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



Научный совет по аналитическим методам

Химические методы

Инструкция № 121-Х

СВИНЕЦ

МОСКВА
1973

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от I8 мая I964 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 I ноября I954 г. № 998;

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

Приложение № 3, § 5. 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 № 121-Х

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ОЛОВА, 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 № 121-Х рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для особо точного анализа - I 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 № I2I-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от I8 мая I964 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 23 от I2 апреля 1973 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I сентября 1973 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ОЛОВА, МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ[x)]

Сущность метода

Комплексные хлоридные ионы свинца II восстанавливаются на капельном ртутном электроде в I М растворе соляной кислоты и дают одну полярографическую волну, соответствующую следующему электрохимическому процессу: $Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb\,(Hg)$.

Процесс восстановления свинца обратим, что позволяет использовать для его определения 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 пропорциональна концентрации восстанавливающихся ионов.

На фоне I М раствора соляной кислоты пик свинца хорошо выражен[3]: потенциал пика равен -0,46 в /НКЭ/.

Чувствительность электрохимической реакции составляет 0,04 мкг свинца в I мл раствора.

Полярограмма свинца в I М растворе соляной кислоты представлена на рис.I.

В I М растворе соляной кислоты на ртутном капельном электроде кроме свинца восстанавливаются ионы олова II и IУ, таллия I, титана IУ, хрома Ш, сурьмы Ш, мышьяка Ш, висмута, кадмия, ин-

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

дия, меди, урана УI, молибдена УI, ванадия У и IУ, железа Ш.

Олово и таллий мешают определению свинца, так как потенциалы пиков этих элементов совпадают с потенциалом пика свинца. Отделение олова от свинца не предусмотрено в ходе анализа, поэтому метод применим для анализа материалов, не содержащих олова. Таллий в условиях определения свинца восстанавливается с участием одного электрона, и чувствительность реакции его восстановления в два раза ниже, чем реакции восстановления свинца. При концентрации таллия приблизительно в десять раз меньшей, чем концентрация свинца, результаты определения не искажаются.

Титан, хром, сурьма, висмут не мешают определению свинца на фоне I М соляной кислоты,так как потенциалы пиков этих элементов и свинца различны.

Кадмий, индий и медь не мешают определению свинца при соотношении концентраций Pb:Cd =I:2000; Pb:Sn=I:2000; Pb: Cu =I:200.

Уран УI и молибден УI не мешают определению свинца. Они восстанавливаются необратимо в две стадии: уран с потенциалами пиков –0,I8 в и –I,0 в, молибден с потенциалами пиков –0,I5 в и –0,76 в (НКЭ).

Ванадий У в I М растворе соляной кислоты восстанавливается необратимо в две стадии: один плохо выраженный пик лежит около нуля приложенного напряжения и отвечает восстановлению ионов Hg^{+} ,образующихся при окислении ртути ионами ванадия У, второй пик ванадия IУ лежит при –0,5 в и совпадает с потенциалом восстановления свинца. Электрохимическая реакция второй стадии восстановления ванадия мало чувстви - тельна,и наличие в растворе I0 мг ванадия не влияет на определение свинца. При одновременном присутствии в растворе урана УI и ванадия У в результате реакции диспропорционирования резко увеличивается высота второго пика ванадия[4].Для устранения влияния ванадия в раствор фона вводят аскорбиновую кислоту в количестве 2 г на 50 мл раствора. При этом устраняется также влияние железа Ш и кислорода. При анализе материалов,не содержащих ванадия, количество аскорбиновой кислоты уменьшают до 0,2–0,25 г.

Мышьяк Ш восстанавливается при потенциалах –0,46 в и –0,7 в (НКЭ) и мешает определению свинца. Мышьяк У не восстанавливается в I М растворе соляной кислоты и не мешает определению. Поэтому мышьяк Ш в ходе анализа окисляют до пятивалентного состояния.

Определению свинца мешают ионы фтора,так как они образуют труднорастворимый фторид свинца,не участвующий в электрохимическом процессе, а поэтому результаты определения свинца снижаются.

Для переведения свинца в раствор анализируемый материал разлагают одним из следующих способов: сплавлением с бифторидом аммония или бурой с последующей обработкой сплава хлорной и соляной кислотами, обработкой смесью фтористоводородной, хлорной и соляной кислот, а также смесью азотной и соляной кислот.

Метод позволяет определять свинец в природных объектах разнообразного состава при содержании его от 5.10^{-4}% до 2–3% из навесок I–0,05 г с относительной погрешностью I0–25%.

Метод неприменим для анализа объектов, содержащих олово: содержание таллия при определении свинца в интервале его концентраций от 10^{-3} до 10^{-4}% в этих условиях должно быть в I0–I5 раз меньше содержания свинца.

Расхождения между повторными определениями укладываются в допустимые расхождения инструкции по внутрилабораторному контролю[2] (см.табл.I).

Реактивы и материалы[x)]

I. Азотная кислота d I,40[xx)] ос.ч.,перегнанная.
2. Соляная кислота d I,I9 ос.ч.
3. Фтористоводородная кислота ос.ч.,40%-ный раствор.
4. Хлорная кислота ос.ч. или х.ч.,57%-ный раствор.
5. Аскорбиновая кислота.
6. Бифторид аммония х.ч.
7. Бура (обезвоженная) х.ч.

x) Все реактивы должны быть проверены на отсутствие свинца.
xx) d – относительная плотность.

Таблица 1

Допустимые расхождения[2]

Содержание свинца,%	Допустимые расхождения, отн.%
2 - 4,99	13
1 - 1,99	19
0,5 - 0,99	25
0,2 - 0,499	32
0,1 - 0,199	40
0,05 - 0,099	49
0,02 - 0,049	59
0,01 - 0,019	70
0,005 - 0,0099	83
0,002 - 0,0049	83
0,001 - 0,0019	83
0,0005 - 0,00099	83

8. Хлорное железо, 1%-ный раствор.

9. Спирт метиловый.

10. Стандартные растворы свинца. Раствор А. Навеску 1,0 г металлического свинца ос.ч. в виде тонкой стружки помещают в стакан емкостью 250 мл, растворяют при нагревании в 15-20 мл перегнанной азотной кислоты и переносят в мерную колбу на 1 л. Прибавляют 10 мл азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора А содержит 1 мг свинца. Раствор Б. 10 мл раствора А переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 1 мл азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора Б содержит 0,1 мг свинца. Раствор В. 25 мл раствора Б переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 2-3 капли азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл.раствора В содержит 25 мкг свинца.

Аппаратура

1. Полярограф переменного тока (ППТ-1 или вектор-полярограф).

Ход анализа[x)]

Раздожение пробы

Разложение смесью кислот применяется при анализе проб с большим содержанием кремнекислоты. Навеску 0,I-I,0 г (в зависимости от предполагаемого содержания свинца) помещают в небольшую платиновую чашку. Приливают I5-20 мл фтористоводородной кислоты и 7-I0 мл хлорной кислоты и нагревают на плитке до выделения паров хлорной кислоты. Чашку снимают с плитки, охлаждают, затем стенки чашки тщательно обмывают водой и снова нагревают до паров хлорной кислоты. Эту операцию повторяют трижды (до полного удаления ионов фтора), затем полностью удаляют хлорную кислоту. Охлаждают, приливают I0-I5 мл соляной кислоты и нагревают на плитке до влажных солей. Обработку соляной кислотой повторяют дважды. Затем приливают 4-5 мл соляной кислоты, 5-I0 мл воды и слегка нагревают до растворения солей.

Разложение сплавлением с бифторидом аммония или с бурой применяется при анализе проб, содержащих цирконий, торий, ниобий, тантал, редкоземельные элементы и др.

а) При сплавлении с бифторидом аммония навеску 0,I-0,25г помещают в платиновую чашку, добавляют I0-I5-кратное по отношению к весу пробы количество бифторида аммония и нагревают на газовой горелке. Сплавлять следует при невысокой температуре и в течение короткого времени. Чашку охлаждают, приливают 5 мл хлорной кислоты и нагревают на плитке до появления паров хлорной кислоты. Чашку снимают с плитки, охлаждают, стенки чашки тщательно обмывают водой и снова нагревают до паров хлорной кислоты. Это повторяют трижды, затем хлорную кислоту удаляют полностью. Охлаждают, приливают 5-I0 мл соляной кислоты и нагревают на плитке до влажных солей. Обработку соляной кислотой повторяют дважды. Затем прибавляют 4-5 мл соляной кислоты, 5-I0 мл воды и слегка нагревают до растворения солей.

x) При анализе материалов, содержащих органические вещества, навеску пробы предварительно обжигают в муфеле при 400-450°С. Одновременно по ходу анализа ведут два-три холостых опыта со всеми реактивами.

б) При сплавлении с бурой[I] 6–8-кратное по отношению к навеске количество обезвоженной буры помещают в небольшую платиновую чашку, всыпают навеску анализируемой пробы и нагревают в пламени паяльной горелки (1000°С) в течение 30 мин. Сплавление заканчивают, когда сплав станет прозрачным и в нем не останется неразложившихся частиц пробы. В остывший сплав для отгонки основной массы бора добавляют 5 мл соляной кислоты и 5 мл метилового спирта, прикрывают чашку неплотно часовым стеклом и нагревают на водяной бане. Раствор выпаривают досуха, приливают еще 5 мл соляной кислоты и 5 мл метилового спирта и снова выпаривают досуха. Упаривание с соляной кислотой и спиртом повторяют три-четыре раза. После отгонки бора часовое стекло снимают, смывают его и стенки чашки водой, приливают 10–15 мл соляной кислоты и упаривают содержимое чашки до влажных солей. Затем приливают 4–5 мл соляной кислоты, 5–10 мл воды и слегка нагревают до растворения солей.

Полярографирование раствора

Раствор, полученный после разложения анализируемого материала одним из описанных способов, переносят в мерную колбу на 50 мл, добавляют 0,2–0,25 г аскорбиновой кислоты[x], доливают до метки водой и перемешивают. Часть раствора сливают в электролизер и полярографируют в интервале 0,25–0,75в (НКЭ). Одновременно полярографируют растворы двух-трех холостых опытов.

Измерение высоты пиков

На рис.1 показаны полярограммы свинца в 1 М растворе соляной кислоты. При концентрации свинца 20 мкг в 1 мл пик имеет симметричную форму (кривая а). Высотой пика является перпендикуляр, опущенный из вершины пика на касательную к его ветвям (при симметричном пике эта касательная

---

x) При анализе материалов, содержащих одновременно уран и ванадий, количество аскорбиновой кислоты увеличивают до 2 г. Столько же аскорбиновой кислоты вводят в стандартный раствор свинца.

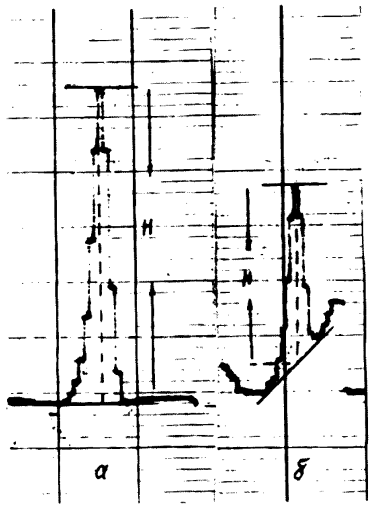


Рис. I. Переменнотоковая полярограмма свинца в I М растворе соляной кислоты
а – концентрация свинца 20 мкг в I мл;
б – концентрация свинца 0,5 мкг в I мл.

представляет собой горизонтальную линию). При низких концентрациях свинца симметрия нарушается , и в этом случае высотой пика считают отрезок вертикальной линии от вершины пика до пересечения ее с касательной к ветвям пика (наклонная линия, см.кривая б).

Вычисление результатов анализа

Содержание свинца в пробе рассчитывают методом сравнения с эталонными растворами. Высоту пика свинца сравнивают с высотой пика эталонных растворов. Эталонные растворы готовят следующим образом: в две мерные колбы на 50 мл вводят стандартный раствор свинца с таким расчетом, чтобы высота пика была близкой к высоте пика анализируемого раствора. В обе колбы добавляют по 5 мл соляной кислоты, I мл I%-ного раствора хлорного железа, 0,2–0,25 г аскорбиновой

кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Эталонные растворы полярографируют в тех же условиях, в которых полярографировались анализируемые растворы (такие же параметры полярографа).

Содержание свинца рассчитывают по формуле:

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

где a – содержание свинца в эталонном растворе, мкг;

n_1 – высота пика свинца в эталонном растворе, мм;

n_2 – высота пика свинца в анализируемом растворе за вычетом высоты пика свинца в растворе холостого опыта (среднее из двух-трех определений), мм;

H – навеска пробы, г.

Если содержание свинца должно быть пересчитано на абсолютно сухое вещество, полученный результат (%) умножают на величину $\frac{100}{100-a}$, где a – содержание гигроскопической влаги (%), определенное высушиванием отдельной навески при I05°С.

Литература

I. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. Изд-во "Мир",Москва, I968.

2. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ.Москва,I973.

3. Пахомова К.С., Волкова Л.И. Определение микропримесей. Издание Моск. Дома научно-технич. пропаганды (МДНП). Сб.№ 2, 50, I968.

4. Сочеванов В.Г., Шмакова Н.В., Мартынова Л.Т., Волкова Г.А. ЖАХ, № 3,362, I96I.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 – X № 53 – X	№ I08 – X
№ 92 – X	№ II3 – X
№ 90 – X	№ II5 – X
№ 9 – ЯФ	№ II6 – ЯФ

N13-X N118-X

Сдано в печать 2.VIII.73г. Подписано к печати 27.XI.73г.
Л-72718 Заказ № 50 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