

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

ФГУП «УРАНГЕО»



Научный совет по
аналитическим методам

Химические методы
Методика № 120 - X

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ И СВЯЗАННОЙ ВОДЫ,
В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(редакция 2006 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2006

Копия 10 ИЮН 2008



№ 120-X ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ И СВЯЗАННОЙ
ВОДЫ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

РАЗРАБОТАНА: Центральная лаборатория Северозападного ГУ

РАССМОТРЕНА И РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ: Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) при ФГУП «ВИМС» (протокол № 22 от 15.03.1973 г.)

ДОПОЛНЕНА И АКТУАЛИЗИРОВАНА: ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ФГУП «ВИМС»), 2006 г. (протокол № 92 от 13.04.2006 г.)

УТВЕРЖДЕНА: Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья (ФНМЦ МПР)

Руководитель
ФНМЦ МПР

А.А.Рогожин

Методика переработана в соответствии с ГОСТ 8.563-96 и ОСТ 41-08-205-04.

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ И СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения гигроскопической воды (H_2O^-), связанной воды (H_2O^+) в горных породах и минералах и общего содержания воды (H_2O^\pm) в силикатных горных породах при массовой доле от 0,05 до 30 %.

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

В минералах и горных породах вода может присутствовать в двух формах:

а) гигроскопическая вода, то есть вода, адсорбированная поверхностью твердого вещества; эта вода может быть удалена высушиванием пробы при температуре 105-110°C;

б) химически связанная вода, которая может быть удалена прокаливанием пробы при более высокой температуре.

Гигроскопическая вода H_2O^- не входит в состав вещества, и количество ее является величиной переменной, зависящей от характера самого вещества, степени его измельчения и влажности окружающего воздуха. Чем тоньше измельчена проба минерала или породы, тем больше ее поверхность и, следовательно, тем больше она может удержать адсорбированной влаги. С увеличением влажности воздуха адсорбция влаги возрастает.

Связанная или «стехиометрическая» вода H_2O^+ является составной частью вещества, входящей в него в определенных стехиометрических отношениях. Различают две формы связанной воды:

а) кристаллизационная вода, входящая в кристаллическую решетку вещества в виде молекул H_2O , например, в гипсе $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, в карнолите $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$;

б) конституционная вода, присутствующая в веществе в виде химически связанного водорода или гидроксила; при нагревании молекулы такого вещества разлагаются с выделением воды, например, меркаллит $KHSO_4$ [$2KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_7 + H_2O$], диаспор $AlO(OH)$ [$2AlO(OH) \rightarrow Al_2O_3 + H_2O$].

Следует иметь в виду, что удалить всю адсорбированную воду высушиванием пробы при 105-110°C не всегда удается: некоторое количество ее (до 1 %) может в отдельных случаях удержаться даже при более высокой температуре. С другой стороны, при 105-110°C в некоторых случаях возможно частичное удаление и связанной воды (H_2O^+). Таким образом, установить четкую границу между температурами удаления гигроскопической и связанной воды, а следовательно, точно определить каждую из этих форм воды не всегда возможно.

Большая потеря воды при высушивании пробы при 105-110°C может указывать на наличие в ней цеолитов и некоторых других минералов, в которых вода связана прочно [5].

2. ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика количественного химического анализа обеспечивает с вероятностью $P = 0,95$ получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Указанные в таблице погрешности соответствуют требованиям к точности, принятым в МПР России [4].

Таблица 1

Диапазон измерений, значения характеристики погрешности измерений при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой доли H_2O^- , H_2O^+ , H_2O^\pm , %	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), $\pm \Delta$, массовая доля, %
0,050 – 0,099	0,41 С
0,10 – 0,19	0,27 С
0,20 – 0,49	0,22 С
0,50 – 0,99	0,18 С
1,0 – 1,9	0,14 С
2,0 – 4,9	0,11 С
5,0 – 9,9	0,07 С
10,0 – 19,9	0,04 С
20 – 29,9	0,03 С

3. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ КХА

3.1. Алгоритм проведения оперативного контроля внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности и повторяемости.

Оперативный контроль внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности проводят с использованием рабочих проб путем сопоставления расхождений D_k между двумя результатами анализа (первичного - C_p и повторного - C_k), полученными в разных условиях (время, исполнители и т.д.) с нормативом (пределом) оперативного контроля D .

Внутрилабораторную прецизионность контрольных измерений признают удовлетворительной, если:

$$D_k = |C_p - C_k| \leq D.$$

и неудовлетворительной, если $D_k > D$.

Значения D приведены в таблице 2. Выбор значения D проводят по значению:

$$\bar{C} = \frac{C_p + C_k}{2}$$

Таблица 2

Значения нормативов (пределов) оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности и повторяемости при доверительной вероятности $P=0,90$

Диапазон измерений массовой доли H_2O^- , H_2O^+ , H_2O^\pm , %	Значения нормативов контроля (для двух измерений, $m=2$), массовая доля, %	
	Внутрилабораторной прецизионности, D	Повторяемости, d
1	2	3
0,050 – 0,099	0,49 С	0,24 С
0,10 – 0,19	0,32 С	0,16 С
0,20 – 0,49	0,26 С	0,13 С
0,50 – 0,99	0,21 С	0,11 С
1,0 – 1,9	0,17 С	0,08 С
2,0 – 4,9	0,13 С	0,07 С
5,0 – 9,9	0,08 С	0,04 С
10,0 – 19,9	0,047 С	0,024 С
20 – 29,9	0,036 С	0,018 С

При необходимости исполнитель анализа выполняет контроль повторяемости (сходимости) результатов. Норматив контроля (Н.К.) для двух результатов измерений составляет $\sim 0,5 \cdot D$ и приведен в таблице 2, гр. 3.

Значение стандартного отклонения повторяемости ($\tilde{\sigma}_{cx}$) может быть определено экспериментальным путем, в этом случае $d = 2,33 \cdot \tilde{\sigma}_{cx}$, $P=0,90$.

3.2. Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности (точности) с использованием образцов для контроля.

Образцами для оперативного контроля точности являются стандартные образцы или аттестованные смеси, близкие по составу рабочим пробам.

Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля C и его аттестованным значением C_0 , с нормативом оперативного контроля точности K .

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если

$$K_k \leq K, \text{ где } K_k = |C - C_0|$$

и неудовлетворительной, если $K_k > K$.

Норматив контроля погрешности K вычисляют по формуле:

$$K = 0,84\Delta, P = 0,90.$$

где Δ - значение характеристики погрешности измерений (без учета знака), соответствующее содержанию компонента в образце для

контроля. Значение Δ приведены в таблице 1

4. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях в соответствии с ГОСТ 15150.

Температура окружающего воздуха $(20\pm 5)^\circ\text{C}$.

Относительная влажность $(80\pm 5)\%$.

Атмосферное давление $(84 - 106)$ кПа.

Частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

Напряжение в сети (220 ± 10) В.

5. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб горных пород и минералов осуществляют по действующим у заказчика нормативным документам.

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

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

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85 [6].

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ

6.1. Сущность методики анализа

Гигроскопическую воду определяют по потере в массе навески пробы при высушивании ее при $105-110^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

6.2. Средства измерений

- Весы аналитические лабораторные, любого типа, 2 кл. точности, ГОСТ 24104.

6.3. Вспомогательное оборудование, посуда

- Сушильный шкаф любой марки.

- Эксикатор, ГОСТ 25336.

- Бюксы (стаканчики для взвешивания), СВ-19/9 или СН-45/13, ГОСТ 25336.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 6.2, 6.3.

6.4. Выполнение анализа

Навеску воздушно-сухой пробы $1,0000$ г отвешивают в сухой взвешенный бюкс, помещают с приоткрытой крышкой в сушильный шкаф и сушат при $105-110^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Закрывают бюкс крышкой, помещают на $30-45$ мин. для охлаждения в эксикатор и взвешивают. Перед взвешиванием крышку бюкса приоткрывают на 1 сек., чтобы выровнять давление в нем с атмосферным давлением. После взвешивания бюкс снова помещают с приоткрытой крышкой в сушильный шкаф на один час и затем, охладив в эксикаторе, взвешивают.

При совпадении результатов первого и второго взвешивания высушивание прекращают.

В противном случае бюкс снова помещают на один час в сушильный шкаф и так далее до тех пор, пока результат очередного взвешивания не совпадает с предыдущим (допускается расхождение на $\pm 0,2$ мг).

6.5. Обработка и вычисление результатов анализа

Содержание гигроскопической воды вычисляют по формуле:

$$\%H_2O^- = \frac{A-B}{H} \cdot 100, \%$$

где A - масса бюкса с навеской до высушивания, г;
 B - масса бюкса с навеской после высушивания, г;
 H - навеска, г.

Примечание: Высушенное при 105-110°C вещество можно в дальнейшем использовать для определения связанной воды.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ ПРЯМЫМ МЕТОДОМ С ПОГЛОЩЕНИЕМ ЕЕ АНГИДРОНОМ

7.1. Сущность методики анализа

Связанная вода выделяется при прокаливании предварительно высушенной при 105-110°C навески пробы. Количество связанной воды определяют по увеличению веса ангидрона (хлорнокислого магния) [1, 2], поглощающего эту воду.

Большая часть минералов выделяет кристаллически связанную воду при достаточно высокой температуре [3]. Для дегидратации и для снижения температуры разложения измельченную пробу минералов или горной породы смешивают со вспомогательным плавнем, что ускоряет разрушение кристаллической решетки минерала и позволяет полнее извлечь воду. В данной методике в качестве такого плавня используют хромат свинца, образующий с силикатами и некоторыми минералами легкоплавкие соединения.

Определению воды мешают, завышая результаты, другие летучие компоненты, которые могут выделиться из анализируемой пробы при нагревании (фтор, хлор, сера). Для устранения их мешающего влияния эти элементы связывают хроматом свинца. Хромат свинца, кроме того, окисляет оксид железа (II), если он имеется в анализируемой пробе, и этим устраняет возможность потери воды за счет ее восстановления до водорода двухвалентным железом [5].

Углекислота не задерживается ангидроном и поэтому не мешает определению воды.

Так как при введении лодочки с навеской воздушно-сухой пробы в кварцевую трубку, нагретую до 300-400°C, некоторая неопределенная часть гигроскопической влаги успевает испариться, результаты определения связанной воды получаются непостоянными. Поэтому связанную воду определяют из предварительно высушенного при 105-110°C материала (см. предыдущий раздел).

7.2. Средства измерений

- Весы аналитические лабораторные, любого типа, 2 кл. точности, ГОСТ 24104.

7.3. Вспомогательное оборудование, посуда

- Печь муфельная с силитовыми стержнями типа СНОЛ или аналогичная, с температурой нагрева не ниже 1 250°C, ТУ 16-531-641.

- Кварцевая трубка длиной 500-550 мм, внутренним диаметром 18-20 мм. Один конец оттянут: длина оттянутого конца 50 мм, внутренний диаметр 3-5 мм.
- Крючок из жаростойкой проволоки диаметром 1,5-2 мм, длиной около 300 мм для задвигания лодочек в трубку печи.
- Фарфоровые лодочки длиной 70-90 мм, высотой 9-10 мм, шириной 9-12 мм, ГОСТ 9147.
- Чашка фарфоровая, диаметром 10-12 см, ГОСТ 9147.
- Газометр.
- Промывная склянка по ГОСТ 23932 с концентрированной серной кислотой для предварительной осушки воздуха.
- U-образная трубка по ГОСТ 25336 с ангидроном (хлорнокислым магнием) для полной осушки воздуха. Вес трубки с наполнителем не менее 80-100 г.
- U-образные трубки с аскаритом для поглощения углекислого газа из воздуха. Вес трубки с наполнителем не менее 80-100 г.
- Прямые поглотительные трубки с одной пришлифованной пробкой или U-образные трубки с ангидроном для поглощения определяемой воды и с аскаритом для поглощения углекислого газа. Слой ангидрона в трубке не должен доходить до шлифов на 5 мм. Поверх слоя ангидрона кладут небольшой слой ваты. Поглотитель и вату не следует плотно набивать. Трубку с аскаритом готовят так же, заполняя ее на одну треть ангидроном и на две трети аскаритом (ангидрон здесь служит для поглощения воды, выделяющейся при реакции между едким натром аскарита и CO_2 : $2 \cdot NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$). Заполненные трубки хранят закрытыми заглушкой или краном. Вес поглотительной трубки (вместе с поглотителем) должен составлять 10-20 г при определении содержаний воды менее 1 %. При определении больших содержаний можно пользоваться трубкой, вес которой вместе с поглотителем составляет 20-40 г.
- Заглушки для предохранения от попадания в поглотительные трубки влажного воздуха или углекислого газа. Кусочки резиновой, тщательно вымытой и высушенной трубки нужного диаметра длиной 15-20 мм затыкают с одного конца стеклянной оплавленной палочкой длиной 10-15 мм.
- Эксикатор, ГОСТ 25336.
- Ступка агатовая.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 7.2, 7.3.

7.4. Стандартные образцы состава

- Стандартные образцы состава (ГСО) или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием массовой доли связанной воды от 0,05 до 30 %, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл. 1). ГСО и АС должны быть близкими по составу и массовой доле к анализируемым пробам.

7.5. Реактивы и материалы

- Серная кислота, чда, ГОСТ 4207.
- Магний хлорнокислый $MgClO_4$ (ангидрон) с размером зерна 2-3 мм, ТУ 6-09-3880.
- Свинец хромовокислый, чда, ГОСТ 4524.

- Аскарит, ч, ТУ 6-09-4128.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортные с квалификацией не ниже чда.

7.6. Подготовка к выполнению анализа

7.6.1. Подготовка прибора к работе

Прибор для определения воды состоит из кварцевой трубки, обогреваемой трубчатой электрической печью, системы подачи, очистки и осушки воздуха и поглотительных трубок для улавливания определяемой воды и углекислого газа.

Отдельные элементы прибора располагают в порядке, показанном на рис. 1.

Неоттянутый (входной) конец кварцевой трубки закрывают каучуковой пробкой. Очищенный и высушенный воздух поступает в кварцевую трубку через впаянную отводную кварцевую трубку (рис. 1).

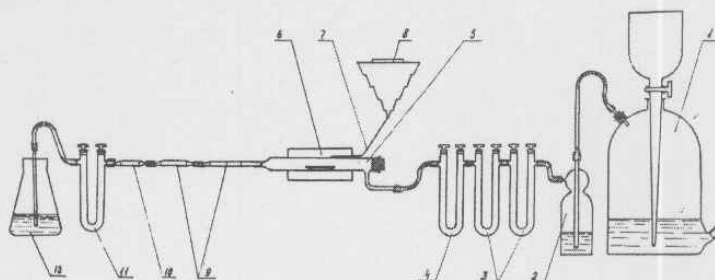


Рис. 1 Прибор для прямого определения воды

- 1 - газометр;
- 2 - осушающая склянка с H_2SO_4 ;
- 3 - U-образные трубки с аскаритом;
- 4 - U-образная трубка с ангидроном;
- 5 - кварцевая трубка
- 6 - трубчатая электрическая печь;
- 7 - термопара;
- 8 - милливольтметр;
- 9 - поглотительные трубки с ангидроном;
- 10 - поглотительная трубка с аскаритом;
- 11 - U-образная запорная трубка с аскаритом;
- 12 - склянка с H_2SO_4 для проверки скорости прохождения воздуха в системе.

Система подачи и высушивания воздуха состоит из следующих элементов:

- а) газометра (рис. 1);
- б) промывной склянки с концентрированной серной кислотой (рис. 1 поз. 2) для поглощения большей части влаги из поступающего в прибор воздуха (из газометра) и для контроля скорости прохождения воздуха через прибор (по счету пузырьков);
- в) двух U-образных трубок с аскаритом для очистки воздуха от углекислого газа (рис. 1 поз. 3);
- г) U-образной трубки с ангидроном для окончательной осушки поступающего в прибор воздуха (рис. 1 поз. 4).

К выходному оттянутому концу кварцевой трубки присоединяют две поглотительные прямые или U-образные трубки с ангидроном (рис. 1 поз. 9). Одна трубка служит для поглощения воды, выделяющейся из пробы, вторая - контрольная. Затем присоединяют одну прямую или U-образную трубку с аскаритом (рис. 1 поз. 10) для поглощения углекислого газа, выделяющегося из пробы, и вторую трубку с аскаритом (рис. 1 поз. 11) для защиты от попадания углекислого газа и влаги из воздуха. В конце системы присоединяют склянку с серной кислотой (рис. 1 поз. 12) для контроля прохождения воздуха в системе, что необходимо при проверке ее герметичности. Все части прибора соединяют встык при помощи резиновых трубок с возможно меньшим обнажением резины внутри соединения. Для удобства и надежности все соединительные отростки поглотительных трубок и оттянутый конец кварцевой трубки должны быть одного диаметра.

С помощью проволочных крючков трубки подвешивают к планке, укрепленной в штативе. В собранном виде кварцевая трубка и соединительные отростки поглотительных и очистительных трубок должны быть расположены на одной линии, горизонтально или с небольшим уклоном в сторону выхода воздуха. Перекосы недопустимы. Для установления температуры печи и ее контроля пользуются платино-платинородиевой термопарой с милливольтметром. Термопару помещают в канал печи над кварцевой трубкой таким образом, чтобы ее спай находился в зоне максимальной температуры, но не касался поверхности силитовых стержней.

Собранный прибор проверяют на герметичность. Для этого газометр заполняют воздухом, воронку газометра наполняют водой и пропускают воздух через прибор, открывая сначала кран газометра, затем последовательно, начиная от ближайшего к газометру, краны всех очистительных и поглотительных трубок. С помощью крана газометра устанавливают скорость прохождения воздуха через осушающую склянку с серной кислотой (рис. 1 поз. 2) 1-2 пузырька в секунду и проверяют соответствие скорости прохождения воздуха через склянку с серной кислотой в конце системы (рис. 1 поз. 12). Если скорость в последней склянке меньше, чем в первой, то это значит, что либо герметичность нарушена, либо в системе есть непроходимость воздуха. Закрывают кран на последней аскаритовой трубке (рис. 1 поз. 11), и если через 5-10 секунд прекратится появление пузырьков воздуха в осушающей склянке с серной кислотой (рис. 1 поз. 2), то это значит, что установка герметична. Если установка не герметична, то, чтобы определить, в какой именно части установки нарушена герметичность, поочередно проверяют каждую часть прибора так же, как при проверке всего прибора. Непроходимость системы проверяют так же, так и герметичность, поочередно отключая отдельные части системы. Устраняют найденные неисправности (заменяют негодные детали, уплотняют соединения и т.д.) и снова проверяют герметичность системы. Проверив систему, продолжают пропускать воздух через установку со скоростью 1-2 пузырька в секунду в течение 30 минут при 200-300°C (при анализе породы, отдающей воду при 400-600°C (сульфаты), кварцевую трубку предварительно нагревают до 150-200°C). После этого прибор готов для анализа.

7.6.2. Приготовление вспомогательных растворов

- Кислота серная для высушивания, предварительно обезвоженная нагреванием до появления паров серной кислоты. Хранят в склянке с притертой пробкой. Готовят в день применения.

- Хромат свинца $PbCrO_4$. Растирают в агатовой ступке около 5 г реактива, прокаливают в фарфоровой чашке при $600^{\circ}C$ в течение двух часов и хранят в эксикаторе. Перед употреблением снова прокаливают в течение 30 минут при $600^{\circ}C$.

- Аскарит с размером зерна 2-4 мм, ч, ТУ 6-09-4128.

7.7. Выполнение анализа

Навеску высушенной при $105-110^{\circ}C$ до постоянного веса пробы 0,1000-0,5000 г тщательно перемешивают на кальке с 0,7 г свежeproкаленного хромата свинца и помещают в свежeproкаленную при $900^{\circ}C$ в фарфоровую лодочку. Не прекращая доступа воздуха, заменяют поглотительные трубки, присоединив к оттянутому концу кварцевой трубки (рис. 1) две взвешенные трубки с ангидроном и одну с аскаритом и проверяют герметичность этой системы как указано выше. Затем закрывают кран подачи воздуха на U-образной трубке с ангидроном (рис. 1 поз. 4), открывают неоттянутый конец кварцевой трубки, ставят лодочку с навеской на край трубки и с помощью крючка из жаростойкой проволоки осторожно продвигают ее в нагретую (до $200-300^{\circ}C$) часть трубки. Сразу же закрывают неоттянутый конец кварцевой трубки и открывают кран подачи воздуха (рис. 1 поз. 4). Устанавливают скорость пропускания воздуха 1-2 пузырька в секунду и снова проверяют герметичность системы как указано выше. Затем с помощью регулирующего устройства повышают температуру печи до $900^{\circ}C$ в течение 40 минут. По достижении заданной температуры продолжают нагревание в течение 20 минут. Выключают печь и продолжают пропускать воздух в течение 40 минут. За это время температура печи падает до $200-300^{\circ}C$ и, следовательно, система может быть сразу использована для следующего определения: отсоединяют поглотительные трубки, заменяют их новыми и продолжают как указано выше. Если последующего определения не будет, то снятые трубки заменяют новыми и после охлаждения печи закрывают краны на аскаритовой трубке (рис. 1 поз. 11) и на газометре (рис. 1 поз. 1).

Снятые поглотительные трубки закрывают заглушками, помещают в незаряженный эксикатор и ставят в помещение, в котором находятся весы, на 1 час. Затем их помещают на 15 минут в шкафчик весов и взвешивают. Перед взвешиванием открывают кран трубки на 1 сек. для уравнивания давления. По разности в весе поглотительных трубок до и после определения вычисляют содержание связанной воды и диоксида углерода. Вторая поглотительная трубка с ангидроном, как правило, не должна меняться в весе.

Определение поправки на «контрольный» опыт.

Для одной и той же кварцевой трубки и системы очистки и осушки воздуха поправка должна быть постоянной. Два-три параллельных определения проводят также, как и при анализе исследуемого материала, но вместо лодочки с анализируемым материалом загружают лодочку с 0,7 г свежeproкаленного свинца.

7.8. Обработка результатов анализа

Содержание связанной воды определяют по формуле:

$$\%H_2O = \frac{(A_1 - A_0) + (B_1 - B_0) - C}{H} \cdot 100,$$

где A_1 - вес первой поглотительной трубки после определения, г;
 A_0 - вес первой поглотительной трубки до определения, г;
 B_1 - вес второй поглотительной трубки после определения, г;

B_o - вес второй поглотительной трубки до определения, г;

C - поправка на «контрольный» опыт, г

H - навеска пробы, взятая для определения, г.

Дополнение 1. Если одновременно с водой определяют и углекислоту, то содержание углекислоты вычисляют по формуле:

$$\%CO_2 = \frac{(B_1 - B_o) - C}{H} \cdot 100,$$

где B_1 - вес третьей (аскаритовой) поглотительной трубки после определения, г;

B_o - вес третьей (аскаритовой) поглотительной трубки до определения, г;

C - поправка на «контрольный» опыт, г

H - навеска пробы, взятая для определения, г.

Дополнение 2.

1) Материалы, отдающие воду при $> 900^\circ\text{C}$ и не содержащие летучих компонентов, можно анализировать без плавня при 1200°C . Определение ведут так же, как и при использовании плавня, но продолжительность нагревания от $200-300^\circ\text{C}$ до 1200°C увеличивают до 1 часа вместо 40 минут;

2) при анализе материалов, содержащих легко летучие оксиды серы (большая часть сульфатных минералов), определение можно проводить при 800°C , полностью сохраняя условия анализа основного варианта.

8. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ С ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ В ТРУБКАХ ПЕНФИЛЬДА

Под общим содержанием воды подразумевается суммарное содержание гигроскопической и связанной воды.

8.1. Сущность методики анализа

Методика заключается в выделении воды из навески пробы при прокаливании в стеклянных трубках Пенфильда (рис. 2), конденсировании выделившейся воды и взвешивании ее [3, 9].

В такой простой форме методика дает удовлетворительные результаты при следующих условиях: исследуемый результат выделяет воду в течение 15-20 минут при температуре, которую в состоянии выдержать тугоплавкое (молибденовое) стекло; проба не содержит значительных количеств оксида железа (II), карбонатов, органических веществ; отсутствуют элементы, способные образовать летучие соединения (сера, фтор, хлор и др.) [8].

Перечисленные элементы мешают определению по следующим причинам:

- оксид железа (II) восстанавливает воду до водорода и занижает результаты, так как образующийся оксид углерода остается в трубке;
- органические вещества завышают результаты вследствие окисления содержащегося в них водорода до воды;
- хлор, фтор, сера, выделяющиеся при нагревании пробы, также завышают результаты определения.

Многие породообразующие минералы выделяют только часть связанной воды при очень высокой температуре (800-900°C), которой стекло более 15 минут противостоять не может, а для выделения из них всей воды требуется значительно больше времени. Некоторые амфиболы, слюды, минералы каолиновой группы, ставролит, топаз, хондродит и даже столь обычные породообразующие минералы, как эпидоты, для полного выделения воды требуют температуру 900-1000°C и выше и продолжительность прокалывания 1-3 часа [8].

Таким образом, метод Пенфильда с непосредственным прокаливанием навески может применяться для точных анализов лишь с большими ограничениями [7].

Чтобы снизить температуру разложения и ускорить дегидратацию, измельченную, измельченную пробу смешивают с плавнем, способствующим разрушению кристаллической решетки минерала. При анализе силикатов плавнем может служить вольфрамат (паравольфрамат) натрия с температурой плавления 702°C. Смешивая измельченный материал с равным весовым количеством сплавленного вольфрамата натрия, можно понизить температуру, необходимую для разрушения, например, базальтового амфибола от 1200-1300°C до 800°C.

Описанный в ходе анализа метод Пенфильда с указанными выше ограничениями позволяет определять общее содержание массовой доли воды от 0,05 до 30 %.

8.2. Средства измерений

- Весы аналитические лабораторные, любого типа, 2 кл. точности, ГОСТ 24104.

8.3. Вспомогательное оборудование, посуда

- Водоструйный насос.
- Газовая горелка.
- Газовая паяльная горелка.

- Трубки Пенфильда из тугоплавкого (молибденового) стекла длиной 150-200 мм и внутренним диаметром 6-7 мм, имеющие на запаянном конце шарообразное расширение для навески пробы. На середине трубки имеется одно или два шарообразных расширения для сбора воды (рис. 2).

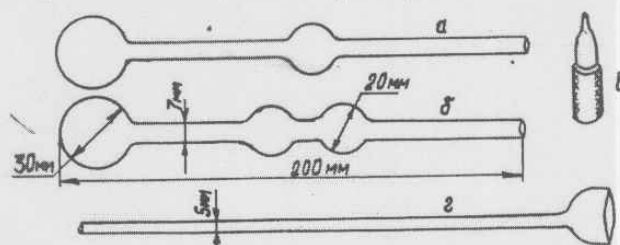


Рис. 2. Трубки Пенфильда

- а и б - различные формы трубок Пенфильда;
 в - насадка;
 г - стеклянная воронка.

- Воронки для засыпания навески в трубку.
- Насадки.
- Щипцы.
- Бумага фильтровальная.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 8.2, 8.3.

8.4. Реактивы и материалы

- Вольфрамат (паравольфрамат) натрия, чда, ГОСТ 18289.
- Серная кислота, чда, ГОСТ 4207.
- Магний хлорнокислый $MgClO_4$ (ангидрон) с размером зерна 2-3 мм, ТУ 6-09-3880.
- Свинец хромовокислый, чда, ГОСТ 4524.
- Аскарит, ч, ТУ 6-09-4128.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортные с квалификацией не ниже чда..

8.5. Выполнение анализа

Перед определением трубку Пенфильда высушивают следующим образом: в нее вводят доходящую до дна тонкую стеклянную трубку, соединенную с водоструйным насосом; трубку Пенфильда нагревают и одновременно просасывают через нее воздух. Высушенную трубку Пенфильда взвешивают, через стеклянную воронку всыпают в нее 0,5000-1,0000 г пробы, осторожно, чтобы не загрязнить стенок трубки частицами пробы, вынимают воронку и взвешивают трубку с анализируемым материалом. По разности определяют точную величину навески.

Открытый конец трубки закрывают насадкой (рис. 2 в), чтобы предотвратить возможную потерю воды при нагревании, а также для защиты от попадания влаги воздуха в трубку. Среднюю часть трубки с расширением, служащим холодильником, обматывают полоской ткани или фильтровальной бумаги, смоченной холодной водой: здесь конденсируются выделяющиеся при нагревании пары воды.

Трубку держат в руке почти в горизонтальном положении (с легким наклоном в сторону открытого конца) и нагревают шарик с навеской сначала на простой горелке, а затем в течение 10 минут на паяльной. Трубку во время нагревания поворачивают, чтобы избежать одностороннего оседания стекла вследствие его размягчения.

Закончив нагревание, запаянный конец трубки отплавляют, оттягивая его щипцами, и отбрасывают. Оставшуюся часть трубки с водой охлаждают, осторожно (чтобы трением не вызвать электризации поверхности трубки) обтирают сухой тряпочкой, выдерживают 20 минут в весовой комнате, снимают насадку и взвешивают. Взвешенную трубку высушивают, просасывая через нее воздух при нагревании (см. выше), охлаждают, выдерживают 20 минут в весовой комнате и снова взвешивают.

8.6. Обработка результатов анализа

Содержание общей воды определяют по формуле:

$$\%H_2O^{\pm} = \frac{A-B}{H} \cdot 100,$$

где A - вес трубки с водой, г;
 B - вес трубки после высушивания, г;
 H - навеска, г.

Определение содержания общей воды повторяют и берут среднее значение.

Вычитая из содержания общей воды отдельно определенное количество гигроскопической воды, получают содержание связанной воды.

9. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения заносят в протокол КХА в виде:

$$C \text{ и } \Delta, P = 0,95,$$

где C - результат анализа, выраженный массовой долей воды, %;
 Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации воды при $P = 0,95$

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

10. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

При выполнении анализа необходимо строго соблюдать методику выполнения определения.

По ходу анализа одновременно с партией проб выполняют «контрольный» опыт, результаты которого вычитают из результатов анализа.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 [10].

Правильность результатов контролируют в соответствии с ОСТ 41-08-265-04 [11].

При превышении норматива оперативного контроля D и/или K , эксперимент повторяют. В случае повторного превышения указанных нормативов выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

На основе результатов оперативного контроля измерений единичных проб можно сделать заключение о наличии ($D_K > D$, $K_K > K$) или отсутствии ($D_K < D$, $K_K < K$) грубого нарушения хода анализа.

11. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

11.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021.

11.2. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

11.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

11.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

11.5. При выполнении анализа необходимо строго соблюдать меры безопасности и руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитических лабораториях [12].

11.6. Закрытые помещения при использовании в них приборов должны быть оснащены вентиляцией.

11.7. Выполнение измерений может проводить химик-аналитик, владеющий техникой проведения анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П. Приготовление безводного перхлората магния («ангидрона») и применение его в качестве высушивающего вещества. Зав. лаб. IX, 8, 915, 1940 г.
2. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Количественный микрохимический анализ минералов и руд. Госхимиздат., М., 1961, стр. 338.
3. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. Изд. Мир, М., 1968, стр. 215.
4. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М. 2004.
5. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. Изд. АН СССР, 1961, стр. 14.
6. ОСТ 41-08-249-85. Управление качеством аналитических работ. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР. Общие требования. М., 1985.
7. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, М., 1957, стр. 831.
8. Гровс А. Анализ силикатов. Изд. ИЛ, 1953, стр. 93
9. Penfield S.L. On some methods for the determination of water. Am. J. Sci. 48, 31, 1894.
10. ОСТ 41-08-214-04. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М. 2004
11. ОСТ 41-08-265-04. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль воспроизводимости, правильности и точности результатов количественного химического анализа. М.2002.
12. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., изд. ВИЭМС, 1976.

**ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. Н.М. ФЕДОРОВСКОГО (ФГУП ВИМС)**

Аккредитованная метрологическая служба, аттестат рег. № 01.00115-01

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики количественного химического анализа № 120-Х

*Методика количественного химического анализа: Определение
гигроскопической и связанной воды в горных породах и минералах
гравиметрическим методом.*

разработана Центральная лаборатория Северозападного ГУ

*дополнена и актуализирована ФГУП «Всероссийский научно-
исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского»
(ФГУП «ВИМС»).*

*аттестована в соответствии с ГОСТ 8.563-96, с изменениями № 1 и № 2 и
ОСТ 41-08-205-04.*

*Аттестация осуществлена: по результатам метрологической экспертизы
материалов по разработке методики количественного химического анализа.*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Диапазон измерений, значения показателя точности (погрешности) методики при доверительной вероятности $P=0,95$.

Диапазон измерений массовой доли воды, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность измерений), $\pm\Delta$ массовая доля, %
0,050 – 0,099	0,41 С
0,10 – 0,19	0,27 С
0,20 – 0,49	0,22 С
0,50 – 0,99	0,18 С
1,0 – 1,9	0,14 С
2,0 – 4,9	0,11 С
5,0 – 9,9	0,07 С
10,0 – 19,9	0,04 С
20 – 29,9	0,03 С

2. Значения нормативов (пределов) контроля погрешности результатов измерений.

2.1. Диапазон измерений, значения нормативов (пределов) контроля внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости.

Диапазон измерений массовой доли воды, %	Значения нормативов (пределов) (для двух результатов измерений $m=2$) массовая доля, %	
	внутрилабораторного контроля, $P=0,90$	внешнего контроля, $P=0,95$
0,050 – 0,099	0,49 С	0,58 С
0,10 – 0,19	0,32 С	0,38 С
0,20 – 0,49	0,26 С	0,31 С
0,50 – 0,99	0,21 С	0,25 С
1,0 – 1,9	0,17 С	0,20 С
2,0 – 4,9	0,13 С	0,16 С
5,0 – 9,9	0,08 С	0,10 С
10,0 – 19,9	0,047 С	0,056 С
20 – 29,9	0,036 С	0,042 С

2.2. Диапазон измерений значения нормативов оперативного контроля погрешности (точности) при проведении контроля с использованием образцов для контроля.

Диапазон измерений массовой доли воды, %	Норматив внутрилабораторного контроля погрешности, К, массовая доля, % ($P=0,90$)	Норматив внешнего контроля погрешности, К, массовая доля, % ($P=0,95$)
0,050 – 0,099	0,35 С	0,41 С
0,10 – 0,19	0,23 С	0,27 С
0,20 – 0,49	0,19 С	0,22 С
0,50 – 0,99	0,15 С	0,18 С
1,0 – 1,9	0,12 С	0,14 С
2,0 – 4,9	0,09 С	0,11 С
5,0 – 9,9	0,06 С	0,07 С
10,0 – 19,9	0,034 С	0,04 С
20 – 29,9	0,025 С	0,03 С

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль правильности результатов анализа;

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

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения анализа приведен в документе на методику анализа.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04. Контроль стабильности и правильности результатов анализа выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 (раздел 7), ОСТ 41-08-265-04.

Дата выдачи свидетельства: «13» апреля 2006 г.

Срок действия до: «13» апреля 2011 г.

УТВЕРЖДЕНО

Заместитель Генерального директора
ФГУП ВИМС



Рогожин А.А.