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



Научный совет по аналитическим методам

Химические методы

Инструкция №123-Х

ОЛОВО

МОСКВА
1973

gost.e-ecolog.ru

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

7.Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химические методы

Инструкция № 123-Х

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ ПРОСТОГО СОСТАВА МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья

(ВИМС)

Москва, 1973

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 123-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

/ Протокол № 23 от 12 апреля 1973 г./

Председатель НСАМ	В.Г.Сочеванов
Председатель секции химических методов НСАМ	К.С.Пахомова
Ученый секретарь	Р.С.Фридман

Инструкция № 123-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 23 от 12 апреля 1973 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 октября 1973г.

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ ПРОСТОГО СОСТАВА МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ[x)]

Сущность метода

Комплексные хлоридные ионы олова IУ восстанавливаются на капельном ртутном электроде в 4-6 М растворе соляной кислоты и дают две полярографические волны, отвечающие следующим электрохимическим реакциям[I]:

1. $Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$

2. $Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn(Hg)$

В основу известных полярографических методов положен второй процесс, протекающий обратимо с участием двух электронов. Обратимость процесса позволяет использовать для определения олова полярограф переменного тока. Графическое изображение зависимости величины переменной составляющей электролитического тока от постоянного поляризующего напряжения, приложенного к электродам полярографической ячейки, называется переменнотоковой полярограммой.

Переменнотоковая полярограмма имеет форму пика. Для обратимых процессов потенциал пика совпадает с потенциалом полуволны классической полярограммы, а высота пика пропор-

---

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1973 г.

циональна концентрации восстанавливающихся ионов.

Если предварительно восстановить ионы олова IУ до ионов олова П химическим способом, то на полярограмме останется одна хорошо выраженная волна с потенциалом полуволны -0,5I в (НКЭ).

В данном варианте метода в качестве фона К.С.Пахомовой и Л.П.Волковой в 1968 г. рекомендуется раствор, 3 М по соляной кислоте и I М по хлористому натрию. Полярограмма олова П на фоне этого раствора представлена на рис. I.

Чувствительность электрохимической реакции составляет 0,04 мкг олова в I мл раствора. Воспроизводимость результатов при этой концентрации олова не превышает 20-25%.

В 4-6 н.растворе соляной кислоты восстанавливаются многие элементы: свинец, таллий, титан IУ, хром Ш, железо Ш, сурьма Ш, мышьяк Ш, висмут, кадмий, индий, молибден УI, вольфрам УI, ванадий У и IУ и др.

П.А.Гурин[3] предложил метод определения олова (инструкция НСАМ № 93-Х) на переменнотоковом полярографе КАП-225. При анализе сложных объектов (с высоким содержанием свинца, вольфрама, молибдена и др.) олово отделяется от мешающих элементов сорбцией[6] его на аниоците ЭДЭ-10П .

Круг объектов, для анализа которых рекомендуется описываемый в настоящей инструкции метод, ограничен, что позволило разработать ускоренный вариант определения олова в природных объектах с применением полярографа переменного тока ПШТ-I или вектор-полярографа[5].

В растворе, 3 М по соляной кислоте и I М по хлористому натрию, на капельном ртутном электроде восстанавливаются ионы железа Ш (около -0,I в), висмута (-0,II в), сурьмы Ш (-0,2 в), меди П (около -0,3 в),селена (-0,24 и -0,40 в), ванадия У (-0,48 в), свинца (-0,50 в), таллия (-0,5I в), мышьяка Ш (-0,63 в), вольфрама УI (-0,64 в), кадмия (-0,66 в), индия Ш (-0,69 в),теллура (-0,73).

Таллий и свинец мешают определению олова, так как потенциалы их пиков практически совпадают с потенциалом пика олова. Отделение таллия не предусмотрено в ходе анализа,

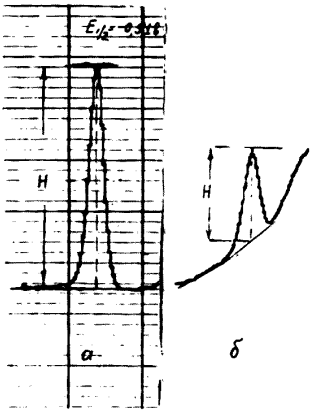

Рис. I. Переменнотоковая полярограмма олова в растворе, 3 М по соляной кислоте и I М по хлористому натрию.

а – концентрация олова 20 мкг в I мл;
б – концентрация олова 0,5 мкг в I мл.

однако его присутствие в растворе обнаруживается по увеличению полуволновой ширины пика олова: 5 мкг таллия в растворе могут быть приняты за I мкг олова. Свинец отделяют, осаждая его в виде двойной соли – сульфатов бария и свинца. Свинец осаждают из раствора с высокой концентрацией хлористого натрия (после сплавления с перекисью натрия), что значительно повышает растворимость двойной соли. Свинец осаждается полностью при содержании его в растворе не более 5 мг.

Кадмий мешает определению олова при соотношении концентраций Cd : Sn более 500:I. несмотря на то, что потенциал пика кадмия значительно отличается от потенциала пика олова (–0,66 в).

Ионы железа Ш, мышьяка Ш, ванадия У, вольфрама УI, селена IУ, а также кислород могут мешать определению олова.

Железо Ш восстанавливают до железа П порошком металлического железа[2]. При этом устраняется и влияние кислорода.

При разложении пробы сплавлением с перекисью натрия мышьяк Ш и сурьма Ш окисляются до пятивалентного состояния, а при восстановлении металлическим железом восстанавливаются до металла и не мешают определению олова.

До металла восстанавливаются также медь П и селен IУ. При этом устраняется влияние ванадия и вольфрама, которые восстанавливаются до более низких степеней окисления.

Для переведения олова в раствор пробу сплавляют в корундовых или цирконовых тиглях с перекисью натрия или со смесью перекиси натрия и едкого натра.

При определении низких содержаний олова в природных объектах с большим содержанием кремнекислоты рекомендуется предварительно обработать пробу в платиновых чашках фтористоводородной и серной кислотами, а затем сплавить с бурой.

Ускоренный полярографический метод рекомендуется для определения олова при содержании его от 0,0005 до 2–3% из навесок 0,I–I,0 г в природных объектах – силикатных породах, песках, железных рудах. Метод не применим для опре-

деления олова в материалах, содержащих более 0,5% свинца.

Расхождения между повторными определениями олова укладываются в допустимые расхождения инструкции по внутрилабораторному контролю[4] (см.табл.I).

Таблица I

Допустимые расхождения[4]

Содержание олова,%		Допустимые расхождения, отн.%
2	- 4,99	I2
I	- I,99	I6
0,5	- 0,99	2I
0,2	- 0,499	27
0,I	- 0,I99	35
0,05	- 0,099	45
0,02	- 0,049	55
0,0I	- 0,0I9	67
0,005	- 0,0099	83
0,002	- 0,0049	83
0,00I	- 0,00I9	83
0,0005	- 0,00099	83

Реактивы и материалы

I. Кислота серная, разбавленная I:I.
2. Кислота соляная $d^{x)}$ I,I9 ос.ч. или х.ч. и перегнанная (6 н).
3. Кислота фтористоводородная, 40%-ная,ос.ч. или х.ч.
4. Едкий натр.
5. Барий хлористый, 20%-ный раствор.

x) d - относительная плотность.

6. Бура (моногидрат). Кристаллическую буру ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) х.ч. насыпают очень тонким слоем в платиновую чашку, помещают в холодный муфель и постепенно повышают температуру. Соль сначала растворяется в кристаллизационной воде, а затем, теряя воду, превращается во вспученную пористую массу. Остывшую массу растирают и помещают в плотно закрывающиеся банки.

7. Натрий хлористый ос.ч. или перекристаллизованный.

8. Перекись натрия.

9. Железо металлическое в виде порошка, восстановленное водородом и не содержащее свинца. Содержание свинца в порошке проверяют следующим образом: навеску 0,5 г порошка растворяют в 10-15 мл соляной кислоты d 1,19 при нагревании, упаривают до влажных солей, приливают еще 5 мл соляной кислоты, 10-15 мл воды, слегка подогревают, переносят в мерную колбу на 50 мл и доливают водой до метки. Перемешивают, добавляют 100-150 мг аскорбиновой кислоты и полярографируют в интервале напряжений -0,3-0,7 в. При содержании свинца более 0,01% железо не пригодно к употреблению.

10. Стандартные растворы олова. Раствор А. Навеску металлического олова ос.ч. 0,1 г растворяют в 5-7 мл серной кислоты 1:1 и упаривают до появления паров серной кислоты. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 200 мл, добавляют 100 мл перегнанной соляной кислоты и доливают водой до метки. 1 мл раствора А содержит 500 мкг олова. Раствор Б. 20 мл раствора А помещают в мерную колбу на 200 мл, приливают 80 мл перегнанной соляной кислоты и доливают до метки водой. 1 мл раствора Б содержит 50 мкг олова.

Аппаратура

1. Полярограф переменного тока ППТ-1 или другой марки.

Ход анализа[x)]

Разложение пробы и подготовка раствора к полярографированию

а) Материалы, содержащие не более 30% SiO_2. Навеску пробы 0,I-I,0 г смешивают в корундовом или цирконовом тигле с 3-6 г перекиси натрия или с 3-6 г смеси перекиси натрия и едкого натра I:I и сплавляют в предварительно нагретом муфеле в течение I0-I5 мин. до получения однородной массы.[xx)] Тигель с остывшим сплавом помещают в стакан емкостью I00 мл, наливают в тигель I0-I5 мл горячей воды, прикрывают стакан часовым стеклом и оставляют на I5-20 мин. Тигель вынимают из стакана щипцами и обмывают соляной кислотой d I,I9 (из капельницы). Образовавшиеся гидроокиси осторожно растворяют, прибавляя небольшими порциями соляную кислоту (без избытка). Общий объем раствора после выщелачивания и растворения гидроокисей не должен превышать 30-35 мл. Раствор переносят в мерную колбу на 50 мл.

б) Материалы, содержащие более 30% SiO_2. Навеску пробы 0,I-I,0 г обрабатывают в платиновой чашке смесью фтористоводородной и серной кислот. Фтористоводородной кислотой обрабатывают дважды для полного удаления кремнекислоты. Следы фтор-иона удаляют, выпаривая раствор с серной кислотой. Затем раствор выпаривают досуха и удаляют остатки серной кислоты, прокаливая чашку на горелке. К осадку в чашке прибавляют 2 г буры и сплавляют на горелке или в муфеле до получения прозрачного однородного сплава. Приливают I0 мл серной кислоты I:I, накрывают чашку стеклом,

---

x) Параллельно партии проб ведут два-три холостых опыта по ходу анализа.

xx) Сульфидные материалы или материалы, содержащие органические вещества, предварительно обжигают при 450-500°С.

помещают на плитку, нагревают до выделения паров серной кислоты и выдерживают при этой температуре (не допуская улетучивания H_2SO_4) 30–40 мин. Охлаждают, сливают густую сиропообразную массу (или кристаллы) в стакан, в который предварительно наливают 50 мл воды. В стакане вторично обрабатывают остаток серной кислотой 1:1 (10 мл). Этого, как правило, достаточно для полного растворения сплава. Избыток серной кислоты удаляют выпариванием, прибавляют 10–15 мл воды, нагревают под стеклом на плитке и переносят в мерную колбу на 50 мл, в которую предварительно наливают 5 мл перегнанной соляной кислоты.

В растворе, полученном тем или иным способом, осаждают свинец. К раствору в колбе приливают 2 мл серной кислоты 1:1 и по каплям 2 мл 20%-ного раствора хлористого бария при постоянном перемешивании. Доливают водой до метки, перемешивают и оставляют для отстаивания и созревания осадка на полтора-два часа.

Полярографирование раствора

Часть отстоявшегося раствора отфильтровывают через двойной фильтр с белой лентой. Аликвотную часть раствора 25 мл помещают в мерную колбу на 50 мл, приливают 20 мл перегнанной соляной кислоты, добавляют 0,5 г хлористого натрия, перемешивают и доливают водой до метки. Прибавляют 100–200 мг порошка металлического железа и оставляют на 20–30 мин. Раствор фильтруют через тампон из ваты, переливают в электролизер и снимают полярограмму в интервале напряжения -0,35–0,86 в.

В качестве электрода сравнения применяют обязательно выносной анод: донная ртуть непригодна.

Измерение высоты пиков

На рис. 1 показана полярограмма олова в растворе, 3 М по соляной кислоте и 1 М по хлористому натрию. При концентрации олова 20 мкг в 1 мл пик имеет симметричную форму

(кривая а). Высотой пика в этом случае является перпендикуляр, опущенный из вершины пика на касательную к его ветвям (при симметричной форме пика эта касательная представляет собой горизонтальную линию). При меньших содержаниях олова симметрия нарушается (кривая б), и в этом случае высотой пика считают отрезок вертикальной линии от вершины пика до пересечения ее с касательной к ветвям пика (касательная представляет собой наклонную линию).

Вычисление результатов анализа

Высоту пика олова сравнивают с высотами пиков эталонных растворов. Эталонные растворы приготовляют следующим образом: в две-три мерные колбы на 50 мл вводят различные количества стандартного раствора олова с таким расчетом, чтобы высоты пиков эталонных растворов были близки к высоте пика анализируемого раствора. Приливают 25 мл перегнанной соляной кислоты, добавляют 3 г хлористого натрия и доливают водой до метки. Прибавляют 100–200 мг порошка металлического железа и оставляют на 15–20 минут. Раствор отфильтровывают через тампон из ваты и полярографируют в интервале напряжений -0,35–0,3 в (НКЭ). Эталонные растворы полярографируют в тех же условиях, в каких полярографировались анализируемые растворы (те же параметры полярографа).

Содержание олова рассчитывают по формуле:

$$\% \, Sn = \frac{n_2 \cdot A}{n_1 \cdot H} \cdot 10^{-4} ,$$

где A – содержание олова в эталонном растворе, мкг;

n_1 – высота пика олова в эталонном растворе, мм;

n_2 – высота пика олова в анализируемом растворе за вычетом высоты пика в растворе холостого опыта, мм;

H – навеска пробы, пересчитанная на объем аликвотной части раствора, г.

Если содержание олова должно быть пересчитано на абсолютно сухое вещество, то полученный результат (%) умножают на величину $\frac{100}{100-a}$, где а – содержание гигроскопической воды (%), определенное высушиванием отдельной навески при 105–110°С.

Литература

1. Алимарин И.П.,Иванов-Эмин Б.Н., Певзнер С.М. Труды всесоюзной конференции по аналитической химии,т.П. Изд. АН СССР, 1943, стр.471.

2. Анализ минерального сырья. Госхимиздат,Ленинград, 1956,стр.556.

3. Гурин П.А. Вопросы геологии и изучение вещественного состава руд. Научные труды Иргиредмета, вып.14,1966.

4. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ.Москва, ВИМС, 1973.

5. Пахомова К.С., Волкова Л.П. Материалы четвертого Всесоюзного совещания по полярографии. Алма-Ата ,1969, стр.216.

6. Сочеванов В.Г., Шмакова Н.В.,Мартынова Л.Т., Волкова Г.А. Перспективы применения ионного обмена к полярографическому анализу минерального сырья. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюллетень № 4, 192, 1959.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 – Х № 53 – Х	№ 108 – Х
№ 92 – Х	№ 118 – Х
№ 90 – Х	№ 115 – Х
№ 9 – ЯФ	№ 116 – ЯФ

Сдано в печать 2.УШ.73г. Подписано к печати 27.Х1.73г.
Л-72719 Заказ № 51 Тираж 1000

Ротапринт ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников"при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска;для низких содержаний,для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск;для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют,-по договоренности с заказчиком.	2
УП.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов,применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru