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



Научный совет по аналитическим методам

Химические методы
Инструкция № 195-Х

БАРИЙ

Москва
1982

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по ана аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможныхискажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Химические методы
Инструкция № 195-Х

Согласовано
Зам. начальника
Технического управления
Мингео СССР
И.И.Малков

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ В БАРИТОВЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1982

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.Х.76 инструкция № 195-Х рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 36 от 14.I.81 г.)

Председатель НСАМ — Г.В.Остроумов

Председатель секции химических методов — Л.Н.Любимова

Ученый секретарь — Р.С.Фридмен

Инструкция № 195-Х рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.81 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 36 от 14.I.81) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I марта 1982 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ В БАРИТОВЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ*)

Сущность метода

В методике, предложенной Л.Д.Долаберидзе, К.А.Жгенти, Д.К.Камкамидзе и А.Г.Джалиашвили[2], барий определяют весовым методом в виде сульфата после отделения от мешающих элементов.

Вместе с сульфатом бария осаждается сульфат сопутствующего ему стронция. При повышенном относительном содержании стронция (от 2 до 15% отн.) в результаты определения бария вносят соответствующую поправку.

Для отделения кислоторастворимых соединений кальция, свинца, железа и других элементов навеску обрабатывают соляной и азотной кислотами. Для связывания свинца добавляют хлористый натрий[6]. При разложении проб, содержащих флюорит, добавляют борную кислоту[3].

Нерастворимый остаток после обработки соляной и азотной кислотами разлагают фтористоводородной и серной кислотами. Далее, в зависимости от объекта анализа, остаток сплавляют с пиросульфатом калия (первый вариант) или с углекислым натрием (второй вариант). В последнем случае осадок карбонатов отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте и осаждают барий в виде сульфата.

Осадок сульфата бария, полученный любым вариантом, очищают от примесей мешающих элементов, растворяя его в концен-

---

*) Внесено в НСАМ химико-аналитической лабораторией КИМСа

трированной серной кислоте и вливая полученный раствор в холодную воду[1].

Первый вариант анализа менее трудоемок и менее длителен. Кроме того, при сплавлении баритовой руды с пиросульфатом калия платиновая посуда не деформируется, как это происходит при сплавлении с содой, и служит значительно дольше[7].

Некоторые минералы не разлагаются полностью при обработке навески кислотами и сплавлением с пиросульфатом калия. К таким минералам относятся касситерит, циркон, топаз, ставролит, турмалин. Не разлагаются полностью и некоторые блеклые руды[3]. Присутствие неразложившихся минералов легко заметить по мути, остающейся после растворения осадка сульфата бария в концентрированной серной кислоте. Муть легко заметна даже если содержание неразложившихся минералов не превышает 0,1% абс. Хотя эти минералы редко встречаются в баритовых рудах, возможность применения первого варианта хода анализа следует уточнять для руд каждого нового месторождения, лучше всего на пробах с низким содержанием бария или на хвостах обогащения. При определении бария в рудах, содержащих значимые количества минералов, не разлагающихся сплавлением с пиросульфатом калия, следует применять второй вариант хода анализа.

По воспроизводимости и правильности результатов оба варианта равноценны.

Стронций количественно сопутствует барию в ходе анализа, и 1,0% окиси стронция эквивалентен 1,2% окиси бария. В большинстве случаев содержание окиси стронция в баритовых рудах не превышает 1-3% от содержания бария, и поправкой на стронций можно пренебречь, так как вызываемая этим систематическая ошибка незначима на фоне случайной ошибки, допустимой при анализах Ш категории. При повышенном содержании стронция (но не более 15% от содержания бария) его определяют и вводят поправку; если же содержание окиси стронция превышает 15% от содержания окиси бария, методику применять не рекомендуется, так как ошибка, допущенная при определении стронция, может существенно повлиять на правильность результатов определения бария по разности. В ходе ана-

лиза стронций не теряется, и его можно определить как в осадке сульфатов, так и в отдельной навеске, например, пламенно-фотометрическим методом.

Первый вариант хода анализа рекомендуется для определения 0,5–65,0% окиси бария в баритовых и барито-полиметаллических рудах, а также продуктах обогащения этих руд, содержащих незначительные количества минералов, не разлагающихся фтористоводородной кислотой и сплавлением с пиросульфатом калия.

Второй вариант хода анализа рекомендуется для определения 0,5–65,0% окиси бария в баритовых рудах сложного состава.

Навеску пробы рассчитывают таким образом, чтобы содержание окиси бария в ней не превышало 300–330 мг; при анализе хвостов обогащения навеска должна содержать не менее 10 мг окиси бария.

В табл. I приведены допустимые расхождения между основными и повторными определениями бария[5] ($Д_{доп}$), расхождения, полученные авторами инструкции ($Д_{эксп}$), и запас точности ($Z = \frac{Д_{доп}}{Д_{эксп}}$).

Таблица I

Допустимые расхождения[5] ($Д_{доп}$), фактические расхождения ($Д_{эксп}$) и запас точности (Z)

Содержание BaO, %	$Д_{доп}$, отн.%	$Д_{эксп}$, отн.%	Z
60 - 69,99	-	I,5	5,3
50 - 59,99	-	I,7	4,8
40 - 49,99	8	I,9	4,2
30 - 39,99	II	2,2	4,9
20 - 29,99	I5	2,8	5,4
I0 - I9,99	20	4,2	4,8
5 - 9,99	25	6,I	4,I
2 - 4,99	30	I0,5	2,9
I - I,99	36	I5,5	2,3
0,5 - 0,99	44	23	I,9

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная $d^{*)}$ = 1,40
2. Кислота борная
3. Кислота серная d = 1,84 и разбавленная 1:1
4. Кислота соляная d = 1,19 и разбавленная 1:2 и 1:3
5. Кислота фтористоводородная 40%-ная
6. Калий пиросернокислый (пиросульфат калия)
7. Натрий углекислый безводный и 1%-ный раствор
8. Натрий хлористый

Ход анализа

Навеску истертой до-200 меш пробы 0,5000-2,000 г помещают в стакан емкостью 200 мл, смачивают водой и приливают 15 мл соляной кислоты d 1,19. Если в пробе содержится флюорит, добавляют 0,5 г борной кислоты**). Кипятят 10-15 мин, приливают 5 мл азотной кислоты d 1,14, 5-8 капель серной кислоты 1:1 и продолжают нагревать раствор до тех пор, пока нерастворимый остаток станет белым или светлосерым. Раствор упаривают до 1-2 мл, приливают 5 мл соляной кислоты d 1,19 и снова упаривают до 1-2 мл.

К остатку прибавляют 2 г хлористого натрия, 10 мл соляной кислоты 1:2, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на водяной бане в течение 5-10 мин. Приливают около 50 мл горячей воды, кипятят несколько минут и отфильтровывают нерастворившийся остаток через плотный фильтр (с синей лентой) с фильтробумажной массой. Первые порции фильтрата пропускают через фильтр повторно. Осадок на фильтре промывают теплой водой, содержащей 3-4 капли серной кислоты 1:1 в 100 мл.

---

*) d - относительная плотность.

**) 0,5 г борной кислоты достаточно для разложения до 0,6 г фтористого кальция.

I вариант хода анализа
(баритовые, барито-полиметаллические руды, продукты обогащения)

Фильтр с нерастворившимся остатком переносят в платиновую чашку, озоляют и сжигают. К остатку приливают 8-10 капель серной кислоты 1:1 и 10-15 мл фтористоводородной кислоты. Чашку осторожно нагревают на электроплитке, периодически перемешивая содержимое вращательным движением, до выделения густых паров серной кислоты. В остывшую чашку приливают около 5 мл фтористоводородной кислоты и снова нагревают до полного удаления паров серной кислоты. К остатку прибавляют 4-5 г пиросульфата калия, чашку помещают в слабо нагретую муфельную печь и постепенно повышают температуру, пока дно муфеля не накалится до темно-красного цвета. Сплавление продолжают, перемешивая периодически содержимое чашки вращательным движением, до получения прозрачного жидкого сплава над осадком сульфата бария. Остывший сплав выщелачивают в стакане емкостью 200 мл горячей водой, содержащей в 100 мл 2-3 капли серной кислоты 1:1. Полученный раствор разбавляют до 100 мл, кипятят несколько минут и оставляют до следующего дня.

Осадок сульфата бария отфильтровывают через плотный фильтр с фильтробумажной массой (первые порции фильтрата пропускают через фильтр повторно)и промывают 5-6 раз теплой водой, слегка подкисленной серной кислотой 1:1(2-3 капли на 100 мл). Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, сушат, озоляют при температуре не выше 550°С и прокаливают при 700-800°С.

II вариант хода анализа
(баритовые руды сложного состава)

Фильтр с нерастворившимся остатком помещают в платиновый тигель, сушат и озоляют при возможно низкой температуре. К остатку приливают 8-10 капель серной кислоты 1:1 и 10-15 мл фтористоводородной кислоты. Выпаривают до полного удаления паров серной кислоты, приливают 5 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 6-8 г углекислого натрия. Сплав выщелачивают в стакане емкостью

300 мл горячей водой (100 мл). Полученный раствор нагревают до полного разложения сплава, фильтруют через плотный фильтр и промывают осадок горячим 1%-ным раствором углекислого натрия до отрицательной реакции на сульфат-ион. Осадок смывают с фильтра водой в тот же стакан, фильтр промывают теплой соляной кислотой 1:3 (12-15 мл), а затем теплой водой, собирая промывные воды в стакан с осадком, и кипятят несколько минут. Если в растворе останутся нерастворившиеся частицы или муть, раствор фильтруют через тот же фильтр и промывают фильтр водой, слегка подкисленной соляной кислотой. Фильтрат разбавляют водой до 200 мл и нагревают до кипения. Медленно, при перемешивании приливают 10 мл серной кислоты 1:3 и оставляют стакан на 2-3 часа на теплой плитке.

На следующий день осадок сульфата бария отфильтровывают через плотный фильтр с фильтробумажной массой (первые порции фильтрата пропускают через фильтр повторно) и промывают 5-6 раз теплой водой, слегка подкисленной серной кислотой 1:1 (2-3 капли на 100 мл).

Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, сушат, озоляют при температуре не выше 550°С и прокаливают при 700-800°С.

Полученный по I или II варианту осадок сульфата бария очищают от примесей переосаждением. В остывший тигель вносят 5-8 мл серной кислоты d 1,84 и нагревают до полного растворения осадка. Остывший раствор выливают в стакан емкостью 200 мл, в который предварительно наливают 50-70 мл холодной воды. Тигель тщательно обмывают водой, сливая ее в тот же стакан, и протирают внутри кусочком фильтровальной бумаги, который присоединяют к фильтру с осадком при последующем озолении. Раствор разбавляют до 100-150 мл, кипятят несколько минут (или выдерживают 2 часа на теплой плитке) и оставляют до следующего дня. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр с фильтробумажной массой и промывают 5-6 раз слегка подкисленной теплой водой (2-3 капли серной кислоты 1:1 на 100 мл). Фильтр с осадком озоляют при температуре не выше 550°С и свободном доступе воздуха, а затем прокаливают при 800°С до постоянного веса [4], охлаждают и взвешивают.

Вычисление результатов определения

Содержание окиси бария в пробе (С,%) вычисляют по формуле:

$$C = /A - \frac{1{,}772 \cdot B \cdot H}{100} / \cdot \frac{0{,}657 \cdot 100}{H} \%,$$

где: А -вес осадка сульфатов бария и стронция, г;

В -содержание окиси стронция, % абс.;

Н -навеска, г;

1,772 - фактор пересчета окиси стронция на сульфат стронция:

0,657 - фактор пересчета сульфата бария на окись бария.

Если присутствием стронция можно пренебречь, содержание окиси бария рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{A \cdot 0{,}657 \cdot 100}{H} \%.$$

Литература

1. Гровс А. Анализ силикатов М., изд. иностр. лит-ры, 1953, стр. 101.

2. Долаберидзе Л.Д., Камкамидзе Д.К., Жгенти К.А., Тауглих П.А. Ускоренные методы определения бария в рудах и продуктах обогащения. Труды Кавказского института минерального сырья (КИМС), В.У. (7) серия технологическая. Тбилиси, 1963, стр. 57-79.

3. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов М., Мир, 1968.

4. Лайтинен Г.А. Химический анализ, М., Химия, 1966, стр. 218.

5. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, М., ВИМС, 1975.

6. Файнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов М., Металлургиздат, 1963, стр. 650.

7. Хухия В.Л. Изучение применимости ускоренного метода анализа барита к различным рудам. В сб. "Химические и физико-химические методы анализа минерального сырья". Госгеолтехиздат, М., 1955, стр. 69.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х	№ 103-Х
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-ЯФ	№ 116-ЯФ
№ 13-Х	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-ЯФ	№ 158-ЯФ
№ 69-Х	№ 163-Х
№ 78-Х	№ 174-Х
№ 102-С	№ 177-С

Инструкция № 195-Х

Заказ № 31. Л-85746. Подписано к печати 11/Ш-82г.
Объем 0,5 уч.-изд.л. Тираж 1000

Ротапринт ОЭП ВИМСа

ВНЕСЕНО
Научным советом по аналитическим методам
I.XII.1974 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Начальник управления научно-исследовательских организаций Минчермета СССР, член коллегии
25 декабря 1974 г. Н.П.ЛАВЕРОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Точность анализа

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля[x] (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержаниях каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±1,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержаниях каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±1,50%	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержаниях каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержаниях каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IV	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
V	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
VI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
VII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-10 пар (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
VIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

x) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВИМС, 1975г.

gost.e-ecolog.ru