

Министерство образования Российской Федерации
Томский политехнический университет

УТВЕРЖДАЮ
Декан ХТФ
В.М. Погребенков
«_____» _____ 2007 г.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методические указания

к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по дисциплине «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» для студентов 4 курса ХТФ направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» и дисциплине «Физико-химические основы технологии керамики и огнеупоров» для студентов 5 курса ХТФ специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» очной формы обучения

ТОМСК 2007

УДК 666.3/7.001.24 (031)

Химический анализ силикатных материалов

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по дисциплине «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» для студентов 4 курса ХТФ направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» и дисциплине «Физико-химические основы технологии керамики и огнеупоров» для студентов 5 курса ХТФ специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» очной формы обучения

Составители:	д.т.н., доцент	Вакалова Т.В.
	к.т.н., доцент	Гурина В.Н.
	к.т.н., ассистент	Ревва И.Б.
	к.т.н., ассистент	Горбатенко В.В.

Рецензент:	д.т.н., профессор	Хабас Т.А.
------------	-------------------	------------

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры технологии силикатов, протокол № 74 от 30.08.2007г.

Зав. кафедрой ТС, д.т.н., профессор	Верещагин В.И.
--	----------------

Председатель методической комиссии ХТФ к.т.н., доцент	Ушева Н.В.
--	------------

Химический состав силикатных горных пород и материалов весьма разнообразен как по сочетанию оксидов, так и их относительному содержанию.

Силикатные материалы состоят из следующих основных компонентов: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , H_2O ; кроме того в небольших количествах почти всегда присутствуют TiO_2 , P_2O_5 , MnO . Сумма этих оксидов дает величину близкую к 100 %.

Химический анализ позволяет определить содержание оксидов, входящих в состав силикатных материалов /1/.

1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Различают систематический и дробный, сокращенный и полный виды химического анализа.

Систематический химический анализ выполняют из одной навески, т.е. определение составляющих оксидов проводят из одной навески путем последовательного отделения мешающих оксидов.

Дробный химический анализ выполняют из отдельной навески, т.е. определение каждого оксида проводят из отдельно взятой навески.

Сокращенный химический анализ выполняют по заданию заказчика: он, как правило, предполагает определение оксидов, обычно присутствующих в силикатных материалах, таких как SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO .

Полный химический анализ включает определение всех оксидов, входящих в состав исследуемого материала /2/.

2 ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ

- Подготовка пробы для химического анализа заключается в отборе средней пробы, тонком ее измельчении и тщательном перемешивании.

- Среднюю пробу для анализа 10 г получают методом 2-х – 3-х кратного квартования пробы материала по схеме: $(2 \div 1) \text{ кг} \rightarrow (200 \div 100) \text{ г} \rightarrow (20 \div 25) \text{ г} \rightarrow 10 \text{ г}$.

- Среднюю пробу 10 г подвергают тонкому измельчению до состояния пудры (при протирании порошка между пальцами не должно быть царапающих крупинок) или до полного прохождения через сито № 006, № 0063 (10000 отв/см²). Помол проводят вручную в агатовой, яшмовой или корундовой ступке (для исключения «намола SiO_2 » не рекомендуется использовать фарфоровые ступки).

- Взвешивание навески проводят только на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

- При анализе используют стандартные химические реактивы квалификации Х.Ч. и Ч.Д.А., титрованные растворы, дистиллированную воду, беззольные фильтры – «красная», «синяя», «белая» ленты.

- Химический анализ рекомендуется проводить одновременно на 3 - 6 параллельных пробах исследуемого материала.
- Результаты анализа подсчитывают с точностью до 0,01 %.
- Допустимые расхождения в данных параллельных определений регламентируются соответствующими ГОСТами /3/.

3 МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В данных методических указаниях предлагаются ускоренные методы химического анализа для большинства силикатных материалов, рассматриваются особенности выполнения химического анализа сырьевых материалов, промежуточных продуктов, готовой продукции в технологии вяжущих, керамики и огнеупоров, стекла и ситаллов.

3.1 Схема выполнения химического анализа

По отношению к химическому анализу все материалы силикатных технологий могут быть разделены на 3 группы:

- разлагаемой водой (например, растворимые стекла - $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$);
- разлагаемые кислотами (например, клинкер, цементы, нефелин);
- не разлагаемые кислотами (например, глины, сырьевые смеси и шламы для производства цемента, пески, силикатные стекла, керамические материалы).

Ниже приведена общая структурная схема выполнения химического анализа (рисунок 1).

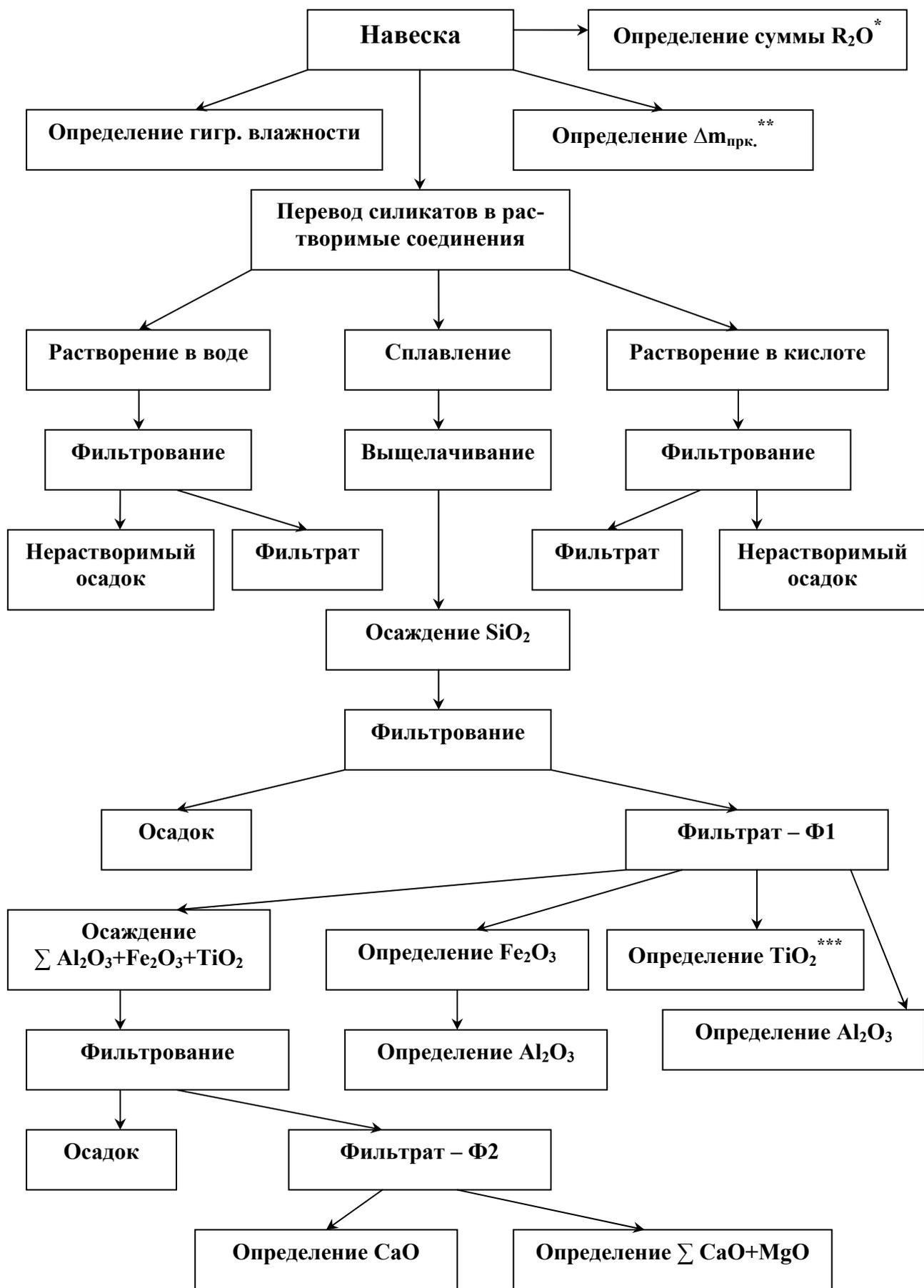
3.2 Ускоренный метод химического анализа силикатных материалов (не разлагаемых кислотой)

При выполнении химического анализа ускоренным методом можно рекомендовать следующий график работы:

1 день – подготовка пробы; определение потерь массы при прокаливании и содержания гигроскопической влаги; сплавление и выщелачивание пробы;

2 день – определение содержания оксида кремния, суммы полуторных оксидов, оксида железа;

3 день – определение содержания оксида алюминия, оксида кальция, оксида магния.



* и *** - определение суммы щелочных оксидов и TiO_2 выполняют по требованию заказчика; ** - потери массы при прокаливании.

Рисунок 1 – Общая структурная схема химического анализа

3.2.1 Отбор средней пробы (ГОСТ 6613-79)

Средней пробой называют небольшое количество материала, соответствующее по своему химическому составу, физическим и химическим свойствам всей партии материала.

Отбор средней пробы является ответственной операцией, т.к. неправильная характеристика данной партии материала может привести к браку в производстве. Сокращают среднюю пробу до необходимой величины путем квартования.

Процесс квартования состоит в том, что всю исходную пробу равномерно перемешивают и насыпают конусообразной кучкой, затем лопаткой или шпателем разравнивают пробу таким образом, чтобы получился усеченный конус, который сверху делят снова на четыре равные части. Две противоположные части откидывают, а две оставшиеся снова насыпают в виде конуса, разравнивают и опять квартуют, т.е. делят на четыре части и две противоположные снова откидывают. Эту операцию продолжают до тех пор, пока не доведут массу пробы до соответствующей величины 10 г.

Отобранную среднюю пробу тонко измельчают (см. раздел 2), тщательно перемешивают и сохраняют в бюксе с притертой крышкой или в специальном бумажном пакете до окончания работы.

3.2.1 Определение гигроскопической влаги

Гигроскопическая влажность указывается отдельно и не включается в сумму результатов анализа. Содержание всех остальных частей, составляющих сумму результатов анализа, пересчитывают на абсолютно сухое вещество по формуле:

$$M = \frac{M_0 \cdot (100 - W)}{100}, \text{ г} \quad (1)$$

где M_0 – масса воздушно-сухой навески исследуемого материала, г;

W – содержание гигроскопической влаги, %;

M – масса абсолютно сухой навески, г.

Проведение анализа:

1 - 2 г воздушно-сухой пробы отвешивают в бюкс, помещают в сушильный шкаф (крышку бюкса приоткрывают) и высушивают 1 - 3 часа до постоянной массы при температуре 105 - 110 °С. После охлаждения бюкса с навеской в эксикаторе производят взвешивание. Содержание гигроскопической влаги вычисляют по формуле:

$$W = \frac{100 \cdot (M_0 - M)}{M_0}, \% \quad (2)$$

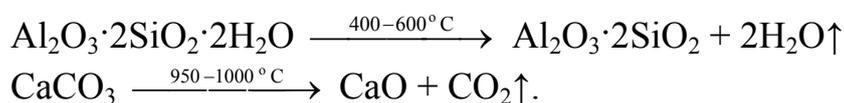
где M_0 – масса пробы до высушивания, г;
 M – масса пробы после высушивания, г.

3.2.2 Определение потерь массы при прокаливании

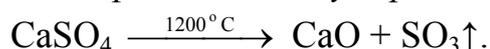
Потери массы при прокаливании ($\Delta m_{\text{прк.}}$) – это то количество вещества, которое теряет навеска при нагревании до температуры 1000 °С.

Во время прокаливании сырьевых материалов происходит разложение целого ряда веществ с выделением газообразной фазы: окисление органических веществ, окисление сульфидов в сульфаты, удаление гигроскопической и химически связанной воды, разложение сульфатов с выделением SO_3 и частичная сублимация, т.е. возгонка хлоридов.

При прокаливании прежде всего удаляется химически связанная вода, происходит *разложение гидросиликатов и карбонатов* по следующим уравнениям:



Затем разлагаются *сульфаты*:



Окисление *сульфидов в сульфаты* и *пирита в сульфат* также сопровождается частичным удалением SO_3 , т.е. потерей массы.

Окисление оксида железа (II) FeO в оксид железа (III) Fe_2O_3 сопровождается увеличением массы навески.

Проведение анализа:

Для определения потерь массы при прокаливании из воздушно-сухой пробы берут навеску в 0,5 - 1 г и помещают ее в платиновый или фарфоровый тигель. Тигель с навеской ставят в холодную муфельную или тигельную печь и прокаливают. Конечная температура прокаливании составляет 1000 °С с выдержкой в течение 40 мин. После охлаждения тигля с навеской в эксикаторе его взвешивают, ставят снова прокалывать на 20 - 30 мин. при температуре 1000 °С и взвешивают после охлаждения. Если масса прокаленной пробы совпадает с предыдущей, то эксперимент прекращают. Если наблюдается убыль в массе, то тигель с навеской снова прокаливают до постоянной массы.

Расчет производят по следующей формуле:

$$\Delta m_{\text{прк.}} = \frac{M_0 - M}{M} \cdot 100, \% \quad (3)$$

где M_0 – масса навески до прокаливании, г;
 M – масса навески после прокаливании, г.

Примечание:

- если известно, что в пробе присутствуют карбонаты (CaCO_3), навеску прокаливают при температуре не менее 950°C , при отсутствии карбонатов – при температуре не менее 900°C .
- время выдержки при прокаливании навески отсчитывают соответственно с момента достижения температуры 900°C или 950°C .

3.2.3 Перевод силикатов в растворимые соединения сплавлением

Для того чтобы перевести силикат, не разлагаемый кислотой, в растворимые в кислотах соединения, его необходимо обогатить при сплавлении сильным основанием.

В практике анализа силикатов для сплавления применяют соду (Na_2CO_3), поташ (K_2CO_3), или их смесь ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$), взятую в молекулярных соотношениях 1 : 1.

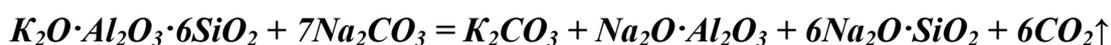
Избыток соды при выщелачивании сплава образует NaCl , излишнее количество которого препятствует осаждению SiO_2 .

Характер протекающих при сплавлении исходного материала процессов определяется видом анализируемого материала, но в любом случае образуется смесь щелочных силикатов и алюминатов.

Например, в случае *разложения глины*:



в случае *разложения полевых шпатов*



Проведение анализа:

Для сплавления навеску испытуемого материала в количестве 0,5 - 1,0 г отвешивают в платиновом тигле или на кальке. К навеске добавляют 4 - 6 г безводной соды (поташа или смеси соды с поташом). Часть соды высыплют на дно платинового тигля, добавляют навеску пробы, засыпают частью соды и перемешивают платиновой проволокой. После чего хорошо перемешанную смесь засыпают сверху оставшейся содой. Платиновый тигель вносят после этого в разогретую до температуры 500°C муфельную или тигельную печь и медленно нагревают до температуры $800 - 900^\circ\text{C}$ в течение 40 - 60 минут. Если в качестве плавня взять смесь соды с поташом, то нагрев можно вести до температуры $600 - 700^\circ\text{C}$. При нагревании нужно следить за тем, чтобы при выделении углекислого газа, выделяющегося за счет разложения соды или поташа, расплав не разбрызгивался. В противном случае необходимо снизить температуру в печи. Сплавление следует считать законченным через 10 минут после прекращения выделения

углекислого газа. Тигель с расплавом вынимают щипцами и, наклоняя его, равномерно распределяют расплав по стенкам тигля, а затем быстро опускают тигель в холодную воду так, чтобы последняя не попала в расплав. При этом тигель быстро охлаждается, расплавленная масса растрескивается, затвердевает и отскакивает от стенок. Далее способ выщелачивания зависит от выбора метода определения оксида кремния (SiO₂).

3.2.4 Определение содержания оксида кремния SiO₂

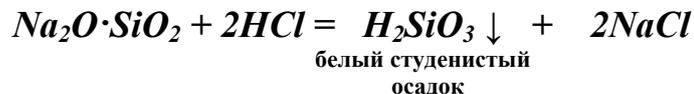
Ниже приведены два ускоренных метода определения оксида кремния, наиболее распространенных в практике химического анализа.

3.2.4.1 Определение содержания оксида кремния методом коагуляции (используется при содержании оксида кремния до 50 %)

Сущность метода:

Метод основан на разложении пробы сплавлением с безводной содой, и последующим *осаждением* кремнекислоты *желатиной* при нагревании из концентрированных растворов.

Выщелачивание сплава (переведение сплава в раствор) производят приливанием к сплаву 20 - 25 мл концентрированной соляной кислоты, при этом протекает реакция:



Отфильтровать сразу осадок кремнекислоты невозможно, т.к. она присутствует в 3-х видах одновременно: *золь – гель - аморфный осадок*. Поэтому для выделения кремнекислоты необходимо перевести золь в гель, а затем в аморфный осадок, который легко отфильтруется.

Золь кремниевой кислоты имеет формулу - $n \cdot H_2SiO_3$, *гель* – $m \cdot H_2SiO_3$, где $n \gg m$. Золь в отличие от геля имеет большую гидрофильную рубашку (водяная рубашка), поэтому для ее удаления продукт выщелачивания упаривают до влажных солей. При этом из раствора частично улетает азеотроп – HCl·H₂O (HCl играет роль дегидратирующего агента, без соляной кислоты удаление водяной рубашки золя было бы затруднено).

Частицы кремниевой кислоты несут отрицательный заряд, в связи с чем их коагуляции (слипания) не происходит. Поэтому для укрупнения частиц кремниевой кислоты существует прием *коагуляции* свежеприготовленным *раствором 1 % желатины*, частицы которой в кислой среде заряжены положительно. При взаимодействии частиц H₂SiO₃ и частиц желатины происходит взаимная разрядка коллоидов, частицы хорошо агрегируются и значительно укрупняются.

Реактивы и растворы:

- соляная кислота концентрированная;
- соляная кислота, раствор в соотношении кислота : вода как 5 : 95;
- желатина, 1 % свежеприготовленный раствор (получают растворением 1 г желатины в 100 мл воды, нагретой до температуры 70 °С);
- серебро азотнокислое, 1 % раствор.

Проведение анализа:

Сплав из тигля переносят в стакан емкостью 200 мл. Тигель тщательно промывают сначала раствором соляной кислоты (промывные растворы сливают в стакан), затем горячей водой обмывают внутренние стенки тигля, держа его над стаканом. Стакан закрывают стеклом, осторожно добавляют 10 - 20 мл концентрированной соляной кислоты. Стакан помещают на песчаную баню и упаривают раствор до образования влажных солей. Прибавляют 10 мл 1 %-го раствора желатины, помещают на водяную баню и взбалтывают в течение 5 минут. Выдерживают в течение 10 минут и фильтруют через фильтр «белая» или «синяя» лента в мерную колбу на 250 мл – получают фильтрат, зашифрованный как **Ф1**. Осадок на фильтре промывают вначале раствором соляной кислоты (5 : 95) до обесцвечивания осадка для удаления адсорбированных ионов Fe^{3+} в осадке, а затем горячей водой до отрицательной реакции на хлор-ион (реакция с раствором азотнокислого серебра $AgNO_3$). Фильтр с осадком кремниевой кислоты помещают в платиновый тигель, осторожно высушивают, озоляют на песчаной бане, не допуская воспламенения фильтра, после чего осадок прокаливают при температуре 1000 °С в течение 1 часа, затем охлаждают и взвешивают. Прокаливание повторяют по 10 мин. до достижения постоянной массы. Хорошо промытый прокаленный осадок оксида кремния должен быть снежно-белым, рыхлым, сыпучим; плохо отмытый - осадок сероватого цвета, при прокаливании склонен к спеканию.

Содержание оксида кремния вычисляют по формуле:

$$SiO_2 = \frac{M_1 - M}{M_0} \cdot 100, \% \quad (4)$$

где M_1 – масса тигля с осадком, г;

M – масса пустого тигля, г;

M_0 – исходная навеска при сплавлении, г.

Фильтрат после отделения осадка кремниевой кислоты – (**Ф1**) разбавляют холодной водой до метки мерной колбы, тщательно перемешивают, закрывают пробкой и сохраняют до окончания работы.

3.2.4.2 Фотоколориметрический метод определения содержания диоксида кремния (при содержании кремнезема от 40 до 70 %)

Сущность метода:

Метод основан на образовании желтого комплекса кремнемолибденовой гетерополикислоты с молибдатом аммония в кислой среде по реакции:



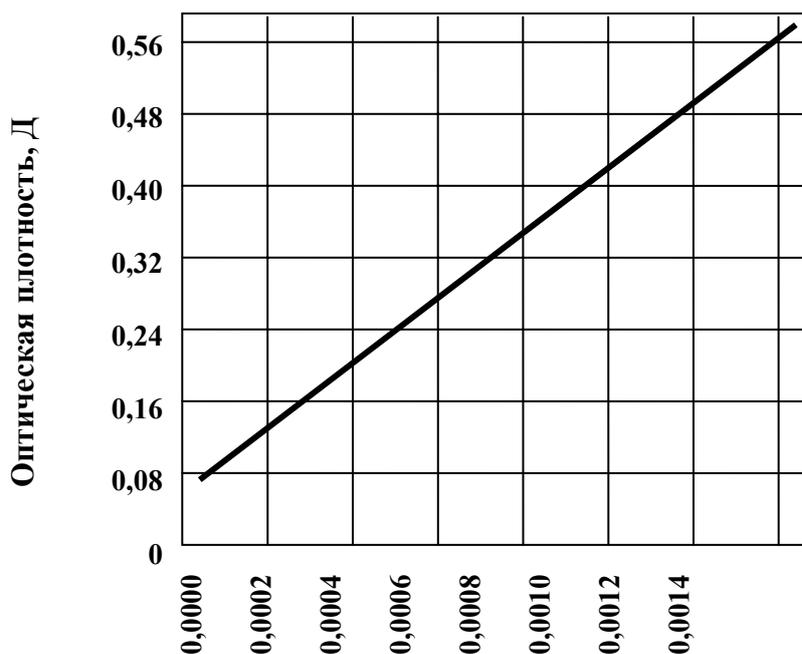
Для повышения чувствительности определения желтый кремнемолибденовый комплекс $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ переводят в синий путем восстановления аскорбиновой кислотой (часть ионов Mo^{6+} восстанавливается до Mo^{5+}).

Необходимые реактивы:

- плавень – смесь Na_2CO_3 безводного и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (безводной) в отношении по массе 2 : 1. На каждые 100 г плавня добавлять 0,5 г селитры для полного окисления железа и сульфидной серы;
- соляная кислота концентрированная
- соляная кислота, раствор 1 : 3;
- раствор восстановителя: 1 г аскорбиновой кислоты по ГОСТ 3652 - 69 растворяют в 50 мл воды, отфильтровывают и разбавляют до 100 мл или 1 г аскорбиновой кислоты и 15 г винной кислоты растворяют в 100 мл H_2O ;
- аммоний молибденовокислый, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, по ГОСТ 3765-64, 5 % -ный раствор;
- стандартный раствор (готовят на основе химически чистого реактива SiO_2 , для этого 0,15 г этого образца смешивают с 1 г плавня и сплавляют в платиновом тигле при температуре 1000 °С в течение 3 - 5 минут. Охлажденный тигель помещают в стакан, содержащий 100 мл теплого раствора соляной кислоты (1 : 3) и 20 мл 0,05 Н раствора трилона Б, выщелачивают сплав при постоянном перемешивании до полного растворения. Раствор переносят в мерную колбу на 500 мл, доливают водой до метки и хорошо перемешивают);
- трилон Б 0,05 Н раствор (9,305 г трилона Б растворяют в 1 л воды).

Построение градуировочного графика

В мерные колбы на 100 мл отбирают последовательно 6, 7, 8, 9, 10 мл стандартного раствора, добавляют 50 мл 0,25 Н раствора серной кислоты, 10 мл 5 %-го раствора молибдата аммония, перемешивают и оставляют на 15 - 20 минут для полного образования желтого кремнемолибденового комплекса. Затем приливают 5 мл восстановительной смеси, разбавляют водой до метки, хорошо перемешивают и через 30 минут измеряют оптическую плотность (ОП) полученного синего комплекса на фотоко-



Содержание SiO₂ в аликвотной части раствора, г

Рисунок 2 – Калибровочная кривая для определения содержания SiO₂

проведения анализа ($T_{SiO_2} = 0,0001$ г/мл). По найденным значениям ОП и известным концентрациям эталонных растворов строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию кислоты в мг на мл раствора, а по оси ординат – значения оптической плотности.

Проведение анализа

Навеску 0,05 г силикатного материала (глины, шамота, песка и др.) сплавляют с 2 - 3 г плавня или 0,1 г цемента и клинкера с 1 - 2 г плавня при температуре 900 °С. Сплав растворяют, непрерывно помешивая, в 100 мл теплого раствора соляной кислоты (1 : 3), с добавлением 20 мл 0,05 Н раствора трилона Б. Полученный прозрачный раствор переводят в мерную колбу на 500 мл, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор используют для колориметрического определения SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃; CaO, MgO – трилонометрически.

Для определения содержания SiO₂ в мерную колбу на 100 мл отбирают 10 мл анализируемого раствора и 5 мл стандартного раствора (окраска в анализируемом растворе всегда должна быть темнее, чем в стандартном; если наоборот, то объем анализируемого раствора следует увеличить до 15 – 20 мл). В обе колбы приливают 50 мл 0,25 Н раствора H₂SO₄, 10 мл 5%-го раствора (NH₄)₂MoO₄ и оставляют на 15 – 20 минут, а далее – как указано при построении градуировочного графика.

лориметре типа ФЭК-4 с красным светофильтром $\lambda = 500 - 700$ нм в кювете с толщиной слоя 20 мм, либо на спектрометре СФ-10.

В качестве раствора сравнения используют раствор кремнемолибденового комплекса, полученного из 5 мл стандартного раствора SiO₂ в условиях

Содержание диоксида кремния SiO_2 находят по калибровочному графику: ОП – K_{SiO_2} мл стандартного раствора – (SiO_2 , в г). Содержание SiO_2 в % вычисляют по формуле:

$$\text{SiO}_2 = \frac{D \cdot 500}{M_0 \cdot V} \cdot 100, \% \quad (5)$$

где V – объем исследуемой аликвотной части раствора, мл;
 500 – исходный объем раствора, мл;
 M_0 – масса навески, г;
 D – количество SiO_2 , найденное по калибровочному графику, мг/мл.

В случае фотометрирования окрашенных растворов на *спектрофотометре СФ-10* рекомендуется следующий порядок включения прибора и работы на нем:

- прибор включается в электрическую сеть напряжением 220 В;
- на панели прибора включается тумблер «Сеть»;
- включается тумблер «Прерыватель»;
- прогреть прибор в течение 30 мин;
- вставить диаграммную ленту в барабан прибора, установить по лимбу длину волны на 400 нм, опустить перо и, вращая барабан руками совместить перо с отметкой 400 нм на бумаге;
- с правой стороны прибора, открыв шторку, установить прибор на измерение оптической плотности;
- включить тумблер «Лампа»;
- включить тумблер «Отработка».

Перо при этом должно, двигаясь вправо, остановиться на отметке $D = 0$. Если перо пойдет влево, переключить тумблер «Изменение направления». Если перо не остановится на $D = 0$, то, вращая ручку, расположенную на правой стороне прибора, вывести перо на $D = 0$.

- установить требуемую скорость развертки;
- установить в кюветную камеру в левую часть кювету с исследуемым раствором, а в правую часть – с растворителем;
- включить тумблер «Развертка спектра» и прописать спектр исследуемого вещества в диапазоне длин волн 400 - 750 нм;
- установить прибор на длину волны максимального поглощения раствора, измерить оптическую плотность исследуемого раствора, а затем по калибровочному графику определить концентрацию диоксида кремния SiO_2 в растворе.

3.2.5 Определение содержания суммы оксидов алюминия, железа, титана ($Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$)

Сущность метода:

Метод основан на регулировании концентрации водородных ионов анализируемого раствора, так как осаждение гидроксидов того или иного элемента происходит только при определенных интервалах величины рН раствора.

Так, например, осаждение гидроксида алюминия начинается при рН 3 и заканчивается при рН 6,5. При этом следует заметить, что при избытке аммиака происходит обратная реакция - растворение гидроксида алюминия. Минимальная растворимость $Al(OH)_3$ находится в пределах рН 6,5-7,5; при рН 9 растворимость $Al(OH)_3$ становится значительной.

Гидроксид железа (III) – $Fe(OH)_3$ начинает осаждаться еще до наступления щелочной среды, растворимость $Fe(OH)_3$ в аммиаке незначительна.

Гидроксид титана $Ti(OH)_4$ в избытке аммиака не растворяется.

Выделенные осаждением аммиаком гидроксиды $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Ti(OH)_4$ прокаливаются и взвешиваются в виде суммы оксидов $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$.

Реактивы и растворы:

- аммиак, 10 %-ый раствор;
- аммоний хлористый, 20 %-ный раствор;
- аммоний азотнокислый, 2 %-ный раствор;
- серебро азотнокислое, 1 %-ный раствор.

Проведение анализа:

Из мерной колбы, в которой находится фильтрат после отделения кремниевой кислоты – (**Ф1**), отбирают пипеткой аликвотную часть 100 мл раствора в стакан на 200 - 250 мл, добавляют 10 мл 20 % раствора хлористого аммония, нагревают почти до кипения и осаждают небольшими порциями аммиака до появления слабого запаха аммиака (критерий полноты осаждения без индикатора). Раствор с осадком нагревают до кипения, дают осесть осадку и отфильтровывают его горячим на фильтре «красная лента» в мерную колбу на 200 мл. Осадок промывают горячим 2 %-ным раствором азотнокислого аммония до отрицательной реакции на ионы хлора. Осадок полуторных гидроксидов аморфный. Аморфные осадки промывают такими горячими электролитами, которые коагулируют их. Кроме того, нитраты нелетучи при прокаливании до температуры 1000 °С. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, подсушивают, озоляют и прокаливают, вначале 1 час, затем еще 0,5 часа при температуре 1000 °С до дос-

тижения постоянной массы, после чего охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание суммы оксидов алюминия, железа и титана определяют по формуле:

$$R_2O_3 = \frac{M \cdot V}{M_0 \cdot V_1} \cdot 100, \% \quad (6)$$

где M – масса прокаленного садка суммы оксидов железа, алюминия, титана, г;

M_0 – навеска пробы, г;

V – общий объем фильтрата, мл (250 мл);

V_1 – объем аликвоты, мл.

Фильтрат после отделения осадка суммы оксидов алюминия, железа и титана ($\Phi 2$) разбавляют холодной водой до отметки мерной колбы, тщательно перемешивают, закрывают пробкой и сохраняют до окончания работы.

3.2.6 Определение содержания оксида железа Fe_2O_3

Ниже приведены два ускоренных метода определения содержания оксида железа – колориметрический и комплексонометрический.

3.2.6.1 Определение содержания оксида железа фотоколориметрическим методом (при содержании оксида железа до 2,5 %)

Сущность метода:

Метод основан на измерении оптической плотности образующегося в аммиачной среде комплекса трисульфосалицилата железа.

Реактивы и растворы:

- аммиак, 10 %-ный раствор;
- аммоний хлористый, 1 н раствор;
- кислота сульфосалициловая, 20 %-ный раствор;
- кислота серная, разбавленная 1 : 9;
- кислота соляная, разбавленная 1 : 1;
- железа оксид по ГОСТ 4173-66, х.ч.,
- стандартные растворы:
 - - основной *стандартный раствор оксида железа*: 0,1 г высушенного при температуре 105 - 110 °С оксида железа помещают в коническую колбу, приливают 50 мл соляной кислоты (1 : 1) и, накрыв колбу стеклянным шариком, нагревают на водяной бане до полного растворения, затем

охлаждают, переводят раствор в мерную колбу на 1000 мл, доводят водой до метки и перемешивают. = 0,0001 г/мл ;

• *рабочий стандартный раствор оксида железа*: 20 мл основного стандартного раствора переносят в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 1 мл H_2SO_4 (1 : 9) и доводят водой до метки. = 0,0002 г/мл .

Построение калибровочного графика:

В мерные колбы на 100 мл отмеряют аликвотные части рабочего стандартного раствора: 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 мл, что соответствует содержанию 0,00002; 0,00005; 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005 г оксида железа. В каждую колбу прибавляют 10 мл 1 Н раствора хлористого аммония, 15 мл 20 %-го раствора сульфосалициловой кислоты, и раствор аммиака – до перехода окраски раствора в желтую и избыток сульфосалициловой кислоты 3 мл. Растворы доводят до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов на фотоколориметре ФЭК-4 или спектрофотометре СФ-10 с синим светофильтром (400 - 450 нм) в кювете с толщиной слоя 30 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта. По данным оптической плотности и соответствующим им концентрациям оксида железа строят калибровочный график. На рисунке 3 приведены калибровочные графики для фотоколориметрического определения содержания оксида железа.

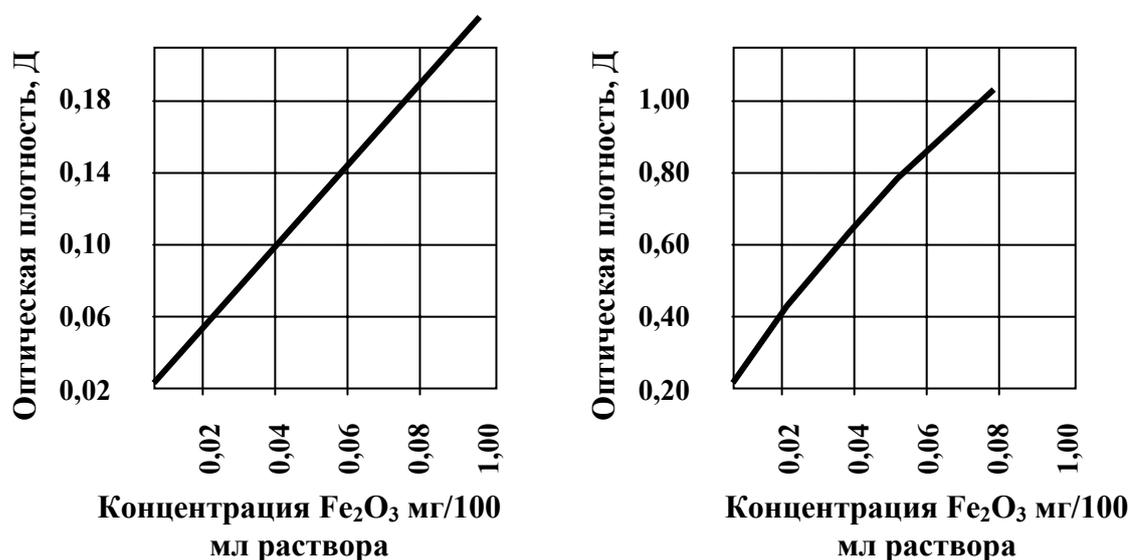


Рисунок 3 – Калибровочные кривые при фотоколориметрическом определении содержания оксида железа

Проведение анализа:

Из фильтрата после отделения SiO_2 ($\Phi 1$) отбирают аликвотную часть 10 - 50 мл (в зависимости от содержания Fe_2O_3), переносят в мерную колбу

на 100 мл. Затем прибавляют 10 мл 1 Н раствора NH_4Cl , 15 мл 20 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты и по каплям 10 % аммиака до устойчивого желтого окрашивания и затем еще 3 мл сульфосалициловой кислоты, после чего разбавляют водой до метки. В другой мерной колбе на 100 мл готовят растворитель: приливают 10 мл 1 Н раствора NH_4Cl , 15 мл 20 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 10 %-ный раствор NH_4OH по каплям и подкисляют раствором соляной кислоты HCl в количестве, равном содержанию HCl в аликвотной части раствора.

При определении левую кювету наполняют растворителем, правую – испытуемым раствором и определяют ОП (синий светофильтр). Порядок работы на СФ-10 указан в разделе 3.2.4.2.

По ОП находят концентрацию Fe_2O_3 по соответствующему калибровочному графику.

Содержание Fe_2O_3 вычисляют по формуле:

$$Fe_2O_3 = \frac{D \cdot V \cdot 100}{1000 \cdot M_0 \cdot V_1}, \% \quad (7)$$

где D – найденная концентрация Fe_2O_3 по калибровочному графику, мг/мл;

V_1 – объем аликвотной части раствора, взятого в колбу на 100 мл;

M_0 – навеска материала, г;

V – общий объем исследуемого раствора, мл.

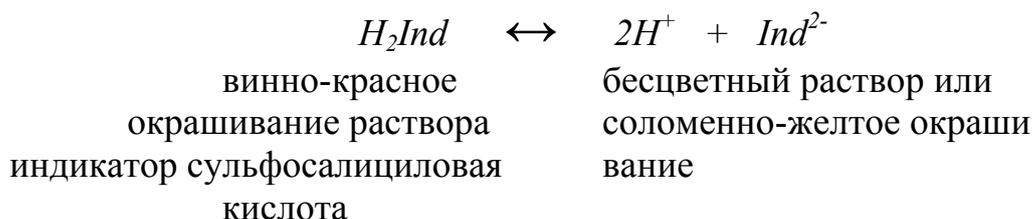
3.2.6.2 Определение содержания оксида железа Fe_2O_3 комплексонометрическим методом

Сущность метода:

Метод основан на окислении ионов Fe^{2+} азотной кислотой до Fe^{3+} , создании среды pH 1-2 и титровании ионов Fe^{3+} раствором трилона Б в присутствии индикатора сульфосалициловой кислоты.

Трилон Б (хилатон по-американски) – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}$, натровая соль этилендиаминатетрауксусной кислоты.

Как правило, в трилонометрии используют органические индикаторы. Переходы окрасок растворов связаны с состоянием диссоциирования и недиссоциирования индикаторов:



Реактивы и растворы:

- кислота азотная по ГОСТ 4461-67, плотностью 1,4 г/см³;
- аммиак водный по ГОСТ 3760-64, 10 %-ный раствор;
- кислота соляная по ГОСТ 3118-67, плотностью 1,19 г/см³;
- кислота соляная, 1 Н раствор
- сульфосалициловая кислота (индикатор) по ГОСТ 4478-68, 30 %-ный раствор;
- индикаторная бумага «конго».

Проведение анализа:

Аликвотную часть фильтрата **Ф2** объемом 25 - 50 мл помещают в коническую колбу, прибавляют 1 - 2 мл концентрированной азотной кислоты HNO₃, закрывают стеклянной крышкой и кипятят 5 минут для окисления железа (II). (Объем аликвоты определяется концентрацией ионов железа в растворе: чем интенсивнее окраска раствора, тем меньше аликвоты). В колбу опускают кусочек бумаги «конго» и нейтрализуют по каплям 10 %-ым раствором аммиака до её побурения, после чего сразу добавляют 10 мл 1 Н раствора HCl и разбавляют холодной водой до 100 мл. Затем прибавляют 5 - 6 капель 30 %-го раствора сульфосалициловой кислоты, нагревают до 40 - 50 °С и титруют горячий раствор 0,05 Н раствором трилона Б до перехода окраски раствора из красно-фиолетовой в соломенно-желтую.

Содержание Fe₂O₃ вычисляют по формуле:

$$Fe_2O_3 = \frac{V \cdot T \cdot K \cdot 100}{M_0}, \% \quad (8)$$

где V – объем трилона Б, пошедший на титрование, мл;

T – титр трилона Б по Fe₂O₃, г/мл, $T_{0,05НТр\ Б, Fe_2O_3} = 0,001996$;

M_0 – навеска, г.

K – коэффициент разбавления; $K = 250 / V_{ал}$

3.2.7 Определение содержания оксида алюминия

Содержание оксида алюминия определяют расчетным путем или комплексонометрическим методом.

3.2.7.1 Расчетный метод определения оксида алюминия Al₂O₃

Содержание оксида алюминия рассчитывают как разность между содержанием суммы оксидов алюминия, железа, титана (см. 3.2.5) и содержанием оксида железа (см. 3.2.6) и оксида титана (см. 3.2.8).

$$\% Al_2O_3 = \% R_2O_3 - (\% Fe_2O_3 + \% TiO_2) \quad (9)$$

3.2.7.2 Определение содержания оксида алюминия комплексонометрическим методом - фторидный метод (используют при содержании оксида алюминия от 25 до 40 %)

Сущность метода:

В основу метода положено прямое комплексометрическое определение содержания оксида алюминия после разрушения трилонатов алюминия и титана фтористым натрием с индикатором ксиленоловым оранжевым.

Реактивы и растворы:

- индикатор ксиленоловый оранжевый (готовят следующим образом: 0,1 г индикатора смешивают с 10 г хлористого натрия и затем готовят 0,5 % водный раствор;
- хлористый цинк, 0,1 Н раствор (3,2690 г металлического цинка, х.ч., растворяют в 25 мл HCl, разбавленной 1 : 1, раствор упаривают до объема 5 - 10 мл, переводят в мерную колбу на 1 л и доводят до метки водой. При этом 1 мл 0,1 Н раствора ZnCl₂ соответствует 0,0025 г/мл Al₂O₃);
- ацетатный буферный раствор (готовят следующим образом: 250 г ацетата натрия растворяют в воде, прибавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и доводят до 1 л водой, рН = 5,5);
- аммиак, 10 % раствор;
- трилон Б, 0,1 Н раствор (18,6 г трилона Б растворяют в 1 л дистиллированной воды. Титр раствора устанавливают по 0,1 Н раствору ZnCl₂, можно приготовить 0,1 н раствор трилона Б из фиксаля);
- индикаторная бумага «конго»;
- насыщенный раствор фтористого натрия, 4%-ный раствор (если раствор NaF мутный, его следует отфильтровать).

Проведение анализа.

Отбирают аликвоту 25 мл из фильтрата **Ф1** в колбу на 250 мл, разбавляют водой до 100 мл, добавляют 25 мл 0,1 Н раствора трилона Б, нагревают до кипения, кипятят 3 мин. Осторожно нейтрализуют 10 %-ным раствором аммиака по бумажке «конго» до побурения бумажки, добавляют 20 мл ацетатного буферного раствора с рН = 5,5 и снова нагревают до кипения, затем охлаждают. К раствору добавляют 3 - 4 капли 0,5 % раствора ксиленолового оранжевого; избыток трилона Б титруют 0,1 Н раствором ZnCl₂ до перехода желтого окрашивания в малиновое. К оттитрованному раствору добавляют 30 мл насыщенного раствора NaF. Раствор нагревают до кипения, кипят 3 минуты, затем оставляют не менее чем на 2 часа. Добавляют в раствор 2 капли ксиленолового оранжевого и освободившийся из соединения с ионами алюминия и титана трилон Б оттитровывают 0,1 Н раствором

ZnCl₂ до изменения окраски в малиновую содержание оксида алюминия подсчитывают по формуле:

$$Al_2O_3 = \frac{(A-V) \cdot T \cdot b \cdot K}{M_0} \cdot 100, \% \quad (10)$$

где M_0 – масса исходной навески, г;
 T – титр раствора ZnCl₂ по Al₂O₃ (теоретический титр 0,1 Н раствора ZnCl₂ составляет 0,00255 г Al₂O₃ в 1 мл);
 A – количество 0,1 Н раствора ZnCl₂, пошедшее на титрование после кипячения с NaF, мл;
 b – коэффициент разбавления, $b = 250/V_{ал.}$;
 K – коэффициент поправки к титру, учитывающий этот фактор для 0,1 Н раствора ZnCl₂ и 0,1 Н раствора трилона Б;
 V – количество ZnCl₂ пошедшее на связывание ионов титана (мл), рассчитывается по формуле:

$$V = \frac{\%TiO_2 \cdot M_0}{0,003995 \cdot 100}, \text{ мл} \quad (11)$$

где M_0 – масса исходной навески, г;
0,003995 – количество TiO₂, которому соответствует 1 мл 0,1 Н раствора ZnCl₂ и 0,1 н раствора трилона Б;
% TiO₂ – содержание TiO₂, мас. %.

Установление соотношения (K) между 0,1 Н раствором ZnCl₂ и 0,1 Н раствором трилона Б:

Для установления соотношения между 0,1 Н раствором трилона Б и 0,1 Н раствором хлористого отмеривают бюреткой 10 мл 0,1 Н раствора трилона Б в коническую колбу, вместимостью 300 мл, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, 5 – 7 капель индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором хлористого цинка до перехода окраски сиренево-розовой в малиновую. Для оценки соотношения растворов проводят не менее 3-х титрований и берут среднее арифметическое значение объемов хлористого цинка (мл), израсходованных на титрование. Соотношение между растворами (K) определяют по формуле:

$$K = \frac{V}{V_1}$$

где V – объем раствора трилона Б, взятый для установки соотношения, мл;
 V_1 – объем раствора хлористого цинка, израсходованный на титрование, мл.

3.2.7.3 Определение содержания оксида алюминия Al_2O_3 в фильтрате после определения оксида железа

Сущность метода:

Метод основан на определении содержания оксидов железа и алюминия путем последовательного титрования при различных значениях рН раствора. Вначале титруют железо при рН 1-2 с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора (см. 3.2.6.2). Затем в эту же колбу вводят избыток раствора трилона Б и далее проводят анализ по методике определения содержания оксида алюминия фторидным методом (см. 3.2.7.2). При повышении рН до 4,8-5 образовавшийся трилонат железа не разрушается и не мешает определению содержания оксида алюминия.

Проведение анализа:

Сразу после определения оксида железа в колбу добавляют 10 - 20 мл 0,1 Н раствора трилона Б и далее анализ проводят так же, как написано в разделе 3.2.7.2.

3.2.8 Определение содержания оксида титана TiO_2 фотокolorиметрическим методом (при содержании диоксида титана от 0,1 до 3 %)

Сущность метода:

Метод основан на измерении оптической плотности окраски желтого комплекса титана с перекисью водорода.

Реактивы и растворы:

- титана диоксид, ч.д.а.
- стандартный раствор сернокислого титана (0,5 г диоксида титана, предварительно прокаленного при температуре 1000 °С, сплавляют в платиновом тигле с 6 - 7 г пиросернокислого калия. Сплав растворяют в 150 мл 10 %-ного раствора серной кислоты при нагревании. Раствор переводят в мерную колбу на 1000 мл, доводят до метки 5 %-ым раствором серной кислоты и перемешивают. При этом 1 мл стандартного раствора содержит 0,0002 г диоксида титана);
- серная кислота, 10%-ный раствор;
- перекись водорода (пергидроль), 3 %-ный раствор;
- калий пиросернокислый;
- кислота ортофосфорная

Проведение анализа:

Аликвотную часть фильтрата ($\Phi 1$) объемом 20 - 50 мл помещают в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 2 - 3 капли ортофосфорной кислоты,

20 мл 5 %-ной серной кислоты, 3 мл 3 %-ной перекиси водорода и доводят до метки 5 %-ным раствором серной кислоты. Раствор фотометрируют, используя раствор сравнения – раствор контрольного опыта, содержащий в колбе на 50 мл 10 - 25 мл раствора и все используемые реактивы, кроме перекиси водорода. Количество диоксида титана находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика:

В мерные колбы на 100 мл отмеривают бюреткой 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 8,0; 10,0; 15,0 мл стандартного раствора титана, что соответствует содержанию 0,0001; 0,0002; 0,0006; 0,0010; 0,0016; 0,0020; 0,0030 г диоксида титана. В каждую колбу прибавляют 2 - 3 капли ортофосфорной кислоты, 3 мл 3 %-ного раствора перекиси водорода, доводят до метки 5 %-ным раствором серной кислоты, перемешивают и фотометрируют (кювета 30 мл, светофильтр 400 -450 нм). По найденным значениям оптической плотности и соответствующим концентрациям диоксида титана строят калибровочный график.

Содержание двуокиси титана в процентах вычисляют по формуле:

$$TiO_2 = \frac{P \cdot 250 \cdot 100}{M_0 \cdot V_{ал.}}, \% \quad (12)$$

где ***P*** – количество диоксида титана, найденное по калибровочному графику, г;

250 – исходный объем фильтрата (Ф1), мл;

V_{ал.} – аликвотная часть, мл;

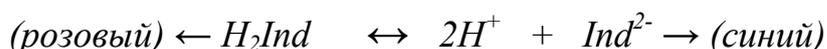
M₀ – масса исходной навески, г;

3.2.9 Определение содержания оксида кальция CaO комплексометрическим методом

Сущность метода:

Метод основан на образовании прочных, хорошо растворимых в воде комплексных соединений двухвалентных ионов металлов с трилоном Б и менее прочных комплексных солей с некоторыми красителями-индикаторами при рН раствора от 9 до 12.

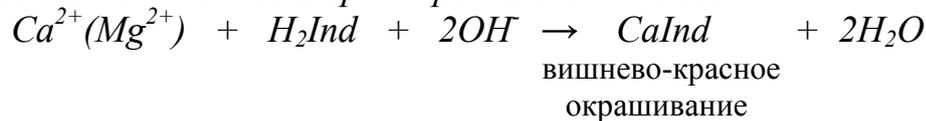
Наибольшей чувствительностью по сравнению с другими индикаторами (мурексидом, хромогеном черным ЕТ-00) обладает кислотный хром темно-синий К. В конце титрования индикаторный комплекс подвергается разложению, и в эквивалентной точке происходит изменение цвета из розового в сине-фиолетовый, соответствующий цвету свободного индикатора:



При этом ионы Al^{3+} и Fe^{3+} не мешают комплексометрическому определению оксида кальция, которое проводят в щелочной среде при $pH > 12$, и алюминий в этих условиях образует алюминаты.

При определении содержания CaO (MgO) трилоном Б (Na_2H_2Tr) имеют место следующие реакции:

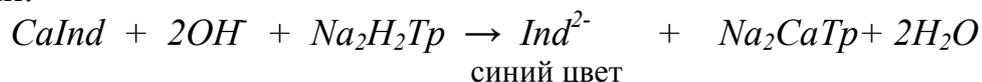
- при добавлении индикатора – хром темно-синего:



- при титровании трилоном Б:



Все свободные ионы Ca^{2+} закомплексованы трилоном Б и далее при титровании:



Реактивы и растворы:

- натрий едкий, 2 Н раствор;
- индикатор кислотный хром темно-синий К: 1 г индикатора смешивают с 99 г хлористого натрия, тщательно перемешивают и хранят в темной склянке;
- трилон Б, 0,05 Н раствор (9,3 г трилона Б растворяют в 1 л воды, титр устанавливают по раствору хлористого кальция, приготовленному из точной навески углекислого кальция);
- кальций углекислый, 0,05 Н раствор.

Проведение анализа:

Аликвотную часть раствора 25-100 мл, взятую из фильтрата после определения содержания полуторных оксидов – (**Ф2**), помещают в коническую колбу на 250 мл и разбавляют водой до 100 мл. Приливают 2 мл 2 %-ного раствора сахара, опускают бумажку «конго» и нейтрализуют 2 Н раствором $NaOH$ до покраснения бумажки. Затем приливают еще 5 мл 2 Н раствора $NaOH$, хорошо перемешивают. Через минуту на кончике шпателя добавляют индикатор – хром темно-синий, раствор окрашивается в ярко-розовый цвет и его титруют 0,05 Н раствором трилона Б до окраски перехода в сине-фиолетовый цвет.

$$CaO = \frac{V \cdot T \cdot K \cdot 100}{M_0}, \% \quad (13)$$

где V – объем 0,05 Н раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл;
 T – титр 0,05 Н раствора трилона Б по CaO , г/мл,
 $T_{0,05НTr.Б/CaO} = 0,0014$;

K – коэффициент разбавления, $K=K_1 \cdot K_2$;

K_1 – коэффициент разбавления при взятии аликвоты из фильтрата – (Ф1) для определения содержания суммы оксидов алюминия, железа, титана.

$$K_1 = \frac{250}{100} = 2,5;$$

K_2 – коэффициент разбавления при взятии аликвоты из фильтрата – (Ф2) для определения оксида кальция.

$$K_2 = \frac{V_{\phi 2}}{V_{ал.(Ca)}};$$

M_0 – масса исходной навески, г.

3.2.10 Определение содержания оксида магния MgO комплексно-нометрическим методом

Сущность метода:

Метод основан на определении содержания суммы оксидов кальция и магния титрованием раствором трилона Б с индикатором хром темно-синим (или хромогеном черным ЕТ-00). Содержание MgO рассчитывают, учитывая процентное содержание оксида кальция CaO.

Растворы и реактивы:

- аммиачный буферный раствор (растворяют 70 г хлористого аммония в 200 мл воды, прибавляют 570 мл 25 %-ного раствора аммиака, разбавляют до 1 л водой, рН раствора равен 10;
- кислотный хром темно-синий;
- натрий едкий, 2 Н раствор;
- трилон Б, 0,05 Н раствор.

Определение титра трилона Б по оксиду магния.

Титр трилона Б по оксиду магния устанавливают по серноокислому магнию. Для этого 20 мл 0,1 Н раствора серноокислого магния (фиксанал) помещают в колбу на 250 мл, разбавляют до 100 мл водой, нагревают до температуры 60 - 70 °С, приливают 15 мл аммиачно-буферного раствора и на кончике шпателя – индикатора хром темно-синего, после чего титруют 0,05 Н раствором трилона Б при интенсивном перемешивании до перехода красной окраски в сиреневую.

Титр трилона Б по оксиду магния вычисляют по формуле:

$$T = \frac{20 \cdot 0,002016}{V} \quad (14)$$

где V – объем 0,05 Н раствора трилона Б, пошедшего на титрование 20 мл 0,1 Н раствора серноокислого магния;

0,002016 – количество оксида магния, соответствующее 1 мл 0,1 Н раствора трилона Б, мг.

Проведение анализа:

Для определения суммы CaO+MgO в пересчете на CaO к аликвотной части фильтрата **Ф2** объемом 25 - 100 мл добавляют по каплям 2 Н раствор NaOH до нейтральной реакции по бумажке «конго», 3 - 5 мл 2 %-го раствора сахара, 10 мл аммиачного буферного раствора и 10 мл 12,5 % раствора аммиака. (Если в растворе присутствует аммоний и железо, добавляют 1-2 мл чистого триэтаноламина, при этом раствор должен быть бесцветным). После перемешивания прибавляют на кончике шпателя индикатор кислотный хром темно-синий К и титруют 0,05 Н раствором трилона Б до перехода светло-красной окраски в синюю.

Содержание (CaO+MgO) в пересчете на CaO рассчитывают по формуле:

$$CaO + MgO = \frac{V \cdot T \cdot K \cdot 100}{M_0}, \% \quad (15)$$

где *V* – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование суммы CaO и MgO, мл;

T – титр 0,05 Н раствора трилона Б по CaO, г/мл,

$$T_{0,05Н \text{ Тр.Б} / CaO} = 0,0014 ;$$

K – коэффициент разбавления, $K=K_1 \cdot K_2$;

M₀ – масса исходной навески, г.

Содержание оксида магния (мас. %) рассчитывается по формуле:

$$MgO = [\% (CaO + MgO) - \% CaO] \cdot 0,71 \quad (16)$$

где **0,71** – это отношение молекулярных масс оксидов магния и кальция, 40/56=0,71.

3.2.11 Определение содержания оксидов натрия (Na₂O) и калия (K₂O) методом пламенной фотометрии

Метод основан на определении зависимости между концентрацией калия либо натрия в анализируемом солянокислом растворе и интенсивностью их излучения в пламени фотометра.

Необходимая аппаратура, реактивы и растворы:

- пламенный фотометр;
- кислота соляная по ГОСТ 3118-67;
- кислота серная по ГОСТ 4204-66;
- кислота фтористоводородная (плавиковая) по ГОСТ 10484-63;

- натрий хлористый по ГОСТ 4233-66;
- калий хлористый по ГОСТ 4234-69;
- стандартный раствор калия и натрия, приготовленный следующим образом: 3,1670 г хлористого калия и 0,2829 г хлористого натрия, предварительно высушенных при температуре 105-110 °С в течение 2 часов, растворяют в воде, раствор переливают в мерную колбу вместимостью 500 мл, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл стандартного раствора соответствует 4 мг оксида калия и 0,3 мг оксида натрия.

Проведение анализа:

Навеску пробы исследуемого материала массой 0,5 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 1 мл серной кислоты, 10 - 15 мл фтористоводородной кислоты и медленно выпаривают на песчаной бане до прекращения выделения паров серной кислоты.

Сухой остаток прокаливают при температуре 600 - 650 °С в течение 10 мин., затем охлаждают, приливают 2 мл раствора соляной кислоты, 20 мл воды и нагревают до растворения растворимых солей. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают водой до метки, перемешивают и на пламенном фотометре измеряют интенсивность излучения натрия в интервале длин волн 589 - 590 нм и калия в интервале длин волн 766 - 769 нм.

Из каждого среднего значения интенсивности излучения элементов в растворе исследуемой пробы вычитают среднее значение интенсивности излучения в контрольном опыте. По величине интенсивности излучения натрия и калия в растворе исследуемой пробы (измеренной в делениях шкалы прибора) находят их содержание в пересчете на оксиды по градуировочному графику.

Допускается определение содержания оксидов калия и натрия проводить методом сравнения, согласно которому измеряют интенсивность излучения натрия и калия в стандартных растворах, концентрация одного из которых меньше, а другого – больше концентрации раствора анализируемой пробы.

Процесс фотометрирования для каждой навески пробы проводят 3 раза и вычисляют среднее арифметическое значение концентраций оксидов натрия и калия.

Для построения градуировочного графика готовят серию стандартных растворов. Для этого в мерные колбы, вместимостью по 100 мл отмеривают бюреткой 0,5; 1; 2; 3; 5; 7; 10 мл стандартного раствора калия и натрия.

В каждую колбу приливают по 2 мл раствора HCl, доливают водой до метки и перемешивают. Концентрация приготовленных растворов соответствует 0,02; 0,04; 0,08; 0,12; 0,20; 0,28; 0,40 мг/мл оксида калия и 0,0015; 0,0030; 0,0060; 0,0090; 0,0150; 0,0210; 0,030 мг/мл оксида на-

трия. Измеряют интенсивность излучения K_2O и Na_2O . По найденным средним значениям интенсивности излучения и известным содержаниям K_2O и Na_2O строят градуировочные графики для определения содержания оксида калия и оксида натрия.

Содержание K_2O и Na_2O (x) в процентах по методу сравнения вычисляют по формуле:

$$x = C_1 + \frac{(B_1 - B) \cdot (C_2 - C_1)}{B_2 - B} \cdot \frac{V \cdot 100}{m \cdot 1000}, \% \quad (16)$$

где C_1, C_2 – содержание K_2O или Na_2O в стандартном растворе, концентрация которого ниже или выше по сравнению с раствором анализируемой пробы, соответственно мг/мл;

B_1 – показание гальванометра для раствора анализируемой пробы;

B, B_2 – показания гальванометра для стандартных растворов концентрацией C_1 и C_2 соответственно;

V – объем раствора анализируемой пробы, мл;

m – масса навески пробы, г.

Содержание K_2O или Na_2O (x_1) по градуировочному графику вычисляют по формуле:

$$x_1 = \frac{C \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000}, \% \quad (17)$$

где C – среднее значение концентраций K_2O или Na_2O , найденное по градуировочному графику мг/мл;

V – объем раствора анализируемой пробы, мл;

m – масса навески пробы, г.

Результаты выполненного химического анализа представляют в виде таблицы 1.

Таблица 1 - Химический состав исследуемой пробы

Шифр пробы	Содержание оксидов, мас. %									
	$\Delta m_{\text{прк}}$	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

На основании выполненной работы проводится анализ степени чистоты исходного сырья, и прогнозируются области его возможного практического применения.

4 Перечень вопросов для самоконтроля студентами степени усвоения материала

1. Какие продукты могут быть получены при сплавлении каолина с содой?
2. Какой жидкостью эффективнее промывать осадок полуторных оксидов?
3. Какой беззольный фильтр следует использовать при фильтровании осадка кремневой кислоты?

4. Какой оксид мешает определению CaO и MgO при анализе глины?
5. Какой из глинистых материалов дает большую потерю веса при нагревании?
6. При каком значении pH используется трилометрическое определение MgO, если используется аммиачная буферная смесь с эквимолярной концентрацией компонентов?
7. Какой из оксидов мешает определению Fe₂O₃ ?
8. Какой метод определения SiO₂ дает более точные результаты при содержании его до 5%?
9. Какой промывной жидкостью промывают осадок кремневой кислоты?
10. Каким методом определяют Fe₂O₃ в глинах при содержании его до 3%?
11. Какой беззольный фильтр следует применять для отделения осадка полоторных оксидов?
12. При каком содержании SiO₂ в породе возможно использовать метод коагуляции для количественного выделения кремниевой кислоты из раствора?

Литература

1. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород.- М.: Изд. Академии наук СССР, 1961.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ.- М.: Химия, 1972.

Составители:	доцент каф. ТС	Вакалова Татьяна Викторовна
	доцент каф. ТС	Гурина Вера Николаевна
	ассистент каф. ТС	Ревва Инна Борисовна
	ассистент каф. ОНХ	Горбатенко Виктория Валерьевна

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по дисциплине «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» для студентов 4 курса ХТФ направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» и дисциплине «Физико-химические основы технологии керамики и огнеупоров» для студентов 5 курса ХТФ специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» очной формы обучения

Подписано к печати
 Формат 60x84/16. Бумага писчая № 2.
 Плоская печать. Усл. печ. л. Уч. изд. л.
 Тираж 50 экз. Заказ . Цена свободная, №
 ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ № 1 от 18.07.94.
 Ротапринт ТПУ. 634050, Томск, пр. Ленина, 30