

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



Научный совет по аналитическим  
методам

Химические методы

Инструкция № 101-Х

## КРЕМНИЙ

МОСКВА  
1970

Выписка из приказа ГИК 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;

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

Приложение № 3, § 8. 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 № 101-Х

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСЬ  
КРЕМНИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья  
(ВИМС)  
Москва , 1970

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229  
от 18 мая 1964 г инструкция № 101-Х рассмотрена и реко-  
мендована научны. Советом по аналитическим методам к при-  
менению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 17 от 8 апреля 1970 г.).

Председатель ИКАМ.

Г. Г. Сошников

Председатель секции  
химических методов НСАМ

Л. С. Пахомова

Ученый секретарь

Д. А. Фридман

Инструкция № 101-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 17 от 3 апреля 1970 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 мая 1970 г.

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ<sup>x)</sup>

### Сущность метода

Фотометрическое определение двуокиси кремния основано на измерении оптической плотности раствора кремнемолибденовой сини. Кремнемолибденовая синь получается при восстановлении гетерополисоединения – желтого кремнемолибденового комплекса  $H_4 [Si(Mo_3 O_{10})_4]^2$ , которое образуется в результате взаимодействия кремневой кислоты с молибдатом аммония в слабокислом растворе.

Синий комплекс отличается от желтого меньшей зависимостью оптической плотности от температуры<sup>4</sup> и значительно большей устойчивостью во времени. Определение кремневой кислоты по синему комплексу селективнее и чувствительнее, чем по желтому<sup>9</sup>.

Желтый кремнемолибденовый комплекс образуется в слабосолянокислой среде при рН ~ 1,5 (~ 0,05 н. раствор). В качестве восстановителя используют метолсульфитный реагент<sup>13,14</sup>. Восстановленное соединение устойчиво не менее 15–20 часов.

<sup>x)</sup> Внесена в НСАМ Центральной лабораторией Северо-Западного ГУ, 1968 г.

Максимум светопоглощения раствора синего комплекса находится при 815 нм. Оптическая плотность растворов синего комплекса при 815 нм, а также при 640 нм подчиняется закону Бугера-Беера в относительно широких пределах содержания двуокиси кремния<sup>1,4,7,9,10</sup>. Например, в рекомендуемых условиях анализа – при содержании от 0,0 до 2,0 мг двуокиси кремния в 100 мл раствора.

Для получения истинного раствора кремнекислоты, в котором она способна образовывать комплексное соединение, анализируемый материал сплавляют со смесью соды и буры, растворяют полученный силикат натрия в воде и добавляют такое количество соляной кислоты, чтобы после нейтрализации концентрация ее была ~0,5 н. Такой раствор устойчив в течение длительного времени<sup>5</sup>. Содержание двуокиси кремния в растворе не должно превышать 0,2 мг в 1 мл.

Определению кремнекислоты мешают фосфор, мышьяк У и германий<sup>11</sup>, образующие с молибдатом аммония близкие по цвету гетерополисоединения. Мешающее влияние фосфора и мышьяка устраняют разрушением их молибденовых комплексов винной кислотой<sup>12</sup>. Германий редко содержится в минеральном сырье в количествах, ограничивающих применимость метода определения кремнекислоты.

Определению кремнекислоты мешают большие количества фтора, так как он растворяет стекло химической посуды, и появление в растворе некоторого количества кремнекислоты занижает результаты. В условиях анализа фтор связывается во фтороборный комплекс и при содержании его в пробе до 4 % определению кремнекислоты не мешает.

Определению кремнекислоты мешают также элементы, гидролизующиеся в кислой среде: ниобий, tantal, вольфрам, титан, сурьма. Если содержание этих элементов не превышает 3 – 5 %, их мешающее действие устраняют прибавлением винной кислоты, которая в условиях анализа образует с ними растворимые бесцветные комплексные соединения.

Барий не мешает определению кремнекислоты при содержании его до 20 %.

Реакции кремнекислоты с молибдатом аммония не мешают

обычно встречающиеся в силикатных материалах кальций, магний, алюминий, железо, марганец и др., а также цветные металлы (никель, кобальт, свинец, висмут, олово, медь, хром, цинк) и редкие элементы (цирконий, ванадий, редкоземельные элементы). Однако в присутствии в пробах соединений серебра, ртути, свинца, олова, меди, висмута, цинка, кадмия, мышьяка невозможно сплавление и прокаливание в платиновой посуде, так как в присутствии восстановителей эти металлы образуют с платиной легкоплавкие силавы. Сера может образовать сернистую платину, а фосфор — фосфид платины<sup>8</sup>. Поэтому применимость метода ограничена породами и рудами, не содержащими заметных количеств указанных элементов.

Оптическую плотность растворов восстановленного кремнемолибденового комплекса измеряют на абсорбциометре ФАС-1, ФАС-2 (Анализ-1) или ФАС-М<sup>xx</sup>) при  $\lambda = 640 \text{ нм}^{xx}$ .

При содержании от 0,1 до 35 - 40 % двуокись кремния определяют методом непосредственной фотометрии (обычный метод)<sup>3</sup>, применяя в качестве раствора сравнения раствор глухого опыта, проведенного через все стадии анализа. Калибровочный график строят по пяти-шести стандартным образцам, содержащим до 40 % двуокиси кремния.

При содержании от 35 % и выше (до 100 %) двуокись кремния определяют методом полной дифференциальной (сравнительной) фотометрии<sup>3</sup>. Сущность дифференциальной фотометрии заключается в том, что оптическую плотность измеряют по отношению к раствору сравнения, оптическая плотность которого может быть как больше, так и меньше измеряемой. Это позволяет расширить диапазон определяемых содержаний. Для определения содержания кремниекислоты строят двусторонние графики. Если оптическая плотность исследуемого раствора

- 
- х) По наблюдениям М.А. Воронковой (ВИМС, 1969г.) измерять оптическую плотность предпочтительнее на спектрофотометре СФ-4, СФ-4А и др.
- хх) При определении больших количеств кремниекислоты измерение оптической плотности при  $\lambda = 810 \text{ нм}$ , т.е. при большей чувствительности, не целесообразно.

меньше оптической плотности раствора сравнения, то результатам измерения присваивают отрицательный знак<sup>2</sup>.

Для приготовления растворов сравнения используют один-три стандартных образца, содержащих приблизительно 20; 40; 60 % и более двуокиси кремния.

При построении калибровочных графиков и при анализе испытуемых растворов следует отбирать одинаковые объемы, пользуясь для этого одной и той же пипеткой.

Метод рекомендуется для определения двуокиси кремния при содержании ее от 0,1 % до максимально возможного в силикатах, карбонатах, рудах и минералах, содержащих не более

4 % фтора, 20 % бария, 3 - 5 % гидролизующихся элементов и не содержащих элементов, не допускающих сплавления пробы с содой и борной в платиновых тиглях.

### Допустимые расхождения<sup>6</sup>

Содержание двуокиси кремния, %	Допустимые расхождения, отн. %
60 - 69,99	1,9
50 - 59,99	2,3
40 - 49,99	2,8
30 - 39,99	3,6
20 - 29,99	5,4
10 - 19,99	8,5
5 - 9,99	14
2 - 4,99	19
1 - 1,99	26
0,5 - 0,99	34
0,2 - 0,499	47
0,1 - 0,199	68

### Реактивы и материалы

1. Кислота соляная, разбавленная 1:3.

2. Кислота винная, 10%-ный раствор.

3. Аммоний молибденовокислый, 5%-ный раствор. 50 г молибденовокислого аммония растворяют при нагревании в

в 300–400 мл воды. По охлаждении раствор фильтруют и доливают водой до литра.

Для длительного хранения раствора следует пользоваться полиэтиленовой посудой.

4. Раствор для восстановления. 13 г натрия сернисто-кислого ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ч.д.а., 20 г метола ( $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ) бесцветного растворяют в литре воды. Раствор может храниться не более 8 – 10 дней.

5. Смесь для сплавления – бура и сода в отношении 1:2. Обезвоженную при 300–400° буру тщательно растирают с содой в агатовой или яшмовой ступке. Можно пользоваться фарфоровой ступкой, но тогда следует увеличить число глухих опытов для уточнения поправки на содержание двуокиси кремния в смеси. Смесь хранят в банке с притертой крышкой.

6. Стандартные растворы кремнекислоты для построения калибровочных графиков, содержащие от 0 до 0,2 мг/мл двуокиси кремния. Готовят, как указано в ходе анализа, серию растворов из стандартных образцов силикатов, руд, шлаков и других материалов, содержащих от 1 до 95 % двуокиси кремния с интервалами через 10 – 20 % и не содержащих мешающих элементов. Приготовленные растворы могут храниться 6 месяцев и более.

Для приготовления растворов можно использовать стандартные образцы 3в; 25-б; 55-а; 56; 60; II2; I94; 267; 278 и другие. Образец 56 можно использовать для приготовления нескольких стандартных растворов (навески 0,0700; 0,0800; 0,0900 и 0,1000г.).

## *7. Входящие в общий ход анализа (исследование)*

### *Ход анализа*

#### A. Определение двуокиси кремния при содержании ее более 5 – 7 %

Навеску 0,1000 г исследуемого материала помещают в платиновый тигель, смешивают с 3 г смеси для сплавления платиновой или стеклянной палочкой; приставшие к палочке частицы счищают кисточкой. Покрывают тигель крышкой, помещают в нагретую до 950 – 1000°С муфельную печь и сплавляют содержи-

мое тигля в течение 15 - 20 минут. По охлаждении помещают тигель и крышку в полиэтиленовый стакан емкостью 250 - 300 мл<sup>x)</sup> и наливают столько горячей воды, чтобы полностью покрыть тигель, но не менее 100 мл. Сплав выщелачивают, перемешивая содержимое стакана полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. После разрушения сплава в раствор с остатком вливают при непрерывном перемешивании сразу 100 мл соляной кислоты 1:3 и продолжают энергично перемешивать до полного растворения осадка<sup>xx).</sup> Раствор количественно переносят водой в мерную колбу на 500 мл, перемешивают, по охлаждении доливают до метки водой и снова перемешивают<sup>xxx).</sup>

Аликвотную часть полученного раствора 10 мл отбирают пипеткой и помещают в мерную колбу на 100 мл. Добавляют 50 - 60 мл дистиллированной воды и 5 мл раствора молибдата аммония, перемешивают и оставляют на 8 - 10 минут для развития желтой окраски кремнемолибденовой гетерополикислоты<sup>xxxx).</sup> Добавляют 5 мл раствора винной кислоты, перемешивают и через 1 - 2 минуты (не более) добавляют 20 мл раствора для восстановления, доливают водой до метки, перемешивают и оставляют на 20 минут (или более) для полного перехода желтого комплекса в синий. После добавления каждого реагента раствор перемешивают. Синяя окраска восстановленного комплекса устойчива в течение 15 - 20 часов.

Оптическую плотность раствора измеряют на приборе ФАС-1, ФАС-2 (Анализ-1) или ФАС-М с красным светофильтром

- <sup>x)</sup> При отсутствии полиэтиленовой посуды можно использовать стаканы из жаростойкого стекла с неповрежденной поверхностью. В стеклянных стаканах следует выщелачивать не более 30 - 40 минут.
- <sup>xx)</sup> Если осадок растворяется плохо, можно нагреть раствор (в стеклянном стакане), но не доводить до кипения.
- <sup>xxx)</sup> При массовой работе кислоту не рекомендуется прибавлять одновременно во все растворы, а поочередно, по мере перемешивания и переведения предыдущей пробы в мерную колбу.
- <sup>xxxx)</sup>  $\text{S}$ -форма желтого кремнемолибденового комплекса устойчива не более 5 - 15 минут и затем переходит постепенно в  $\Delta$ -форму, поэтому не следует одновременно прибавлять реагенты более чем к пяти растворам.

( $\lambda = 640$  нм) в кювете с толщиной слоя 5 мм.

При содержании двуокиси кремния не более 40 % оптическую плотность раствора измеряют по методу непосредственного фотометрирования, применяя в качестве раствора сравнения раствор глухого опыта, проведенного через все стадии анализа.

При содержании двуокиси кремния от 35 % до 100 % оптическую плотность раствора измеряют по методу дифференциального фотометрирования, используя в качестве растворов сравнения растворы, приготовленные из стандартных образцов 3-, 267, 55-а и др. Образцы сплавляют одновременно с анализируемой пробой и затем проходят через все стадии анализа.

При серийной работе растворы, подготовленные для фотометрирования, делят на группы, близкие по интенсивности окраски к раствору глухого опыта или к раствору того или иного стандартного образца. Оптическую плотность растворов измеряют не менее двух раз; разница между отсчетами не должна превышать 0,002 - 0,003. При этом следует пользоваться постоянными кюветами, из которых одна предназначена для испытуемого раствора, а другая для раствора сравнения. Кюветы должны быть помечены.

#### Построение калибровочного графика для непосредственного фотометрирования (обычный метод) при определении до 40 % двуокиси кремния

Готовят серию стандартных растворов, содержащих от 0,0 до 0,1 гр двуокиси кремния в 1 мл раствора. Навески по 0,1000 г стандартных образцов, содержащих от 2-3 % до 40 % двуокиси кремния (образцы 60-а, 3-в, 216, 194, 267 и др.), сплавляют со смесью для сплавления, приготавливают солянокислые растворы и переносят в мерные колбы на 250 мл (см. ход анализа). Параллельно ведут глухой опыт на реактивах.

По 10 мл полученных растворов отбирают пипеткой и помещают в мерные колбы на 100 мл; далее поступают как в ходе анализа.

Оптическую плотность растворов стандартных образцов измеряют по отношению к раствору сравнения, приготовленному на растворе глухого ольта (куветы следует мешать).

По полученным данным строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание в образце двуокиси кремния (%), по оси ординат – величину оптической плотности (рис. I, график I).

**Построение калибровочного графика для полной дифференциальной (сравнительной) фотометрии при определении более 35% двуокиси кремния**

Оптическую плотность растворов, содержащих от 0,7 до 2,0 мг двуокиси кремния в 100 мл, измеряют относительно растворов сравнения с определенным содержанием двуокиси кремния. Для приготовления растворов сравнения можно использовать стандартные образцы 3-в, 267, 55-а с содержанием 19,1%; 36,9; 58,57 % двуокиси кремния или другие.

Графики для полной дифференциальной фотометрии при положительном значении оптической плотности должны иметь тот же угол наклона к оси абсцисс, что и график для непосредственной фотометрии. Поэтому, отложив по оси абсцисс содержание двуокиси кремния (%) в стандартных образцах, из которых были приготовлены растворы сравнения, проводят линии, параллельные линии для непосредственной фотометрии. Угол наклона и правильность построения калибровочных графиков проверяют на стандартных образцах, содержащих от 5 до 100 % двуокиси кремния (3-в, 25-б, 56-а, 55-а, II2, 2I6, 278, 267 и др.). Навески по 0,1000 г стандартных образцов сплавляют со смесью для сплавления, приготовляют соляно-кислые растворы и переносят их в мерные колбы на 500 мл (см. ход анализа). Таким образом готовят серию стандартных растворов, содержащих до 0,2 мг двуокиси кремния в 1 мл, и 1 – 3 раствора, содержащих 0,04; 0,08; 0,12 мг двуокиси кремния в 1 мл. Отбирают пипеткой по 10 мл каждого раствора

ра, помещают в мерные колбы на 100 мл, проводят реакцию с молибдатом аммония и приготовляют растворы восстановленного кремнемолибденового комплекса, как описано в ходе анализа.

При измерении оптической плотности подготовленных для проверки калибровочного графика растворов с различным содержанием двуокиси кремния ( $C$ ) относительно раствора сравнения с постоянным содержанием двуокиси кремния ( $C_0$ ) возможны два случая: I - содержание двуокиси кремния в измеряемом растворе больше содержания ее в растворе сравнения ( $C > C_0$ ) и 2 - содержание двуокиси кремния в измеряемом растворе меньше содержания ее в растворе сравнения ( $C < C_0$ ).

В первом случае ( $C > C_0$ ) измерительный прибор устанавливают на 100%-ное пропускание при прохождении излучения через раствор сравнения ( $C_0$ ), и величина оптической плотности имеет положительный знак; во втором случае прибор устанавливают на 100%-ное пропускание при прохождении излучения через измеряемый раствор ( $C$ ), и величина оптической плотности имеет отрицательное значение. Если размеры кювет не совсем одинаковы, то при переходе от измерения оптической плотности растворов, в которых  $C > C_0$ , к измерению оптической плотности растворов, в которых  $C < C_0$ , угол наклона калибровочного графика ниже оси абсцисс может не сколько измениться ( $\angle \alpha \neq \angle \beta$ , рис. I, график 2).

#### Б. Определение двуокиси кремния при содержании ее менее 5-7 % (известняки, доломиты и другие материалы)

При анализе указанных материалов следует брать навеску 0,2500 г и измерять оптическую плотность раствора в кювете с толщиной слоя 10 мм. В остальном анализ выполняют в тех же условиях, что и анализ материалов, содержащих более 5 - 7 % двуокиси кремния.

Калибровочный график строят по растворам, подготовленным из стандартных образцов 59, 60, 190, 194, 216 и др., измеряя оптическую плотность их по отношению к раствору глухого опыта. Готовить растворы стандартных образцов и

измерять их оптическую плотность для построения графиков необходимо в тех же условиях, в каких выполняется анализ исследуемых образцов.

### В. Расчет содержания двуокиси кремния.

Так как по ходу анализа построение калибровочных графиков и анализ образцов выполняют в одинаковых условиях, с одинаковыми навесками и объемами, то содержание двуокиси кремния находят напосредственно по калибровочному графику.

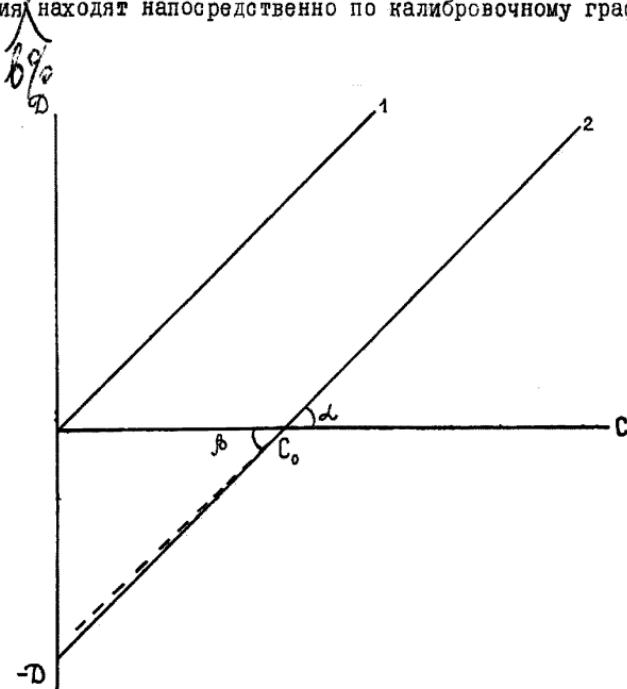


Рис. I. Калибровочный график для определения двуокиси кремния по методу непосредственной (1) и полной дифференциальной (2) фотометрии.

## Литература

1. Бабко А.К., Евтушенко М.М. К вопросу о колориметрическом определении фосфора и кремния в виде восстановленных гетерополимолибдатов. Зав. лабор. 23, 4, 428 (1957).
2. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ, Из-во "Химия", М., 1968, стр. 237.
3. Барковский В.Ф., Ганопольский В.И. Дифференциальный спектрофотометрический анализ. Из-во "Химия", М., 1969, стр. II.
4. Богданова И.В., Нещадимова Н.М., Массильон Т.К. Фотометрические и другие экспрессные методы анализа цементных материалов для контроля производства. ЦНИИС АС и А СССР, М., 1961.
5. Егорова Е.Н. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. Из-во АН СССР, 1959.
6. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях министерства геологии СССР, 1968.
7. Поттер Г.В. Кремний. Глава II в кн. "Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов". ИЛ, 1968.
8. Правила пользования лабораторной посудой и изделиями из драгоценных металлов. Госгеолтехиздат, 1956, стр. 10.
9. Тихонов В.Н., Чернышева А.Н. Дифференциальное спектрофотометрическое определение кремния в материалах титанового производства. Ж. анал. химии 20, 4, 487 (1965).
10. Фогельсон Е.И., Казачкова Ф.С. Фотоколориметрическое определение кремния в высокопрочном и среднепрочном ферросилиции. Зав. лабор. 28, I, 24 (1957).
11. Kratochvil V. Problémy fotometrického stanovení křemiku. Chemické listy 59, N 6, 672 (1965).
12. Morrison I.R., Wilson A.L. The absorptiometric determination of silicon in water. Analyst 88, N 4074, 446 (1963).

13. Millin J.B., Riley J.P. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural waters. *Anal.Chim.Acta*, 12, N 2, 162 (1955).
14. Riley J.P., Williams H.P. The microanalysis of silicate and carbonate minerals. *Mikro-Chimica Acta*, N 6,804 (1959).

---

Сдано в печ. 23/IV-70 г. Подп. к печ. 20/VIII-70 г.  
Л-100II8 Заказ 26. Уч. изд. л. 0,6. Тираж 1000

---

Ротапринт ОЭП ВИМСа

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

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрь лабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Шолный 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 контролльных анализах.	Ошибка анализа должны укладываться в допуски I	
IV.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибка 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 кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низсодержаний, для которых отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
VI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических исследованиях	Ошибка определения химических и других должна укладываться в удвоенный допуск, вышенной чувствительности и высокой производительностью.	2
VII.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентацией на тиоровочными указаниями	При определении содержания элемента допускается отклонения на 0,5-1% порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения нормируется	