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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 115-Х

ЦИНК

МОСКВА
1972

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;

б) 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

Химико-аналитические методы
Инструкция № 115-Х

УСКОРЕННОЕ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУДАХ

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ И ДРУГИХ РУДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ ЦИНКА

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва, 1972

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964г. инструкция № 115-Х рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория вместо инструкции № 90-Х.

(Протокол № 20 от 30.XI.71г.)

Председатель НСАМ В.Г. Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов К.С. Пахомова

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № II5-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от I8 мая I964г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № I6 от 23 июня I969г.), утверждена ВИМСом с введением в действие с I сентября I969г. и дополнена в I972г.

УСКОРЕННОЕ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУДАХ[x)]

Сущность метода

Метод основан на способности цинка образовывать с комплексоном Ш прочное растворимое внутрикомплексное соединение:

$$Zn^{2+} + H_2J^{2-} = [ZnJ]^{2-} + 2H^+$$

Цинк титруют комплексоном Ш при pH 5-6. В качестве буферного раствора применяют раствор ацетата натрия[1,3,6]. Индикатором служит ксиленоловый оранжевый, образующий с цинком окрашенное соединение. Это соединение, менее прочное, чем комплекс цинка с комплексоном Ш, разрушается, и в точке эквивалентности окраска раствора переходит от красно-фиолетовой к чисто желтой.

Определению цинка мешают кадмий, медь, марганец, никель, кобальт, свинец, так как эти элементы титруются комплексоном Ш в тех же условиях, что и цинк.

Определению цинка мешают также железо Ш, алюминий и другие элементы, которые в условиях титрования цинка образуют осадки гидроокисей.

В ходе анализа свинец предварительно выделяют в виде труднорастворимого сульфата[4], алюминий связывают во фторидный комплекс добавлением фтористого аммония, а для полного свя-

---

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ЦНИГРИ, I968г. Дополнена ВИМСом, I972г. С изданием настоящей инструкции должна быть изъята из употребления инструкция НСАМ № 90-Х.

зывания железа прибавляют бифторид аммония[x]. При этом в растворе устанавливается pH 5,2- 5,8. Медь связывают в бесцветный комплекс тиосульфатом натрия[7]. Чтобы довести pH раствора до 5-6, прибавляют ацетат натрия.

Кадмий, если он присутствует, титруется вместе с цинком[I]. В большей части полиметаллических руд кобальт и никель отсутствуют[5], и в ходе анализа с ними редко приходится считаться. Марганец не мешает определению цинка, если его содержание не превышает 0,I%.

Пробу обрабатывают соляной кислотой для разложения сульфидов и удаления сероводорода, затем добавляют азотную кислоту и упаривают с серной кислотой до выделения паров серной кислоты.

Метод рекомендуется для определения цинка в свинцово-цинковых и других полиметаллических рудах при содержании цинка от 3% и выше. Метод не применим для анализа руд, содержащих более 0,05% кадмия и 0,I% марганца.

Допустимые расхождения[2]

Таблица I

Содержание цинка, %	Допустимые расхождения, отн.%
5 и выше	8
2- 4,99	I3

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная d I,40[xx].
2. Кислота серная, разбавленная I:I и 2%-ный раствор
3. Кислота соляная d I,I9 и I:I.
4. Аммиак, разбавленный I:I.
5. Аммоний роданистый, I0%-ный раствор.
6. Аммоний фтористый, 20%-ный раствор.
7. Аммоний фтористый кислый (бифторид аммония).
8. Аммоний хлористый.

x) Таким образом поступают, если содержание железа в пробе невелико. При повышенном содержании железа отделяют, дважды осаждая полуторные окислы избытком аммиака.

xx) d - относительная плотность.

9. Аммоний хлористый, 2%-ный раствор.

10. Аммоний уксуснокислый, 15%-ный раствор.

11. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), 20%-ный раствор.

12. Натрий уксуснокислый, 20%-ный раствор.

13. Комплексон Ш (трилон Б), 0,05 М раствор. Навеску 18,6 г комплексона Ш растворяют в небольшом количестве воды, раствор фильтруют и доливают до 1 л водой.

Для установки титра раствора комплексона Ш в несколько стаканов помещают по 5-10 мл стандартного раствора цинка, упаривают сначала с азотной кислотой, а затем с серной кислотой 1:1 до выделения паров серной кислоты и далее, как в ходе анализа.

14. Стандартный раствор цинка. Навеску 1 г металлического цинка растворяют в 25 мл соляной кислоты 1:1 при нагревании. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки водой. 1 мл раствора содержит 0,01 г цинка.

15. Бумага индикаторная.

16. Индикатор ксиленоловый оранжевый, 1%-ная смесь с нитратом калия.

Ход анализа

Навеску 0,5-1 г руды помещают в стакан на 300 мл, приливают 15-20 мл соляной кислоты d 1,19, нагревают и упаривают до объема 5-7 мл. К остывшему раствору прибавляют 10-15 мл азотной кислоты d 1,40 и выдерживают на горячей бане до прекращения выделения окислов азота. К остывшему раствору прибавляют 10 мл серной кислоты 1:1, нагревают до появления паров серной кислоты и еще 7-10 минут. Раствор охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова нагревают до выделения паров серной кислоты (для разрушения нитрозилсерной кислоты). Прибавляют 70 мл воды и кипятят 15-20 мин. Для полного выделения сульфата свинца стакан с раствором помещают в ванночку с проточной водой и оставляют на 2-3 часа или до следующего дня.

Осадок сульфата свинца вместе с нерастворимым остатком отфильтровывают (фильтр с фильтровальной массой), промывают

2%-ным раствором серной кислоты до исчезновения реакции на трехвалентное железо (проба с раствором роданистого аммония) и два раза водой.

Промытый осадок, если нужно, используют для определения свинца[x]. В фильтрате определяют цинк одним из следующих способов: а) в присутствии небольших количеств железа (менее 5% в пробе) прибавляют аммиак I:I до выпадения осадка гидроокисей, затем приливают 20 мл 20%-ного раствора фтористого аммония, перемешивают и небольшими порциями прибавляют бифторид аммония (сухая соль) до растворения осадка гидроокисей. К совершенно прозрачному раствору (pH 5,2-5,8) прибавляют 20 мл 20%-ного раствора тиосульфата натрия, 20 мл 20%-ного раствора уксуснокислого натрия (величину pH 5-6 проверяют по индикаторной бумаге). Раствор разбавляют водой до 200 мл, прибавляют на кончике шпателя индикатор ксиленоловый оранжевый и титруют 0,05 М раствором комплексона Ш до перехода окраски от красно-фиолетовой к желтой;
б) в присутствии больших количеств железа (более 5% в пробе) прибавляют 0,5 г NH_4Cl, нагревают и осаждают полуторные окислы большим избытком аммиака (10 мл NH_4OH на 100 мл раствора). Осадок отфильтровывают через фильтр с белой лентой, промывают 2%-ным раствором NH_4Cl, смывают с фильтра, растворяют в соляной кислоте I:I, разбавляют водой до 100-150 мл и снова осаждают полуторные окислы избытком аммиака. Осадок отфильтровывают через фильтр с белой лентой и промывают 2%-ным раствором NH_4Cl (до отсутствия запаха аммиака). Фильтраты объединяют, упаривают до 200 мл, прибавляют 3 г бифторида аммония, перемешивают, прибавляют 5 мл 20%-ного раствора тиосульфата натрия и 3-4 капли ксиленолового оранжевого. К полученному желтому раствору добавляют аммиак до буророзового цвета. Приливают 30 мл 15%-ного раствора уксуснокислого аммония (pH 5,6- 5,9) и титруют 0,05 М раствором комплексона Ш до желтого цвета.
По ходу анализа ведут глухой опыт на реактивах.

x) Полученный таким образом осадок можно использовать для определения свинца только в том случае, если проба не содержит бария. В присутствии бария разлагают пробу и выделяют сульфат свинца так, как это описано в инструкции НСАМ № 89-Х "Комплексонометрическое определение свинца в свинцово-цинковых и других полиметаллических рудах".

Вычисление результатов анализа. Содержание цинка вычисляют по формуле:

$$\%\,Zn = \frac{T(A-Б)}{H}\cdot 100,$$

где Т – титр раствора комплексона Ш, выраженный в г/мл цинка;

А – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование, мл;

Б – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование раствора глухого опыта, мл;

Н – навеска, г.

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

Литература

I. Будевский О.Б., Каролев А.Н., Каранов Р.А., Симонова-Филиппова Л. Комплексометрическое определение цинка в концентратах с индикатором ксиленолоранжем и метилтимолблау. Зав. лаб. 25, I2, I489 (I959).

2. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях МГ СССР, I968.

3. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. Изд-во ИЛ, М., I960.

4. Файнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, I963, стр. I7I.

5. Ягодницкий М.А. Последовательное объемное определение меди и цинка без выделения меди. Зав. лаб. 35, 2,I6I (I969).

6. Körbl J. Pribil R., Emr A. Komplexometrické titrace (chelatometrie) XXIII Xylenolová oranž jako nový specificky indikator. Chemické listy 50(80), 9, 1440 (1956).

7. Cheng K.L. Complexometric titration of copper and other metals in mixture. Anal.Chem. 30, 2,243 (1958).

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ И ДРУГИХ РУДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ ЦИНКА[x)]

Сущность метода

Метод основан на способности цинка образовывать с комплексоном Ш прочное растворимое внутрикомплексное соединение:

$$Zn^{2+} + H_2J^{2-} = [ZnJ]^{2-} + 2H^+$$

Цинк титруют комплексоном Ш в ацетатном буфере при pH = 5,5. В качестве индикатора применяют ксиленоловый оранжевый, образующий с цинком окрашенное соединение. Это соединение, менее прочное, чем комплекс цинка с комплексоном Ш, разрушается, и в точке эквивалентности окраска раствора переходит от фиолетовой к желтой.

Определению цинка мешают кадмий, медь, марганец, никель, кобальт, свинец, так как эти элементы титруются комплексоном Ш в тех же условиях, что и цинк.

Определению цинка мешают также железо Ш, алюминий и другие элементы, которые в условиях титрования цинка образуют осадки гидроокисей.

Цинк отделяют от алюминия, железа, меди, никеля, кобальта и марганца методом ионообменной хроматографии на анионите АВ-17 в Cl^--форме[5]. Цинк, кадмий, висмут, ртуть и частично свинец поглощаются анионитом из 2 н. солянокислого раствора.

Цинк элюируют 0,1 н. соляной кислотой. При этом кадмий, висмут и ртуть остаются сорбированными на анионите, а свинец частично переходит в элюат и мешает определению цинка.

Для устранения мешающего действия свинца его предварительно отделяют в виде сульфата в процессе разложения пробы. Полученный осадок можно использовать для определения свинца комплексометрическим методом.

---

x) Внесена в НСАМ ЦЛ Бурятского ГУ, 1958г.

Висмут, кадмий и ртуть, остающиеся на аниените после элюирования цинка, можно извлечь разбавленной азотной или серной кислотой.

Природные материалы разлагают кислотным способом. Сначала пробу обрабатывают соляной кислотой для разложения сульфидов и удаления сероводорода, затем добавляют азотную кислоту и, наконец, упаривают с серной кислотой.

Метод рекомендуется для определения цинка в свинцово-цинковых, полиметаллических и других рудах при содержании цинка от 3% и выше.

Допустимые расхождения[2]

Таблица I

Содержание цинка, %	Допустимые расхождения отн. %
5 и выше	8
2- 4,99	I3

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная d[x)] I,40.

2. Кислота серная, разбавленная I:I и 2%-ный раствор.

3. Кислота соляная d I,I9, 2н. и 0,I н. растворы (I64,6 мл или 8,28 мл соляной кислоты d I,I9 доливают до Iл водой).

4. Аммиак, разбавленный I:I.

5. Буфер ацетатный. Навеску 250 г ацетата натрия растворяют в воде, прибавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и доливают водой до I л. pH раствора равен 5,5.

6. Раствор цинка, 0,02 М. Навеску I,3076 г металлического цинка, не содержащего мышьяка, растворяют в 50 мл соляной кислоты I:I, раствор выпаривают до объема 5-I0 мл, переносят в мерную колбу на I л и доливают до метки водой. I мл раствора содержит 0,00I3076 г цинка.

x) d – относительная плотность.

7. Комплексон Ш (трилон Б), 0,02 М раствор. 8 г комплексона Ш растворяют в небольшом количестве воды, если нужно, фильтруют и доливают до I л водой.

Титр раствора устанавливают по 0,02 М раствору цинка: к 25 мл раствора цинка добавляют I00 мл воды, I0 мл ацетатного буферного раствора, на кончике шпателя ксиленолового оранжевого и титруют раствором комплексона Ш до появления желтой окраски.

Титр раствора комплексона Ш, выраженный в г/мл цинка (T_{Zn}), вычисляют по формуле:

$$T_{Zn} = \frac{0,0013076 \cdot 25}{A},$$

где 0,0013076 – содержание цинка в I мл 0,02 М раствора, г;
25 – объем раствора цинка, взятого для титрования, мл;
A – объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование, мл.

8. Индикатор ксиленоловый оранжевый, сухая I%-ная смесь с нитратом калия.

9. Метиловый оранжевый, 0,I% -ный водный раствор.

I0. Анионит АВ-I7.

Подготовка анионита к работе. Анионит АВ-I7 (крупность зерен – 0,I-0,25 мл) помещают в стакан и заливают водой для набухания. На следующий день набухший анионит помещают в колонку диаметром I-I,2 см (высота слоя анионита должна составлять I5-I8 см) и отмывают от железа 0,I н.раствором соляной кислоты.

Ход анализа

Навеску руды 0,I-0,5 г[x)] помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, смачивают водой, приливают I0-20 мл соляной кислоты d I,I9 и кипятят под стеклом I0-I5 мин. Прибавляют 5-I0 мл азотной кислоты d I,40, кипятят 5-I0 мин., снимают и обмывают стекло. Раствор охлаждают, добавляют I5 мл серной кислоты I:I и выпаривают до обильного выделения па-

x) Если предполагается одновременное определение свинца, то берут навеску не менее 0,5 г.

ров серной кислоты. Раствор охлаждают, обмывают стенки колбы водой и снова нагревают до выделения паров серной кислоты. К остывшему раствору прибавляют около 100 мл горячей воды и нагревают до кипения. Раствор с осадком оставляют на ночь.

Раствор фильтруют (плотный фильтр с синей лентой), собирая фильтрат в мерную колбу на 200-250 мл , и промывают осадок пять раз холодным 2%-ным раствором серной кислоты, а затем два-три раза холодной водой.

Промытый осадок, если нужно, используют для определения свинца [x].

Раствор в колбе доливают до метки водой, перемешивают, отбирают для определения цинка аликвотную часть 25-50 мл и выпаривают ее до прекращения выделения паров серной кислоты. Сухой остаток смачивают несколькими каплями соляной кислоты и выпаривают досуха. Затем прибавляют 20-25 мл 2н. раствора соляной кислоты и нагревают до растворения солей. Остывший раствор пропускают через колонку с анионитом АВ-17 в Cl^--форме, предварительно промытую 50 мл 2 н. раствора соляной кислоты, со скоростью 1 мл/мин. Колонку промывают 150 мл 2 н. раствора соляной кислоты.

Сорбированный цинк элюируют 200 мл 0,1 н. соляной кислоты. К элюату добавляют 1-2 капли раствора метилового оранжевого и приливают аммиак 1:1 до перехода окраски индикатора в желтую, затем добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора (pH 5,5), индикатора ксиленолового оранжевого (на конце шпателя) и титруют цинк 0,02 М раствором комплексона Ш до перехода окраски от красно-фиолетовой к желтой.

По ходу анализа ведут глухой опыт.

Вычисление результатов анализа. Содержание цинка вычисляют по формуле $\%Zn = \frac{T(A-a)\cdot 5}{B\cdot H}\cdot 100$,

где Т - титр раствора комплексона Ш, выраженный в г/мл цинка;
А- объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование, мл;

х) Полученный таким образом осадок можно использовать для определения свинца только в том случае, если проба не содержит бария. В присутствии бария разлагают пробу и выделяют сульфат свинца как описано в инструкции НСАМ № 89-Х "Комплексонометрическое определение свинца в свинцово-цинковых и других полиметаллических рудах".

а - объем раствора комплексона Ш, пошедшего на титрование раствора глухого опыта, мл;

Б- общий объем раствора, мл;

В - объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

Н- навеска, г.

Если содержание цинка должно быть пересчитано на абсолютно сухое вещество, полученный результат (%) умножают на величину $\frac{100}{100-a}$, где а - содержание гигроскопической воды (%), определенное высушиванием отдельной навески при 105^{0}С.

Литература

I. Будевский О.Б., Каролев А.Н., Каранов Р.А., Симонова-Филиппова Л. Комплексометрическое определение цинка в концентратах с индикатором ксиленолоранжем и метилтимолблау. Зав. лаб. 25, I2, I439 (I959).

2. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях МГ СССР, I968.

3. Каролев А.Н., Койчев М.К. Комплексометрическое определение свинца с применением индикатора ксиленолоранжа и метилтимолблау. Зав. лаб. 25,5,546 (I959).

4. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. Изд-во ИЛ, М.,I960.

5. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. Изд-во "Химия", М-Л.,I966.

6.Körbl J., Pribil R., Emr A. Komplexometrické titrace (chelatometrie) XXIII Xylenolová oranž jako nový specifichy indikator. Chemieké listy 50 (80), 9, 1440 (1956).

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 - Х № 53 - Х	№ 103 - Х
№ 82 - Х	№ 113 - Х
№ 90 - Х	№ 115 - Х
№ 9 - ЯФ	№ 116 - ЯФ

Сдано в печать I4.IУ.72г. Подписано к печати 2I.УI.72г.
Л-44907 Заказ № 34 Тираж I000

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