

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



Научный совет по аналитическим  
методам

Химические методы

Инструкция № 101-X

КРЕМНИЙ

МОСКВА  
1970

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

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Гостеолкома 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 ДВУОКИСИ  
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 № IOI-X рассмотрена и рекомендована научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 17 от 8 апреля 1970 г).

Председатель ИОАМ.

И. Г. Сочеванов

Председатель секции  
химических методов ИСАМ

А. С. Пахомова

Ученый секретарь

Р. С. Фридман

Инструкция № IOI-X рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № I7 от 3 апреля 1970г.) и утверждена ВИНСом с введением в действие с 1 мая 1970 г.

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

### Сущность метода

Фотометрическое определение двуокиси кремния основано на измерении оптической плотности раствора кремнемолибденовой сини. Кремнемолибденовая синь получается при восстановлении гетерополисиоединения – 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 pH ~ 1,5 ( ~ 0,05н. раствор). В качестве восстановителя используют метолсульфитный реагент<sup>13,14</sup>. Восстановленное соединение устойчиво не менее 15-20 часов.

<sup>х)</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-Бееера 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  $\sim 0,5$  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 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 завышает результаты. В условиях анализа фтор связывается во фторборный комплекс и при содержании его в пробе до 4 % определению кремнекислоты не мешает.

Определению кремнекислоты мешают также элементы, гидролизующиеся в кислой среде: ниобий, тантал, 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 сплавы. Сера может образовывать 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>х</sup>) при  $\lambda$  640 нм<sup>хх</sup>).

При содержании от 0,1 до 35 — 40 % двуокись кремния определяют методом непосредственной фотометрии (обычный метод)<sup>8</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>8</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 кремнекислоты 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 кремневой кислоты измерение оптической плотности при  $\lambda$  810 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 бурой в платиновых тиглях.

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

Содержание двуокиси кремния, %	Допустимые расхождения, отн. %
60 - 69,99	1,9
50 - 59,99	2,8
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 молибденовоокислый, 5%-ный раствор. 50 г молибденовоокислого 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; 45-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. Вура дивити-сифованнае (искалинированнае)

Ход анализа

А. 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° 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>х)</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>хх)</sup>. Раствор количественно переносят водой в мерную колбу на 500 мл, перемешивают, по охлаждении доливают до метки водой и снова перемешивают<sup>ххх)</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 гетерополиокислоты<sup>хххх)</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 реактива 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

- 
- х) При отсутствии полиэтиленовой посуды можно использовать стаканы из жаростойкого стекла с неповрежденной поверхностью. В стеклянных стаканах следует выщелачивать не более 30 - 40 минут.
- хх) Если осадок растворяется плохо, можно нагреть раствор (в стеклянном стакане), но не доводить до кипения.
- ххх) При массовой работе кислоту не рекомендуется прибавлять одновременно во все растворы, а поочередно, по мере перемешивания и перевода предыдущей пробы в мерную колбу.
- хххх) 3 - форма желтого кремнемолибденового комплекса устойчива не более 5 - 15 минут и затем переходит постепенно в 2 - форму, поэтому не следует одновременно прибавлять реактивы 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-а, 267, 55-а и др. Образцы сплавляют одновременно с анализируемой пробой и затем проводят 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 мг 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 опыта (кюветы следует метить).

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 19,19; 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, 216, 278, 267 и др.). Навески по 0,1000 г стандартных образцов сплавляют со смесью для сплавления, готовят солянокислые 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 раство-

ра, помещают в мерные колбы на 100 мл, проводят реакцию с молибдатом аммония и приготавливают 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: 1 - 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 несколько измениться ( $\angle \alpha \neq \angle \beta$ , рис. 1, 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, приготовленным 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 непосредственно по калибровочному графику.

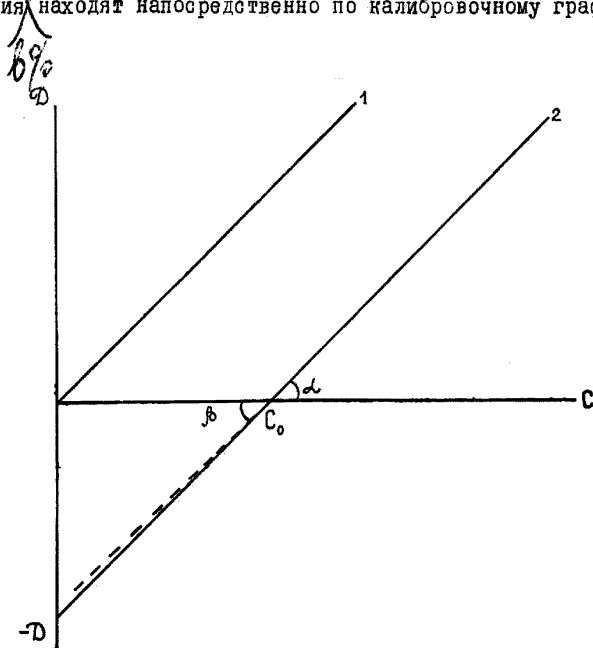


Рис. 1. Калибровочный график для определения двуокиси кремния по методу непосредственной (1) и полной дифференциальной (2) фотометрии.

# Литература

1. Бабко А.К., Евтушенко М.М. К вопросу о колориметрическом определении фосфора и кремния в виде восстановленных гетерополимолибдатов. Зав. лабор. 23,4, 423 (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., Нецадимова Н.М., Массильон Т.К. Фотометрические и другие экспрессные методы анализа цементных материалов для контроля производства. ЦИНИС 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., Кавачкова Ф.С. Фотоколориметрическое определение кремния в высокопроцентном и среднепроцентном ферросилиции. Зав. лабор. 23, I, 24 (1957).
11. Kratochvil V. Problémy fotometrického stanovení křemíku. Chemické listy 59, N 6, 672 (1965).
12. Morrison I.R., Wilson A.L. The absorptiometric determination of silicon in water. Analyst 88, N 1074, 446 (1963).

13. Mullin 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. 28/IV-70г. Подп. к печ. 20/VII-70 г.  
Л-100118 Заказ 26. Уч. изд. л. 0,6. Тираж 1000

---

Ротапринт ОЭП ВИМСа



**К Л А С С И Ф И К А Ц И Я**  
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 производств	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 "спутников" при близких к кларковым 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 геологических 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
UP.	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.	
UШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	