

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



Научный совет по аналитическим  
методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 112-Х

# ЦИРКОНИЙ

МОСКВА  
1972

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлением и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

б) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 3. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы  
Инструкция № 112-Х

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ В ЦИРКОНИЕВЫХ  
МИНЕРАЛАХ И КОНЦЕНТРАТАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья  
(ВИМС)  
Москва , 1972

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964г. инструкция № II2-X рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 18 от 22 октября 1970г.)

Председатель НСАМ -

В.Г. Сочеванов

Председатель секции химических методов НСАМ -

К.С. Пахомова

Ученый секретарь -

Р.С. Фридман

Инструкция № 112-Х рассмотрена в соответстве с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1961 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 18 от 22 октября 1970 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 октября 1971 г.

## КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ В ЦИРКОНИЕВЫХ МИНЕРАЛАХ И КОНЦЕНТРАТАХ<sup>х)</sup>

### Сущность метода

Метод основан на способности циркония образовывать несъемное прочное комплексное соединение с комплексоном Ш в сильно-кислых растворах<sup>2,4,5</sup>. Цирконий титруют в нагретом до кипения Iн. растворе соляной кислоты 0,05 М раствором комплексона Ш с индикатором ксиленоловым оранжевым. Титр раствора комплексона Ш устанавливают эмпирически по раствору с известным содержанием циркония.

В природных соединениях циркония ему сопутствует гафний, близкий по своим свойствам к цирконию. Обычно содержание гафния по отношению к цирконию не превышает 1-2%. Так как разделение этих элементов представляет сложную аналитическую задачу, их определяют совместно и полученные результаты, представляющие сумму  $ZrO_2$  и  $HfO_2$ , принимают за содержание  $ZrO_2$ <sup>хх)</sup>.

Определению циркония мешает вольфрам, соединения которого гидролизуются в кислой среде с выделением вольфрамовой

х) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1970 г.

хх) Если требуется определить именно  $ZrO_2$ , то спектральным методом определяют  $HfO_2$  и вводят нейтрализатор.

кислоты: образующаяся при этом муть затрудняет титрование циркония.

В присутствии соединений ниобия и тантала конец титрования растянут, по-видимому, вследствие образования полимерных соединений этих элементов с цирконием<sup>1</sup>.

Ионы железа III мешают определению циркония собственной окраской.

При титровании в растворе должны отсутствовать фториды, оксалаты и асбаты, образующие с цирконием малодиссоциированные соединения.

Мешают также большие количества сульфатов, с которыми ионы циркония дают комплексы средней прочности<sup>4,5</sup>.

Глобу разлагают сплавлением со смесью соды и буры. При выщелачивании сплава водой вольфрам (в отсутствие тантала и ниобия) переходит в водную вытяжку и отделяется от циркония: таким образом устраняется его мешающее действие.

Если в пробе присутствуют тантал или ниобий, то они также частично переходят в водную вытяжку. Мешающее влияние тантала и ниобия не проявляется при содержании в титруемом растворе до 2 мг пятиокиси тантала или до 5 мг пятиокиси ниобия. При совместном же их присутствии допустимо только содержание до 0,1 мг пятиокиси тантала и до 1 мг пятиокиси ниобия. При таком их содержании не мешает одновременное присутствие трехокиси вольфрама при ее содержании до 10 мг в титруемом растворе.

Влияние железа III устраняется восстановлением его до двухвалентного состояния двуххлористым оловом<sup>2,5</sup>, присутствие которого в растворе не мешает титрованию циркония с кисленогловым оранжевым.

При сплавлении нафески с содой и бурой и последующем выщелачивании сплава водой мешающие определению фторид-, фосфат- и сульфатионы отделяются от циркония.

Титрованию циркония не мешает присутствие в титруемом растворе тория, редкоземельных элементов, алюминия, урана, рисмута, молибдена и ванадия при их содержании по 30–40 мг каждого, а также 90–100 мг титана (в пересчете на окиси).<sup>6</sup>

х) Влияние больших количеств этих элементов не проверялось.

Метод применим для определения циркония в минералах и концентратах при содержании двуокиси циркония от 3% и выше.

Метод обладает повышенной точностью: расхождения между повторными определениями в 2-3 раза меньше указанных в таблице допустимых расхождений (см. табл. I).

Таблица I

Допустимые расхождения<sup>3</sup>

Содержание двуокиси циркония! %	Допустимые расхождения отн. %
2-4,99	7,9
5-9,99	7,0
10-19,99	5,7
20-29,99	3,4

## Реактивы и материалы

1. Кислота соляная, разбавленная 1:11 (1н. раствор).
2. Натрий хлористый, 2%-ный раствор.
3. Олово двуххлористое, 15%-ный раствор в соляной кислоте, разбавленной 1:5.
4. Смесь безводного углекислого натрия и прокаленной буры в отношении 3:2.
5. Стандартный раствор циркония. Навеску 13-14 г хлорокиси циркония ч.д.а. ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) растворяют в соляной кислоте, разбавленной 1:5. Раствор переносят в мерную колбу на 1 л и доливают этой же кислотой до метки. 1 мл раствора содержит  $\sim 5$  мг двуокиси циркония.

Точное содержание двуокиси циркония в полученном растворе устанавливают весовым путем. В стакан емкостью 200-300 мл помещают 20 мл раствора, доливают водой до 100 мл, добавляют 2 г хлористого аммония, нагревают до 50-60°С и осаждают цирконий избытком аммиака. Дают осадку скоагулироваться и фильтруют. Осадок промывают 2%-ным раствором азотнокислого аммония, переносят во взвешенный тигель, озолят и прокаливают до постоянного веса. Содержание двуокиси циркония в 1 мл раствора находят делением веса осадка на 20.

6. Комплексон III, х.ч., 0,05 М раствор. Навеску 18,6 г комплексона растворяют при слабом нагревании в 300-400 мл воды, раствор фильтруют и доливают водой до 1л. Для установки титра раствора комплексона III в коническую колбу емкостью 250-300 мл помещают 5 мл стандартного раствора циркония и доливают до 100 мл 1н. раствором соляной кислоты. Раствор нагревают до кипения, добавляют 8 капель 0,1%-ного раствора кисленолового оранжевого и титруют раствором комплексона III до перехода малиновой окраски в желтую (перед концом титрования необходимо снова нагреть раствор до кипения или титровать на плитке). Чтобы уменьшить ошибку титрования, на бюретку надевают капиллярный кончик, который позволяет получить каплю объемом 0,01-0,02 мл.

Титр раствора комплексона III рассчитывают по формуле:

$$T = \frac{A \cdot 5}{B},$$

где: A- содержание двуокиси циркония в 1 мл стандартного раствора, г;

5- объем стандартного раствора циркония, взятого для титрования, мл;

B- объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование, мл.

7. Индикатор кисленоловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

#### Ход анализа

Навеску материала 0,1 г сплавляют в платиновой чашке с 3 г смеси соды и буры при 900-1000°С. Сплав распределяют тонким слоем по стенкам чашки и выщелачивают водой при нагревании в стакан емкостью 100 мл. Раствор с осадком нагревают и оставляют до коагуляции осадка, затем фильтруют и осадок на фильтре промывают три-четыре раза 2%-ным раствором хлористого натрия.

Осадок смыают с фильтра обратно в стакан горячей 1н. соляной кислотой и три-четыре раза промывают фильтр этой же кислотой, наполняя его доверху.

Содержимое стакана нагревают до растворения осадка и далее, в зависимости от предполагаемого содержания циркония, поступают следующим образом:

а) при предполагаемом содержании двуокиси циркония < 50% раствор из стакана переносят в коническую колбу емкостью 250-300 мл и разбавляют I н. соляной кислотой до 100-150 мл. Раствор нагревают до кипения и восстанавливают железо III раствором двуххлористого олова, приливая его по каплям до обесцвечивания раствора. Добавляют 8-10 капель 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого и титруют нагретый до кипения раствор до перехода окраски от малиновой к желтой (можно титровать, пользуясь магнитной мешалкой с подогреванием). На бюретку надевают капиллярный кончик.

б) при предполагаемом содержании двуокиси циркония > 50% раствор из стакана после охлаждения переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки I н. соляной кислотой. Аликовотную часть раствора 50 мл помещают в коническую колбу емкостью 250-300 мл. Далее продолжают как указано выше (а).

Содержание двуокиси циркония в ‰ (сумма  $ZrO_2$  и  $HfO_2$ ) вычисляют по формуле:

$$ZrO_2 = \frac{T \cdot A}{H} \cdot 100,$$

где Т- титр раствора комплексона III, выраженный в граммах двуокиси циркония;

А- объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование, мл;

Н- навеска, г.

Если цирконий определялся из аликовотной части раствора (I/2), результат удваивают.

### Литература

1. Гибало И.М., Алимарин И.П. Современные методы химического и спектрального анализа материалов. Металлургиздат, 1967г.

2. Горюшина В.Г., Романова Е.В. Эриохром черный Т и карминовая кислота как индикатор при комплексометрическом определении циркония. Зав. лаб. 23, 7, 781, 1957.

3. Инструкция по внутривнебораторному контролю точности

(воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства геологии СССР, М., 1968 г.

4. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Суричан Г.А. Комплексное симметрическое титрование циркония и гафния. Зав. лаб. 23, 6, 660, 1957.

5. Журтова Е.В., Горюгина В.Г. Методы химического анализа минерального сырья. Вып. 8, стр. 264. "Недра", 1965г.

Сдано в печать 16.УШ.71г. Подписано к печати 26.XI.71г.  
Л-32301 Заказ № 76 Тираж 1000

Ротапринт ОЭП ВИМСа

**КЛАССИФИКАЦИЯ**  
**лабораторных методов анализа минерального сырья по**  
**их назначению и достигаемой точности**

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IV.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
V.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к klarковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
VI.	Анализ рядовых геохимических проб	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
VII.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение поисутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	