МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 93-Х

ОЛОВО

МОСКВА
1969

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

Химико-аналитические методы
Инструкция № 93-Х

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 93-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

/ Протокол № 16 от 23.VI.69 г. /

Председатель НСАМ — В.Г. Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов — К.С. Пахомова

Ученый секретарь — Р.С. Фридман

Инструкция № 93-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № 16 от 23 июня 1969 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие 1 августа 1969 г.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ СЛОЖНОГО СОСТАВА[x)]

Сущность метода

Комплексные хлоридные ионы олова IУ при восстановлении на капельном ртутном электроде дают две полярографические волны, соответствующие двум электрохимическим процессам:

$$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$$
$$Sn^{2+} + 2e = Sn(Hg)$$

Первый процесс необратим, волна плохо выражена и не пригодна для определения олова. Второй процесс протекает обратимо, и полярографическая волна хорошо выражена: по этой волне количественно определяется содержание олова в растворе.

Олово определяют в растворе, 5-6 н. по соляной кислоте. Четкость полярографической волны увеличивается при предварительном восстановлении химическим способом ионов олова IУ до ионов олова П: на полярограмме остается одна волна, отвечающая обратимому двухэлектронному процессу, с потенциалом полуволны-0,51 в / НКЭ / .

---

x) Внесена в НСАМ арбитражно-контрольной лабораторией ИРГИРЕДМЕТа, 1968 г.

Для восстановления олова IУ до олова П в солянокислый раствор вносят порошок железа. При этом раствор освобождается от растворенного кислорода, и ионы железа Ш восстанавливаются до ионов железа П. Кроме того, в осадок выпадают некоторые элементы, мешающие определению олова. Таким образом, введение железа в ряде случае позволяет определять олово без отделения мешающих элементов.

Высокая степень обратимости электрохимического процесса восстановления олова П позволяет применить для его определения не только полярографию постоянного тока, но и полярографию переменного тока. Преимущества последней заключаются в более высокой чувствительности определения / менее I мкг/мл/ и, главное, в повышенной избирательности метода. В разработанном П.А. Гуриным[I] методе определения олова переменнотоковая полярография сочетается с ионообменным отделением олова от сопутствующих элементов. Переменнотоковая полярография рекомендуется для определения олова при содержании его от 0,001 до 2%. Для определения более высоких содержаний олова лучше использовать классическую полярографию постоянного тока, чтобы избежать большого разбавления растворов.

На рис.I приведена классическая полярографическая волна, на рис.2-переменнотоковая полярографическая волна /полярографический пик / восстановления олова П.

В растворе олова, 6 н. по соляной кислоте, в который внесен порошок железа, в интервале приложенного напряжения поляризации от 0,4 до 0,6 в / НКЭ/ полярографической активностью, кроме олова П, обладают ионы свинца, индия, таллия, вольфрама и ванадия. Потенциалы пика олова П почти совпадают с потенциалами пиков свинца и таллия. Потенциалы пиков индия, вольфрама и ванадия не совпадают с потенциалом пика олова П, но находятся близко от него, а поэтому эти элементы при их значительном содержании мешают определению олова. Чаще всего олову в минеральном сырье сопутствует свинец, реже - вольфрам. Другие элементы в условиях определения олова П не дают полярографических волн, но, накапливаясь в

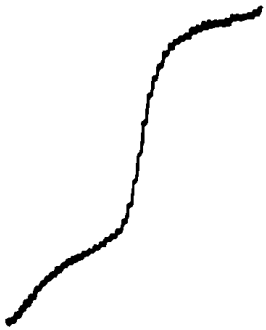

Рис. I. Классическая полярографическая волна восстановления олова П.

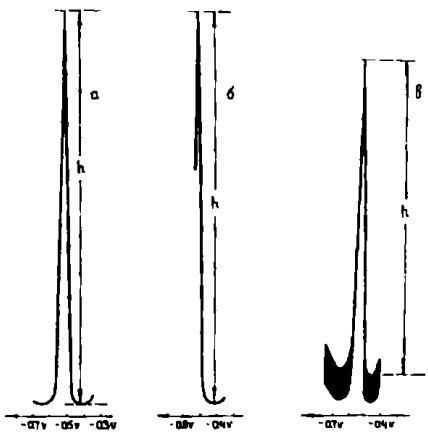

Рис. 2. Переменнотоковая полярографическая волна восстановления олова П.

очень больших количествах в анализируемом растворе (железо из пробы и из материала тигля, хлористый натрий от нейтрализации щелочи соляной кислотой и др.), не позволяют сконцентрировать этот раствор до малого объема и, следовательно, снижают чувствительность определения олова.

Олово отделяют от мешающих и большей части сопутствующих элементов методом анионного обмена (анионит ЭДЭ-10п)[8]. Ионы олова IУ, а также ионы индия, свинца, цинка, кадмия, висмута в растворе, 5-6 н. по соляной кислоте, образуют отрицательно заряженные анионные хлоридные комплексы, поглощаемые анионитом: ионы железа, алюминия, таллия, марганца, мышьяка, кобальта, никеля, меди и многие другие не задерживаются анионитом и проходят в фильтрат. При уменьшении концентрации соляной кислоты в растворе до I,5 н. анионные хлорокомплексы олова и индия разрушаются и переходят в элюат, в то время как ионы свинца, цинка, кадмия и висмута еще удерживаются анионитом. Таким образом, вместе с оловом в растворе может оказаться лишь индий, мешающий определению олова только в том случае, если отношение $In:Sn$ превышает 200:I, что практически в природных материалах не встречается.

Отделенное от мешающих и сопутствующих элементов олово переводят в раствор, 6 н. по соляной кислоте, и полярографируют.

Материал разлагают сплавлением в железных тиглях с перекисью натрия или со смесью перекиси натрия и едкого натра.

Полярографический метод определения олова рекомендуется для определения олова при содержании его от 0,00I до 5% и более в минеральном сырье разнообразного состава, например, в оедных по олову полиметаллических рудах сложного состава, в силикатных породах, песках и др. Без каких-либо осложнений метод применим для определения олова в концентратах: свинцовых (55-70% Pb), вольфрамовых (55-70% WO_3), молибденовых (около 50% Mo), медных (около 30% Cu), цинковых (около 50% Zn), пиритных (около 40% Fe пиритного) мышьяковых (десятки процентов мышьяка) и др.

Погрешности определения при содержании олова от 0,05 до 5% укладываются в допустимые расхождения (табл. I). При содержании олова от 0,001 до 0,05% расхождения между параллельными определениями не превышают 40-I5%.

По опыту работы лаборатории ИРГИРЕДМЕТа при содержании сотых и десятых долей процента олова коэффициент вариации не превышает 4-6%, при содержании тысячных долей процента-I5%.

Таблица I

Допустимые расхождения[2]

Содержание олова, %	Допустимые расхождения, отн. %
2 - 4,99	I2
I - I,99	I5
0,5- 0,99	I9
0,2- 0,499	23
0,I- 0,I99	37
0,05-0,099	47

Реактивы и материалы

I. Кислота соляная, ~ 5 н. раствор (400 мл HCl d I,I9[x/] смешивают с 600 мл воды); ~ I,5 н. раствор (I20 мл HCl d I,I9 смешивают с 880 мл воды).

2. Натр едкий.

3. Железо хлорное, I0%-ный раствор. Для предотвращения гидролиза на каждые I00 мл раствора приливают 5 мл HCl dI,I9.

4. Натрий сернистый, I0%-ный раствор.

5. Перекись натрия.

6. Типовой раствор олова. Навеску I,000 г металлического олова помещают в коническую колбу, закрывают воронкой и растворяют при слабом нагревании в I00 мл соляной кисло-

---

x/ d -относительная плотность.

ты d I,I9. Остывший раствор переносят в мерную колбу на I л, прибавляют 400 мл HCl d I,I9, доливают водой до метки и тщательно перемешивают. I мл раствора содержит I мг олова.

7. Анионит ЭДЭ-I0 п. Анионит с крупностью зерна 0,25 - 0,5 мм[x/] заливают в стакане водой и оставляют на ночь. Набухшую смолу переносят в колонку, которой может служить обычная бюретка диаметром I5 мм. На дно колонки помещают немного стеклянной ваты. Высота слоя смолы должна составлять I60-I80 мм. Для удаления примесей (главным образом, железа) и для переведения смолы в хлоридную форму через колонку пропускают 250-300 мл 5 н. раствора соляной кислоты.

Аппаратура

I. Полярографы постоянного тока типа РПЭ-3I2, ЛП-60, ПВМ и др.

2. Переменнотоковые полярографы КАП-225 у и др. Чувствительность прибора определяется положением переключателя чувствительности от S_3 до S_7 .

Ход анализа

Навеску и конечный объем, до которого надо разбавить раствор пробы перед полярографированием, устанавливают по таблице 2.

Таблица 2

Зависимость навески и объема конечного раствора от содержания олова в пробе

Предполагаемое содержание олова в пробе, %	Навеска г	Объем раствора мл
0,00I-0,005	I	25
0,005-0,025	I	50
0,025-0,I	0,5	50
0,I -0,5	0,I	50
0,5 -5,0	0,I	I00

[x/] Анионит, расфасованный Союзреактивсбытом ВТУ ЕУ 58-54, содержит 85% зерен такого размера. Крупные зерна отделяют от мелочи отстаиванием в воде. Водный слой с мелкими частицами сливают.

А. Разложение материала и подготовка раствора к полярографированию

Навеску пробы смешивают в железном тигле с перекисью натрия (6 г) или со смесью перекиси натрия (3 г) и едкого натра (3 г), закрывают крышкой и сплавляют до получения однородной массы, перемешивая содержимое вращением тигля. В пробах с большим содержанием сульфидов сплавление с перекисью натрия проходит бурно, и тигли часто "прогорают". Поэтому навеску сульфидной породы (молибденит, галенит, сфалерит, пирит и др.) предварительно обжигают в фарфоровых или железных тиглях при 450-500°С. Навески окисленных пород (вольфрамитовые и шеелитовые концентраты, силикатные и малосульфидные руды) сплавляют без предварительного обжига.[х/]

Сплав выщелачивают 50-70 мл горячей воды в стакан емкостью 500 мл. Раствор кипятят для разрушения избытка перекиси натрия и приливают небольшими порциями соляную кислоту д I,19 до растворения осадка и избыток 80 мл.

ПРИМЕЧАНИЕ: I/ При анализе проб с малым содержанием олова и большим (более 50% SiO_2) содержанием кремнекислоты после подкисления щелочного раствора сплава и добавления избытка соляной кислоты (80 мл) кремнекислота иногда выделяется в виде геля. Дальнейший анализ таких проб невозможен. В таком случае поступают следующим образом. Навеску пробы обрабатывают в платиновой чашке при слабом нагревании смесью 5 мл серной кислоты I:I и I0-I5 мл фтористо-водородной кислоты. Кислоты выпаривают до обильного выделения паров серной кислоты. Остаток в чашке охлаждают, осторожно смывают в стакан емкостью 250 мл, доливают водой до 75-I00 мл, нагревают почти до кипения и осаждают гидроокиси аммиаком.

х/ Дальнейший ход анализа одинаков для всех проб.

добавляя его до слабого запаха. Раствор нагревают до полной коагуляции осадка и фильтруют горячим, количественно перенося осадок на фильтр. Фильтр с осадком промывают горячей водой с несколькими каплями аммиака, помещают в железный тигель, подсушивают на плитке и озоляют при 500°С. Далее продолжают как описано в ходе анализа (сплавляют со смесью перекиси натрия и едкого натра и т.д.).

2/ При анализе вольфрамовых концентратов добавление в раствор избытка соляной кислоты (80 мл) вызывает выпадение в осадок вольфрамовой кислоты. На результатах анализа это не отражается. Раствор вместе с осадком вольфрамовой кислоты доливают водой до 250 мл, дают отстояться в течение 3-4 часов (или оставляют на ночь), отфильтровывают 200 мл раствора, пропускают через колонку с анионитом и продолжают, как указано в ходе анализа.

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают. 200 мл раствора фильтруют (фильтр с красной лентой) и пропускают через колонку с анионитом со скоростью 3 мл в минуту. Колонку промывают 5 н. раствором HCl до тех пор, пока из крана колонки пойдет бесцветный раствор (отсутствие хлорного железа).

Затем под кран колонки подставляют чистый стакан емкостью 500 мл и элюируют олово 300 мл 1,5 н. раствора соляной кислоты[х/]. Добавляют в стакан 2-3 капли раствора

х/ Для последующего использования колонки смолу промывают водой, нагретой до 90°С, до полного отсутствия свинца в промывных водах (проба с раствором Na_2S). Обычно достаточно пропустить 200-250 мл воды. Фильтрат отбрасывают. Если нужно определить свинец, фильтрат выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 25 мл HCl 1:1 и полярографируют раствор как при определении олова. Колонку для переведения в Cl-форму промывают 250 мл 5 н. HCl.

хлорного железа, нагревают до ~ 50°С и осаждают гидроокиси аммиаком (до слабого запаха аммиака). Для коагуляции осадка раствор нагревают, отфильтровывают осадок через фильтр диаметром 7-9 см и промывают его два-три раза горячей водой с небольшой добавкой аммиака.

Воронку с фильтром и осадком переносят на стакан, в котором осаждались гидроокиси, и растворяют осадок на фильтре соляной кислотой I:I, нагретой почти до кипения. Кислоту добавляют небольшими порциями, чтобы на растворение осадка и промывание фильтра пошло не более 25 или 50 мл. Фильтрат охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу нужного объема (см. табл. 2), доливают до метки соляной кислотой I:I и перемешивают.

ПРИМЕЧАНИЕ: При заведомо известном отсутствии в пробах свинца и других мешающих элементов (по данным полуколичественного спектрального анализа) и при содержании олова более 0,01-0,02% для рядовых определений можно применять ускоренный ход анализа. Навеску пробы 0,1-1,0 г сплавляют с перекисью натрия или со смесью перекиси натрия и едкого натра, сплав выщелачивают горячей водой и удаляют избыток перекиси натрия кипячением. Щелочной раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 200 мл, доливают водой до метки и перемешивают. На следующий день отбирают пипеткой в сухой стакан емкостью 50 мл аликвотную часть отстоявшегося раствора (15-20 мл), приливают пипеткой равный объем соляной кислоты d 1,19, охлаждают разогревшийся раствор до комнатной температуры, вносят 0,2 г порошка железа, восстановленного водородом, и продолжают по ходу анализа.

Б. Полярографирование раствора

Весь раствор или его аликвотную часть переносят в небольшой стакан (25-50 мл) и добавляют 0,2 г порошка железа, восстановленного водородом. После обесцвечивания раствора (около 15 минут) отфильтровывают избыток железа (фильтр с красной лентой или вата). Фильтрат переносят в электролизер с выносным катодом и полярографируют на обычном полярографе (если предполагаемое содержание олова больше 2%) в интервалах приложенного напряжения поляризации от 0,3 до 0,7 в (НКЭ) или на переменнотоковом полярографе типа КАП-225 у (при меньших содержаниях олова), регистрируя пик олова в интервале напряжения поляризация от 0,4 до 0,55 в (НКЭ). Высотой пика олова считают расстояние между продолжением основания правой (начальной) ветви и вершиной пика (рис. 2а). Для экономии времени достаточно снять лишь ту часть пика, на которой ясно видно начало восстановления и вершина (рис. 2 б).

При непрерывной (нестробированной) записи тока (напр., на полярографе КАП-225у) и большой чувствительности полярографа основание пика имеет вид не сплошной линии, а полосы, ширина которой зависит от величины осциляций пера самописца (рис. 2в). В этом случае высоту пика измеряют как показано на рис. 2 в.

Содержание олова находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы на 50 мл наливают 0,1; 0,2; 0,4 ..... 2,5 мл типового раствора олова (0,1; 0,2; 0,4..... 2,5 мг олова), доливают до метки соляной кислотой 1:1 и тщательно перемешивают. К растворам добавляют по 1 капле раствора хлорного железа, по 0,2 г порошка железа, восстановленного водородом, и после обесцвечивания фильтруют и полярографируют, как указано в ходе анализа.

По полученным данным строят калибровочный график.

Литература

1. Гурин П.А. Полярографическое определение малых количеств олова при больших содержаниях свинца в сульфидных ру-

дах. ИРГИРЕДМЕТ, Научные труды. Вып. I4. Вопросы геологии и изучение вещественного состава руд. Изд-во "Недра". Москва, 1966.

2. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства Геологии СССР. Москва, ВИМС, I968 г.

3. Сочеванов В.Г., Шмакова Н.В., Мартынова Л.Т., Волкова Г.А. Перспективы применения анионного обмена к полярографическому анализу минерального сырья. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС. Бюллетень № 4, I92, I959.

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