска, г	Объем анализируемого раствора, см^3	Объем аликвотной части раствора, см^3
0,001 – 0,02	0,2	50	5
0,02 – 0,2	0,1	250	5
0,2 – 1,0	0,1	250	1

10.2. Определение циркония без отделения мешающих элементов

Активную часть раствора 5 см^3 или меньше помещают в мерную колбу на 25 см^3 (если аликвотная часть меньше 5 см^3, доливают до этого объема 6 н раствором соляной кислоты с помощью градуированной пипетки на 5 см^3). Добавляют 10–30 мг аскорбиновой кислоты, обесцветившийся раствор доливают до метки 0,005 %-ным раствором арсеназо III, перемешивают и через 10–15 минут, но не дольше, чем через два-три часа, измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при λ=670 нм в кювете с толщиной слоя 50 мм по отношению к раствору, состоящему из двух объединенных «нулевых» растворов шкалы, приготовленной для построения градуировочного графика.

10.3. Определение циркония с предварительной экстракцией его в виде пикрамината.

Аликвотную часть раствора 5 см^3 или меньше помещают в мерную колбу на 25 см^3 (если аликвотная часть меньше 5 см^3 доливают до этого объема 6 н соляной кислотой с помощью градуированной пипетки на 5 см^3). Добавляют 5 см^3 2 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, обесцветившийся раствор доливают до метки 0,04 %-ным раствором пикрамина Р, перемешивают и сразу переносят в делительную воронку. Приливают 7 см^3 бутилового спирта и экстрагируют в течение 0,5 мин. Сливают водную фазу, к экстракту в воронке добавляют для промывания 5 см^3 1,2 н соляной кислоты и встряхивают 15–

[1] Весь объем кислоты приливают за один прием, что по опыту работы химической лаборатории БГГЭ ИМГРЭ создает наиболее благоприятные условия для образования реакционноспособной формы циркония. Это особенно существенно при анализе проб с повышенным содержанием фосфора, ниобия и тантала.

20 сек. Сливают промывной раствор, переносят экстракт в мерную колбу на 25 см^3, доливают до метки 0,0125 %-ным раствором арсеназо III, перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора как описано выше.

11. ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Вычисление результатов анализа для определения содержания оксида циркония проводится следующим образом:

11.1 Массовая доля оксида циркония в анализируемом материале вычисляют по формуле:

$$C = \frac{(m - m_0) \cdot V_1 \cdot 100}{H \cdot V_2 \cdot 10^{-6}}$$ массовая доля, % где:

C – содержание циркония или ZrO_2, массовая доля %;

m – количество оксида циркония, найденное в аликвотной части раствора, мкг;

m_0 – количество оксида циркония, найденное в аликвотной части раствора «контрольного» опыта (среднее из двух параллельных определений), мкг;

V_1 – объем анализируемого раствора, см^3;

V_2 – объем аликвотной части раствора, см^3;

H – навеска, г.

11.2. За результат измерения содержания оксида циркония в пробе принимают среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости. Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 3.

Таблица 3

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений оксида циркония, массовая доля, %	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, массовая доля %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R, массовая доля %
от 0,0010 до 0,0020 вкл.	0,33 C	0,83 C
св. 0,0020 до 0,0050 вкл.	0,30 C	0,75 C
св.0,0050 до 0,010 вкл.	0,27 C	0,66 C
св.0,010 до 0,020 вкл.	0,23 C	0,58 C
св. 0,020 до 0,050 вкл.	0,20 C	0,50 C
св.0,050 до 0,10 вкл.	0,18 C	0,44 C
св.0,10 до 0,20 вкл.	0,13 C	0,33 C
св.0,20 до 0,50 вкл.	0,10 C	0,25 C
св.0,50 до 1,0 вкл.	0,08 C	0,19 C
св.1,0 до 2,0 вкл.	0,06 C	0,14 C

11.3. Расхождения между результатами анализа (измерений), полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости $R = 2{,}8\sigma_R$. Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает R, эти результаты измерений считают согласующимися, и в качестве окончательного результата может использоваться их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости указаны в таблице 3. Если предел воспроизводимости R превышен, выясняют причины этого превышения (ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 5.3).

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

Результат анализа (измерений) в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$x \text{ и } \Delta,\ P = 0{,}95,$$

где x – результат анализа (измерений), выраженный массовой долей определяемого элемента (%),

Δ – показатель точности применяемой методикой количественного химического анализа.

Значения Δ приведены в таблице 1. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности.

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

13.1. Контроль качества результатов измерения при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры измерений на основе оценки погрешности при выполнении отдельно взятой контрольной процедуры;

– контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости и среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности.

13.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля.

Оперативный контроль процедуры измерения проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля точности K.

Результат контрольной процедуры K_K (в массовых долях, %) рассчитывают по формуле: $K_K = |x - C|$,

где x – результат измерения содержания определяемого компонента в образце для контроля (в массовых долях, %);

C – аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля (в массовых долях, %).

Норматив контроля точности вычисляют по формуле:

$K = \Delta$, $P = 0{,}95$,

где Δ – показатель точности результатов измерений, соответствующий аттестованному значению образца для контроля C.

Значения Δ приведены в таблице 1.

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$K_K \leq K$ и неудовлетворительной, если $K_K > K$.

При невыполнении условия $K_K \leq K$ эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия, процесс анализа приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Допустимо результат анализа (измерений) в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$x \text{ и } \Delta_л,\ P = 0{,}95 \text{ при условии } \Delta_л < \Delta.$$

где $\Delta_л$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, в соответствии с порядком, принятым в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гибало И.М., Алимарин И.П, Современные методы химического и спектрального анализа материалов. Металлургиздат, 1967.
2. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, ВИМС, 1975.
3. Савин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. Атомиздат, 1971.
4. Савин С.Б., Дедков Ю.М., Романов А.И. ЖАХ, 22 65 (1967)
5. Фуртова Е.В., Горюшина В.Г. Методы химического анализа минерального сырья. Вып. 8, стр. 264, «Недра», 1965.
6. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М. ВИЭМС, 1976.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. И.М. ФЕДОРОВСКОГО» (ФГУП «ВИМС»)
119017, г. Москва, Старомонетный пер., д.31
аттестат аккредитации в области обеспечения единства измерений № 01.00115-2013

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики количественного химического анализа

№ 176-01.00115-2013-2014

Методика количественного химического анализа:

Спектрофотометрическое определение циркония в горных породах и рудах по реакции с арсеназо III

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли циркония в диапазоне от 0,001 до 1,0 % (в пересчете на оксид циркония – от 0,0014 до 1,35 %).

Разработчик

Бронницкая геолого-геохимическая экспедиция Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (БГГЭ ИМГРЭ)
140152, п/о Малышево Раменского района Московской области, пос. ст. Бронницы, ул. Красноармейская, 26

Обозначение

НСАМ 176-Х. Спектрофотометрическое определение циркония в горных породах и рудах по реакции с арсеназо III, 2009 г. (изм. № 1 от 10.03.2014 г.), на 14 листах

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 и ОСТ 41-08-205-04.

Аттестация осуществлена: по результатам метрологической экспертизы, экспериментальных и теоретических исследований материалов по разработке методики количественного химического анализа

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: Метрологические характеристики методики количественного химического анализа на 2 листах.

Дата выдачи свидетельства: «10» марта 2014 г.

Срок действия до: «10» марта 2019 г.

УТВЕРЖДЕНО

Первый заместитель генерального директора ФГУП «ВИМС» — А.А. Рогожин

Главный метролог ФГУП «ВИМС» — М.И. Лебедева

Ученый секретарь НСАМ — А.А. Белоусова

Приложение к свидетельству № 176-01.00115-2013-2014
об аттестации методики количественного химического анализа

1. Диапазон измерений, значения показателей точности (погрешности), повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений оксида циркония, массовая доля, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, массовая доля, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, массовая доля, %	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95), ±Δ, массовая доля, %
от 0,0010 до 0,0020 вкл.	0,12 С	0,30 С	0,59 С
св. 0,0020 до 0,0050 вкл.	0,11 С	0,27 С	0,53 С
св.0,0050 до 0,010 вкл.	0,10 С	0,24 С	0,47 С
св.0,010 до 0,020 вкл.	0,08 С	0,21 С	0,41 С
св. 0,020 до 0,050 вкл.	0,07 С	0,18 С	0,35 С
св.0,050 до 0,10 вкл.	0,06 С	0,16 С	0,31 С
св.0,10 до 0,20 вкл.	0,05 С	0,12 С	0,24 С
св.0,20 до 0,50 вкл.	0,04 С	0,09 С	0,18 С
св.0,50 до 1,0 вкл.	0,03 С	0,07 С	0,14 С
св.1,0 до 2,0 вкл.	0,02 С	0,05 С	0,10 С

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений оксида циркония, массовая доля, %	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, массовая доля %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R, массовая доля %
от 0,0010 до 0,0020 вкл.	0,33 С	0,83 С
св. 0,0020 до 0,0050 вкл.	0,30 С	0,75 С
св.0,0050 до 0,010 вкл.	0,27 С	0,66 С
св.0,010 до 0,020 вкл.	0,23 С	0,58 С
св. 0,020 до 0,050 вкл.	0,20 С	0,50 С
св.0,050 до 0,10 вкл.	0,18 С	0,44 С
св.0,10 до 0,20 вкл.	0,13 С	0,33 С
св.0,20 до 0,50 вкл.	0,10 С	0,25 С
св.0,50 до 1,0 вкл.	0,08 С	0,19 С
св.1,0 до 2,0 вкл.	0,06 С	0,14 С

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль правильности результатов анализа;

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности);

- контроль исполнителем процедуры выполнения анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры) в соответствии с ОСТ 41-08-214-04.

Контроль стабильности и правильности результатов анализа выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04, ОСТ 41-08-265-04.

Главный метролог ФГУП «ВИМС» **И.И. Лебедева**

Ученый секретарь
НСАМ АА Белоусова

ИЗМЕНЕНИЕ № 1

НСАМ № 176-Х «Спектрофотометрическое определение циркония в горных породах и рудах по реакции с арсеназо III»

Дата введения 10.03.2014

Пункт 3.1. ГОСТ 24104 заменить на ГОСТ Р 53228.

Пункт 3.1. изложить в следующей редакции строку:

«- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50, 100, 250, 500) 2 кл. точности, ГОСТ 1770.»

Пункт 3.2. опечатка ГОСТ 14419-83, заменить на ГОСТ 14919-83.

Пункт 3.4. ГОСТ 5817, заменить на ТУ 64-5-95.

Раздел 5. ГОСТ 12.1.019 заменить на ГОСТ Р 12.1.019.

Раздел 5. ОСП-72/87 заменить на СП 2.6.1.2612-10.

Раздел. 7 изложить в новой редакции

«При подготовке к выполнению анализа и при его проведении необходимо соблюдать следующие условия:

температура окружающего воздуха, °С	20±5;
относительная влажность воздуха, %	30 – 80;
напряжение в сети, В	220 ± 22;
частота переменного тока, Гц	50 ± 1.»

Пункт 8.1. изложить в новой редакции:

«Отбор проб горных пород, руд и минералов осуществляется по действующим у заказчика нормативным документам.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85»

Таблицы 1, 3 дополнить примечанием:

«Примечание: Диапазон измерений циркония в пересчете на оксид от 0,0014 до 1,35 массовых долей, %»

Главный метролог ФГУП «ВИМС» М.И. Лебедева

Ученый секретарь НСАМ А.А. Белоусова