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



Научный совет по аналитическим методам

Химические методы
Инструкция № 183-Х

БАРИЙ

Москва
1981

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 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 возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Химические методы
Инструкция № 183-Х

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ В БАРИТОВЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ С ПОВЫШЕННОЙ ТОЧНОСТЬЮ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1981

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. инструкция № 183-Х рассмотрена и рекомендована Научным советом аналитическим методам к применению для особо точного анализа - I категория

/ Протокол № 33 от 30.I.79 г. /

Председатель НСАМ Г.В.Остроумов

Председатель секции химических методов Л.Н.Любимова

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 183-Х рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам / протокол № 33 от 30.I.79 г. / и утверждена ВИМСом с введением в действие с I января 1981 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ В БАРИТОВЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ С ПОВЫШЕННОЙ ТОЧНОСТЬЮ[x/]

Сущность метода

Методика определения бария с повышенной точностью, разработанная Л.Д.Долаберидзе, К.А.Кгенти, А.Г.Джалиашвили и М.К.Шанидзе, заключается в разложении навески пробы соляной и азотной, а затем фтористоводородной и серной кислотами, сплавлении нерастворимого остатка с содой, последующем растворении отфильтрованного осадка карбонатов в соляной кислоте и осаждении бария в виде хромата методом возникающих реагентов; затем хромат бария переводят в сульфат и взвешивают.

Навеску обрабатывают соляной и азотной кислотами, чтобы отделить барий от цветных металлов, железа, кальция и некоторых других элементов. Для связывания свинца в прочное комплексное соединение в раствор добавляют хлорид натрия, а при большом содержании свинца – трилон Б.

Обработка навески фтористоводородной и серной кислотами позволяет отделить барий от многих элементов[2] и предотвращает образование силикатов бария при сплавлении нерастворимого остатка с содой.

Чтобы устранить опасность потери бария на фильтрах в виде сульфата при растворении карбонатов и в виде карбоната или сульфата при отделении осадка полуторных окислов, осадок карбонатов смывают с фильтра водой, раство-

x/ Внесено в НСАМ химико-аналитической лабораторией КИМСа.

ряют в соляной кислоте, а затем, не отделяя предварительно полуторные окислы аммиаком[x], осаждают хромат бария. Однако при анализе образцов, содержащих касситерит и блеклые руды, ход анализа несколько меняется: осадок карбонатов растворяют непосредственно на фильтре, так как в этом случае даже сплавление с содой не гарантирует полного разложения касситерита и некоторых блеклых руд.

При отделении бария от стронция во избежание соосаждения стронция с хроматом бария в настоящей методике хромат бария осаждают из солянокислого раствора, медленно повышая pH до 6,1-6,4 за счет гидролиза мочевины [6-10]. Стронций количественно остается в растворе, если содержание окиси стронция в навеске не превышает 8 мг. При содержании в навеске 13 мг окиси стронция /25 мг сульфата стронция/ в осадок попадает только 0,5-0,7 мг SrO. Если содержание окиси стронция в навеске превышает 13 мг, осадок хромата бария растворяют в соляной кислоте и осаждают повторно. Обычно содержание окиси стронция в баритовых рудах не превышает 2-2,5%, что соответствует 2-2,5 мг SrO в навеске 1 г, и, следовательно, осадок хромата бария переосаждать не требуется. Даже при очень большом содержании стронция в пробе /десятки процентов/ осадок хроматов достаточно переосадить всего один раз. Ориентировочное содержание стронция следует определять заранее одним из физических методов.

При анализе проб, содержащих неразлагающиеся в кислотах минералы, в осадок хроматов могут попасть железо, титан, кремний. Чтобы полностью отделить барий от этих элементов, осадок хроматов растворяют в соляной кислоте, восстанавливают хром VI до хрома III аскорбиновой кислотой в присутствии трилона Б, осаждают сульфат бария и обрабатывают его фтористоводородной и серной кислотами.

Наиболее ответственным моментом в ходе анализа является осаждение хромата бария и перевод его в сульфат.

---

[x] В отличие от обычного метода[1], по которому полуторные окислы осаждают и отфильтровывают перед осаждением хромата бария.

При этом необходимо особенно тщательно соблюдать указания инструкции /концентрация и объем растворов, условия кипячения растворов и т.д./.

Чтобы свести к минимуму потери бария, осадок $BaSO_4$ отфильтровывают через двойной фильтр с синей лентой с добавлением фильтробумажной массы. Тем не менее, в ходе анализа за счет растворимости осадка и сорбции на фильтрах теряется до 2 мг окиси бария. Поэтому в результаты анализа вносят поправку на систематическую ошибку, величину которой устанавливают по результатам определения бария в чистом сульфате бария, проведенном через ход анализа одновременно с навесками проб. Содержание бария в навеске сульфата бария должно быть близким к содержанию бария в навеске анализируемой пробы, найденному ускоренным методом.

При анализе баритовых руд целесообразно использовать навески пробы, в которых содержится 300-500 мг сульфата бария. При низких содержаниях бария в навеске должно содержаться не менее 30 мг сульфата бария /1% окиси бария в навеске 2,0000 г/[х]. С каждой партией проб анализируют три навески реактива сульфата бария.

Методика рекомендуется для определения бария в баритовых рудах и продуктах их обогащения, содержащих от 1% до 65% BaO.

Методика опробована на барито-полиметаллических рудах ряда месторождений и продуктах их обогащения, а также на стандартных образцах марганцевых руд.

В табл. 1 даны допустимые расхождения[5] между основными и повторными определениями бария для 1 категории / $\frac{Д_{доп}}{3}$ /, расхождения, полученные авторами инструкции /$Д_{эксп}$/, и запас точности / $Z = Д_{доп}/Д_{эксп}$ /.

х/ При арбитражных анализах одновременно анализируют три параллельные навески каждой пробы.

Таблица I

Допустимые расхождения для I категории /$\frac{Д_{доп}}{3}$/, фактические расхождения /$Д_{эксп}$/ и запас точности / z /

Содержание BaO,%	$\frac{Д_{доп}}{3}$, отн.%	$Д_{эксп}$ отн.%	z
50 - 59,99	-	0,73	3,7 х/
40 - 49,99	2,7	I,I	2,5
30 - 39,99	3,7	I,8	2,0
20 - 29,99	5	-	-
I0 - I9,99	6,6	I,I	6,0
5 - 9,99	8,3	-	-
2 - 4,99	I0	2,7	3,7
I - I,99	I2	3,5	3,4

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная d хх/ = I,40.

2. Кислота серная d = I,84 и разбавленная I:I.

3. Кислота соляная d = I,I9 и разбавленная I:3.

4. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.

5. Кислота аскорбиновая, свежеприготовленный 5%-ный раствор.

6. Аммоний сернокислый, 3%-ный раствор.

7. Аммоний уксуснокислый, 40%-ный раствор. Навеску соли 400г растворяют при нагревании в 700 мл воды, фильтруют, охлаждают и доливают водой до I л. Так как в ходе анализа к растьору, содержащему 28 мл HCl I:3, приливают I8 мл раствора ацетата аммония, следует проверить, получается ли при таком соотношении pH=3,9±0,I. Для этого I8 мл раствора уксуснокислого аммония смешивают с 28 мл HCl I:3. Величина pH смеси должна быть 3,9±0,I. В противном случае в приготовленный 40%-ный раствор вносят дополнительное

х/ Запас точности рассчитан по отношению к допустимому расхождению для интервала 40-49,99%.

хх/ d - относительная плотность.

количество ацетата аммония или разбавляют раствор водой. Цилиндром емкостью 25 мл снова отбирают 18 мл раствора, смешивают с 28 мл HCl 1:3 и измеряют pH. Ацетат аммония или воду добавляют до получения pH=3,9±0,1.

8. Барий сернокислый х.ч. или приготовленный в лаборатории[3]. Сульфат бария может содержать значимое количество воды[4]. Поэтому истинное содержание бария в препарате, применяемом в качестве контрольного образца, устанавливают следующим образом. Навеску сульфата бария 0,5000 г обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами, а затем растворяют в серной кислоте. Раствор вливают в 100-150 мл воды, нагревают до кипения, выдерживают в теплом месте 2-3 часа и оставляют на ночь. Фильтруют через двойной фильтр с синей лентой с добавлением фильтробумажной массы. Осадок на фильтре сушат, озоляют фильтр и прокаливают при 750°С. В результат определения вносят поправку на вес золы фильтра и фильтробумажной массы.

9. Калий двухромовокислый, 10%-ный раствор.

10. Натрий углекислый безводный и 1%-ный раствор.

11. Натрий хлористый.

12. Мочевина.

13. Трилон Б, 10%-ный раствор.

14. Ацетатный буферный раствор с pH = 4,2. Смешивают 120 мл ледяной уксусной кислоты с 200 мл аммиака, разбавленного 1:4, и добавляют 200 мл воды.

15. Раствор для промывания осадка сульфата бария. Смешивают 4 мл ледяной уксусной кислоты с 50,0 мл аммиака, разбавленного 1:5. Отбирают 10 мл полученного раствора, вносят 2 г сульфата аммония и доливают водой до 1 л.

16. Раствор для промывания осадка хромата бария: 50 мл 10%-ного раствора двухромовокислого калия доливают водой до 1 л.

Ход анализа

Навеску истертой до -200 меш пробы 0,5-2,0 г помещают в стакан на 200 мл, приливают 15 мл соляной кислоты d 1,19 и нагревают в течение 10-15 мин. Приливают 5 мл

азотной кислоты d I,40, 5-8 капель[x] серной кислоты I:I и продолжают нагревать до тех пор, пока нерастворимый остаток не станет белым или светло-серым. Раствор упаривают до I-2 мл, приливают 5 мл HCl d I,I9 и снова упаривают до I-2 мл / для удаления азотной кислоты /[xx]. К остатку прибавляют 2 г хлорида натрия, I0 мл соляной кислоты I:2, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на водяной бане в течение 5-I0 мин. Приливают около I00 мл горячей воды, кипятят несколько минут, затем отфильтровывают нерастворимый остаток через двойной плотный фильтр с фильтробумажной массой. Первые порции фильтрата пропускают через фильтр повторно. Осадок промывают теплой водой, содержащей в I00 мл 2-3 капли серной кислоты I:2 и 2 мл соляной кислоты I:I.

Фильтр с осадком переносят в платиновую чашку диаметром 7 см, сушат, медленно озоляют при доступе воздуха приблизительно при 400-500°С, охлаждают, приливают I-2 мл серной кислоты I:I и I0-I5 мл фтористоводородной кислоты. Раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты, охлаждают, приливают I0 мл серной кислоты d I,84 и нагревают до полного растворения сульфата бария. В присутствии минералов, не разлагающихся кислотами, раствор может остаться мутным. Раствор охлаждают и вливают в 50-70 мл холодной воды. При этом сульфат бария выпадает в осадок. Платиновую чашку ополаскивают водой и тщательно протирают кусочком фильтровальной бумаги, который присоединяют к осадку. Раствор выдерживают два часа в теплом месте и оставляют на ночь. На следующий день раствор фильтруют че-

---

[x] При большом содержании витерита добавляют I0-I2 капель H_2SO_4 I:I, чтобы осадить барий, входящий в состав витерита.

[xx] Если содержание свинца в навеске превышает I5-20 мг, раствор, полученный после удаления азотной кислоты, нейтрализуют аммиаком по метилоранжу. Приливают I0 мл I0%-ного раствора трилона Б, I0 мл буферного раствора с pH=4,2, 50 мл воды, кипятят несколько минут и отфильтровывают осадок через плотный фильтр с фильтробумажной массой. Осадок промывают раствором для промывания сульфата бария, фильтр с осадком переносят в платиновую чашку и продолжают по ходу анализа.

рез двойной плотный фильтр с фильтробумажной массой. Первые порции фильтрата пропускают через фильтр повторно. Осадок промывают теплой водой, слегка подкисленной серной кислотой /2-3 капли серной кислоты на 100 мл воды/.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сушат и медленно озоляют при 400-500° С. Осадок сплавляют с 10 г углекислого натрия. Сплав выщелачивают 100 мл горячей воды в стакане емкостью 500 мл. Раствор нагревают до полного разложения сплава, фильтруют через плотный фильтр и промывают осадок 1%-ным раствором углекислого натрия до отрицательной реакции на сульфат-ион с BaCl$_2$. Если не предполагается присутствие в пробе касситерита или бледной руды, осадок смывают с фильтра водой в стакан на 500 мл, фильтр промывают 28 мл теплой соляной кислоты 1:3 /из мерного цилиндра/, а затем горячей водой собирая промывные воды в стакан с осадком карбонатов. Если присутствие в пробе касситерита или бледной руды возможно, осадок карбонатов растворяют на фильтре соляной кислотой 1:3 (20 мл) и промывают фильтр горячей водой, в 1 л которой содержится 1 мл соляной кислоты d 1,19.

В обоих случаях фильтрат разбавляют водой до 225-250 мл и нагревают до кипения. Стакан снимают с плитки и медленно, при перемешивании приливают 10 мл 40%-ного раствора уксуснокислого аммония, а затем 25 мл 10%-ного раствора двухромовокислого калия. Вносят 10 г мочевины и кипятят точно 2 час.-2ч.10 мин. Объем раствора все время поддерживают равным 225-250 мл, добавляя почти кипящую воду. Горячий раствор декантируют через плотный фильтр, при необходимости нагревая раствор почти до кипения. Осадок в стакане промывают три раза декантацией горячим раствором для промывания хромата бария, сливая жидкость через тот же фильтр. Небольшие количества хромата бария, попавшие на фильтр, растворяют в 20 мл соляной кислоты 1:3, фильтрат собирают в стакан, в котором находится основной осадок хромата бария. Фильтр промывают два-три раза горячей водой. К раствору, нагретому до 70-80°С, приливают 10 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 15 мл 10%

ного раствора трилона Б и при перемешивании постепенно 18 мл 40%-ного раствора ацетата аммония. Раствор кипятят 10–15 мин, доливают до 250 мл теплой водой, снова нагревают до кипения, медленно, при перемешивании приливают 30 мл 3%-ного раствора сульфата аммония и выдерживают два часа в теплом месте. На следующий день осадок сульфата бария отфильтровывают через двойной плотный фильтр с фильтробумажной массой /первые порции фильтрата пропускают через фильтр повторно/ и промывают два–три раза раствором для промывания сульфата бария. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сушат и озоляют при 400–500°С.

Осадок смачивают 1–2 мл серной кислоты 1:1, приливают 5–10 мл фтористоводородной кислоты и упаривают до выделения паров серной кислоты. К остывшему остатку приливают 5–8 мл серной кислоты d 1,84 и нагревают до полного растворения сульфата бария. Раствор вливают в 50–70 мл холодной воды. Тигель ополаскивают водой и протирают стенки его фильтровальной бумагой. Стакан с осадком выдерживают на теплой плитке в течение двух часов и оставляют на ночь.

На следующий день раствор фильтруют через двойной плотный фильтр с фильтробумажной массой. Первые порции фильтрата пропускают через фильтр повторно. Осадок промывают два–три раза теплой водой, слегка подкисленной серной кислотой. Фильтр с осадком сушат, озоляют при возможно низкой температуре /400–500°С/, прокаливают до постоянного веса при 750–800°С и взвешивают.

Одновременно с пробами анализируют три навески реактива сульфата бария, чтобы найти величину систематической ошибки, вызываемой потерей бария в ходе анализа, и внести поправку в результаты анализа проб.

Вычисление результатов анализа

1. Определяют истинное содержание $BaSO_4$ в порошке реактива сульфата бария:

Навеска реактива – 500 мг;

После растворения в H_2SO_4 найдено /в среднем/ – – 500,4 мг;

Вес золы фильтра и фильтробумажной массы – 0,7 мг[х];

В 500 мг реактива содержится $BaSO_4$ – 499,7 мг.

2. Определяют величину поправки по холостому опыту с реактивом $BaSO_4$:

Навеска реактива – 500,0 мг;

Фактически в навеске содержится $BaSO_4$ – 499,7 мг;

В результате анализа найдено /в среднем/ – 497,1 мг[хх];

Следовательно, в ходе анализа потеряно $BaSO_4$ – 2,6 мг.

3. Находят содержание $BaSO_4$ в пробе, вводя поправку в результат определения:

Навеска пробы – 500 мг;

Найдено $BaSO_4$ / в среднем / – 450,0 мг[хх];

Поправка – – 2,6 мг;

Содержание $BaSO_4$ в навеске – 452,6 мг.

4. Для пересчета $BaSO_4$ на BaO полученный результат умножают на коэффициент 0,6570:

$$452,6 \times 0,6570 = 297,4 \text{ мг BaO}$$

5. Содержание BaO в анализируемом материале рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{A}{H} \cdot 100,$$

где C – содержание BaO в пробе, %;

H – навеска пробы, мг;

A – найденное в навеске количество BaO, мг.

В настоящем примере содержание BaO в анализируемом материале составляет:

$$\frac{297,4}{500} \cdot 100 = 59,48\ \%.$$

[х] 0,7 мг – вес золы двух беззольных фильтров + 20% от этой величины (вес золы фильтробумажной массы). Фильтробумажную массу для фильтрования последнего осадка сульфата бария готовят из беззольных фильтров.

[хх] Средний вес осадков $BaSO_4$, полученных по ходу анализа, без поправки на вес фильтра.

Литература

I. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гоффман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М. Госхимиздат, 1957, 640.

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

3. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. М., ГХИ, 1955, стр. 90.

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. Cochran E.M., Inskip E.B., King P., Ziegber H.W. J. of Pharmaceutical Sciences, 1968, 57, 1215.

7. Gordon L., Firsching F.H. Anal. Chem., 1954, 26, 759.

8. Norwitz G. Analyst, 1965, 90, 554.

9. Norwitz G. Anal. Chem., 1961, 33, 312.

10. Wilkinson P.R., Gibson I.A., Headlee A.I.W. Anal. Chem., 1954, 26, 767.

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
№ 103-С	№ 177-С

Заказ № 92. Т-89715. Подписано 25/III-81 г.
Объем 0,7 уч.-изд.л. Тираж 1000

Ротапринт ОЭП ВИМСа

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

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

КЛАССИФИКАЦИЯ
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Количественный анализ

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 содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,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 содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IУ	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
У	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
УII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4–I0 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
УIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

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

gost.e-ecolog.ru