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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 77-Х

МЕДЬ

МОСКВА
1968

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, § 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 № 77-Х

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В МЕДНЫХ РУДАХ И МИНЕРАЛАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 77-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

/ Протокол № 13 от 6 июня 1968 г. /

Председатель НСАМ	В.Г. Сочеванов
Председатель секции химико-аналитических методов НСАМ	К.С. Пахомова
Ученый секретарь	Р.С. Фридман

Инструкция № 77-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № 13 от 6 июня 1968г./ и утверждена ВИМСом с ьведением в действие с 1 июля 1968 г.

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В МЕДНЫХ РУДАХ И МИНЕРАЛАХ x/

Сущность метода

Ионы меди II в слабосернокислой среде восстанавливаются йодидом калия до одновалентного состояния ; при этом выделяются малорастворимый йодид меди и элементарный йод[5]:

$$2Cu^{2+} + 4J^- = Cu_2J_2 + J_2$$

Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия:

$$J_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2J^- + S_4O_6^{2-}.$$

Перед титрованием к раствору прибавляют кислый фторид аммония или калия. При этом в растворе автоматически устанавливается величина pH = 3,5 - 4,0.

Йодометрическому определению меди мешают присутствующие в растворе как окислители, так и восстановители, а также вещества, обладающие собственной окраской / никель, кобальт /[2] или образующие окрашенные соединения с йодидом / висмут , свинец /[1]. Для отделения от мешающих веществ медь выделяют из сернокислого раствора тиосульфатом натрия при кипячении [5]. Вместе с осадком полусернистой меди (Cu_2S) и серы выделяются висмут, селен и частично молибден, мышьяк III и сурьма III.

---

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1968 г.

Осадок адсорбирует также некоторое количество железа[х/]. В ходе анализа мышьяк Ш и сурьма Ш окисляются до мышьяка У и сурьмы У, которые при указанном значении pH не мешают определению [4,5]; мешающее действие железа Ш устраняется прибавлением к испытуемому раствору кислого фторида, с которым железо при pH = 3,5 - 4 образует прочный комплекс, не реагирующий с йодидом калия [5]; селен удаляется в ходе анализа при озолении и прокаливании сульфидного остатка[5].

При высоком содержании висмута медь следует титровать осторожно до исчезновения голубой окраски при прибавлении 1-2 капель раствора тиосульфата натрия, так как раствор остается интенсивно окрашенным в желтый цвет комплексным соединением $KBiJ_4$. Висмут можно предварительно отделить от меди, прибавляя к азотнокислому раствору, нейтрализованному аммиаком, при слабом нагревании карбонат аммония[6].

Присутствие значительных количеств молибдена, что в медных рудах бывает крайне редко, ограничивает применимость метода. Для предварительного отделения молибдена медь осаждают из кислого раствора не тиосульфатом натрия, а металлическим алюминием[5]. Свинец вместе с нерастворимым остатком отделяется в виде сульфата при разложении пробы смесью кислот.

При разложении сульфидных или смешанных руд необходимо, чтобы сера либо полностью окислилась, либо выделилась в виде светло - желтых корольков. Темные корольки серы содержат частицы неразложенной пробы, что снижает результаты определения меди [5].

Иногда нерастворимый остаток после полного разложения минералов меди и полного окисления серы содержит мелкие темные плохо растворимые крупинки ферромагнетита; на результатах определения меди это не сказывается[5].

Сульфидные минералы меди - халькопирит, ковеллин и др., а также пирит - обычная составная часть сульфидных медных руд - не разлагаются соляной кислотой без окислителя. Не

х/ Сульфид меди можно осаждать и сероводородом из солянокислого раствора, особенно для отделения меди от больших количеств кобальта и никеля[2].

дает полного разложения и применение одной азотной кислоты. Обычно анализируемый материал разлагают двумя кислотами, часто с прибавлением брома. Для полного удаления азотной кислоты или царской водки разложение заканчивают выпариванием с серной кислотой[5].

Метод рекомендуется для определения меди в медных рудах и минералах при содержании ее от 0,5% и выше. Метод не применим для определения меди в молибденовых и висмутовых рудах и их концентратах.

Таблица I.

Допустимые расхождения[3]

Содержание меди, %	Допустимые расхождения отн.%
3 - 10	7 - 4
0,5 - 3	12 - 7

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная, d 1,40[x].
2. Кислота серная, разбавленная 1:1 и 1:99.
3. Кислота соляная, d 1,19.
4. Аммиак, 25% - ный раствор.
5. Калий йодистый , х.ч.
6. Калий роданистый, 10%- ный раствор.
7. Калий /или аммоний / фтористый, кислый/ бифторид калия или аммония /.
8. Натрий серноватистокислый /тиосульфат натрия/, 20% - ный раствор. 200 г тиосульфата натрия растворяют в горячей воде, фильтруют, охлаждают и доводят водой до 1 л.
9. Азотная кислота , d 1,40, содержащая бром.
10. Смесь трех кислот . К 500 мл воды прибавляют 50 мл серной кислоты d 1,84, после охлаждения приливают

x/ d - относительная плотность

350 мл соляной кислоты d I,I9 и,вновь охладив, прибавляют I00 мл азотной кислоты d I,40.

II. Натрий серноватистокислый / тиосульфат натрия/, 0,I и 0,05 н. растворы. 24,82 г или, соответственно, I2,4I г чистой твердой соли $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 200 мл воды,раствор фильтруют в мерную колбу на I л и доливают до метки водой. Для получения устойчивого титра раствор должен стоять 7-8 дней. Для повышения стабильности раствора прибавляют хлороформ из расчета 0,5-I,0 мл на каждый литр раствора тиосульфата натрия.

Для установки титра раствора тиосульфата натрия точную навеску двухромовокислого калия 0,I5-0,2 г, трижды перекристаллизованного и высушенного при I50°С, помещают в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл и растворяют в небольшом количестве воды. К раствору прибавляют 2 г йодида калия и 3 мл серной кислоты I:I. Через 3-5 мин. разбавляют водой до 75-I00 мл и титруют выделившийся йодид 0,I н. раствором тиосульфата натрия, сначала до перехода бурой окраски в желтую, затем прибавляют 5 мл раствора крахмала и медленно заканчивают титрование до перехода синей окраски в светло- зеленую при прибавлении одной капли раствора тиосульфата натрия.

Титр раствора тиосульфата натрия, выраженный в г/мл, вычисляют по формуле:

$$T_{Na_2S_2O_3} = \frac{a \cdot 3,2244}{б}$$

где : а - навеска бихромата калия, г;

3,2244 - коэффициент пересчета бихромата калия на тиосульфат натрия;

б - объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, мл.

Титр раствора тиосульфата натрия, выраженный в г/мл меди, вычисляют по формуле:

$$T^{Cu}_{Na_2S_2O_3} = \frac{0,006354 \cdot T_{Na_2S_2O_3}}{0,0I58II}$$

где : 0,006354 - титр точно 0,I н. раствора тиосульфата натрия, выраженный в г/мл меди;

$T_{Na_2S_2O_3}$ — найденный титр ~ 0,I н раствора тиосульфата натрия ,г/мл;

0,0I58II - титр точно 0,I н. раствора тиосульфата натрия, г/мл.

I2. Крахмал, 0,5% - ный раствор. I г растворимого крахмала взбалтывают с 5 мл холодной воды, вливают в 200 мл кипящей воды,кипятят 2 мин.,охлаждают и фильтруют. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Ход анализа

Навеску измельченной до I00 меш руды 0,5-I,0 г разлагают в конической колбе или в стакане емкостью I50-200 мл одним из следующих методов , выбирая его на основании проверочного испытания.

I. Навеску руды смачивают несколькими каплями воды, приливают I0 мл свежеприготовленной "обратной" царской водки/ 3 части азотной кислоты d I,40 и I часть соляной кислоты d I,I9/ , покрывают стакан стеклом и оставляют на холоду до окончания бурной реакции разложения пробы и выделения окислов азота. Затем снимают стекло, раствор нагревают и выпаривают почти досуха.

2. К навеске руды, смоченной несколькими каплями воды, приливают I0-I2 мл азотной кислоты d I,40. По окончании реакции разложения пробы и выделения окислов азота раствор при умеренном нагревании упаривают до I-2 мл. Затем прибавляют 5-6 мл соляной кислоты d I,I9 и выпаривают почти досуха.

При большом содержании сульфида свинца или сульфида цинка последовательность добавления кислот изменяют: навеску сначала нагревают в соляной кислоте, при этом сульфиды обоих металлов растворяются с выделением сероводорода, а после его удаления добавляют азотную кислоту.

3. К навеске руды, смоченной несколькими каплями воды, прибавляют 10-12 мл азотной кислоты d 1,40, содержащей бром. При единичных определениях можно отдельно прилить азотную кислоту d 1,40 и прибавить несколько капель брома. В этом случае пробу сначала оставляют на холоду, пока не прекратится выделение окислов азота. Затем, нагревая раствор, удаляют основную массу азотной кислоты, прибавляют 5-6 мл концентрированной соляной кислоты и выпаривают почти досуха.

К почти сухому остатку, полученному одним из перечисленных способов, приливают 10-12 мл серной кислоты 1:1 и нагревают до появления обильных паров серной кислоты. Раствор охлаждают, смывают стенки стакана 5 мл воды и снова нагревают до появления паров серной кислоты. Раствор охлаждают , прибавляют 100-120 мл воды и нагревают при перемешивании до растворения солей. Остывший раствор фильтруют через плотный фильтр, промывая нерастворимый остаток на фильтре серной кислотой 1:99 до тех пор, пока промывная вода перестанет давать реакцию на трехвалентное железо с роданидом калия или аммония. Фильтрат, объем которого не должен превышать 150-160 мл, нагревают до кипения и прибавляют небольшими порциями при перемешивании нагретый до кипения 20%-ный раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания испытуемого раствора / восстановление железа / и затем избыток 5-8 мл/ в зависимости от содержания меди/. Кипятят до коагуляции черного осадка полусернистой меди и серы и проверяют на полноту осаждения, прибавляя 1-2 мл раствора тиосульфата натрия. Если при кипячении выделяется не темная, а белая муть / сера/, что указывает на полноту осаждения меди, то, не ожидая ее коагуляции, раствор быстро фильтруют через заранее приготовленный фильтр с белой лентой и быстро,во избежание окисления и потери меди в виде сульфата, промывают осадок горячей водой, слабо подкисленной серной кислотой.

Осадок вместе с фильтром переносят в фарфоровый тигель, на дно которого положено несколько кусочков

фильтровальной бумаги для предотвращения сплавления меди с глазурью тигля. Фильтр сушат и сжигают при возможно низкой температуре на электроплитке в вытяжном шкафу; остаток прокаливают при 450-500°С в муфельной печи, также в вытяжном шкафу.

Прокаленный остаток окиси меди при помощи пера или кисточки количественно переносят из тигля в стакан / или коническую колбу / емкостью 100 мл ; оставшиеся на стенках частицы растворяют при нагревании в нескольких каплях азотной кислоты d 1,40 смывают 2-3 мл азотной кислоты d 1,40 в тот же стакан и выпаривают почти досуха, избегая перегревания и образования труднорастворимых солей меди. Затем прибавляют 5-7 мл серной кислоты 1:1 и выпаривают до объема 2-3 мл / до влажных солей /. По охлаждении смывают стенки стакана 5 мл воды и повторяют выпаривание до выделения паров серной кислоты и полного удаления окислов азота[х/].

Остаток в стакане растворяют при нагревании в 20мл воды и по охлаждении нейтрализуют раствор аммиаком, прибавляя его по каплям и избегая избытка[хх/]. Затем осторожно прибавляют аммиак только до начала появления синего окрашивания . Раствор нейтрализован правильно, если при энергичном перемешивании не ощущается запаха аммиака. Если раствор пахнет аммиаком, то прибавляют 1-2 капли серной кислоты 1:1.

К нейтрализованному раствору прибавляют 0,3-0,5г бифторида калия или аммония и энергично перемешивают до растворения соли. К прозрачному раствору прибавляют 1-1,5г иодида калия / в зависимости от предполагаемого количества меди /. Выделившийся иод немедленно титруют 0,1 - 0,05 н.

х/ Для растворения окиси меди вместо раздельного прибавления азотной и серной кислот можно применять свежеприготовленную смесь трех кислот. Необходимость двукратного выпаривания при этом отпадает.

хх/ В случае значительных количеств меди выпадает зеленый осадок основной соли, который растворяется при дальнейшем прибавлении аммиака.

раствором тиосульфата натрия. После перехода бурого цвета раствора в желтый прибавляют около 5 мл 0,5% - ного раствора крахмала / раствор становится синим / и продолжают титрование до тех пор, пока прибавление одной капли тиосульфата натрия не обесцветит раствор / в отсутствие заметного количества висмута, сообщающего раствору желтую окраску /.

Содержание меди вычисляют по формуле:

$$\% \ Cu = \frac{T \cdot A}{H} \cdot 100$$

где : Т - титр раствора тиосульфата натрия, выраженный в г/мл меди;

А - объем 0,1 н./ или 0,05 н/ раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, мл;

Н - навеска, г.

Литература

1. Агеенков В.Г. Методы технического анализа руд и металлургических продуктов свинцового и цинкового производств. Цветметиздат, 1932, стр. 18.

2. Анализ минерального сырья. Госхимиздат,1956, стр. 462.

3. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960 г и изменения и дополнения к ней, 1962 г.

4. Гиллебранд В.Ф.,Лендель Г.Э.,Брайт Г.А.,Гоффман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957, стр. 262.

5. Файнберг С.Ю.,Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов .Металлургиздат,1963, стр. 133,139,150.

6. Ферьянчич Ф.А. Методы химического анализа для рудничных и полевых лабораторий цветной металлургии. Металлургиздат,1947, стр. 35 и 36.

Сдано в печ.18/УП-68г.Подп.к печ.28/X-68г.
Л52265 Заказ № 79 Тираж 1000

Опытно-экспериментальное предприятие 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
П.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
Ш.	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