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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 65-Х

МАРГАНЕЦ

МОСКВА
1967

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 № 65-Х

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА ПО ОКРАСКЕ МАРГАНЦОВОЙ КИСЛОТЫ /ПЕРИОДАТНЫЙ МЕТОД/

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
/ВИМС/
Москва, 1967 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 65-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

/Протокол № 10 от 12 января 1967 г./

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов К.С.Пахомова

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 65-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам /протокол № 10 от 12 января 1967 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 июля 1967 г.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА ПО ОКРАСКЕ МАРГАНЦОВОЙ КИСЛОТЫ /ПЕРИОДАТНЫЙ МЕТОД/[x]

Сущность метода

Метод основан на окислении марганца II иоднокислым калием в серно-фосфорнокислой среде до марганцовой кислоты[2,3,4].

$$2MnSO_4 + 5KJO_4 + 3H_2O = 2HMnO_4 + 5KJO_3 + 2H_2SO_4$$

Максимум светопоглощения раствора марганцовой кислоты находится при длине волны около 525 ммк. При работе на фотоколориметре ФЭК-М пользуются зеленым светофильтром № 2 / λ = 530 ммк/. Закон Бугера-Беера соблюдается для концентрации закиси марганца /MnO/ ~ 20 мг в 100 мл раствора. Чувствительность метода равна 0,02 мг закиси марганца в 100 мл конечного раствора.

При небольшом избытке иоднокислого калия окраска марганцовой кислоты устойчива и не изменяется при стоянии в закрытой стеклянной пробкой колбе в течение 3 мес.

Марганец II окисляется иоднокислым калием в горячем растворе, содержащем серную и фосфорную кислоты. Фосфорная кислота устраняет окраску, вызываемую ионом железа III, образуя с ним бесцветный комплекс, а, кроме того, оказывает каталитическое действие при

---

[x] Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1967 г.

окислении марганца и предотвращает возможное при высоком содержании марганца выделение его в осадок.

Концентрация серной кислоты в растворе должна быть не более I:I9. Более высокая кислотность раствора при малых содержаниях марганца замедляет развитие окраски, а иногда придает ей желтый оттенок.

В растворах чистых солей марганца окраска марганцовой кислоты развивается медленно, поэтому при построении калибровочных графиков оптическую плотность измеряют на следующий день после приготовления. Замедленное развитие окраски наблюдается также при высоком содержании в растворе щелочных и щелочноземельных металлов. В этом случае раствор нагревают с периодатом на I0 мин. дольше.

Марганцовая кислота значительно быстрее йодной реагирует с восстанавливающими веществами, поэтому совершенно необходимо, чтобы применяемые реактивы и вода не содержали восстановителей.

В присутствии значительных количеств сурьмы, ниобия, тантала, титана, циркония, олова и висмута возможно помутнение растворов в результате гидролиза солей этих элементов при разведении. В таких случаях после разведения до объема, близкого к конечному, растворы фильтруют и затем окисляют марганец.

Определению марганца мешают значительные количества окрашенных ионов меди, никеля, кобальта, хрома Ш и УI[x/] и церия IУ. Влияние этих элементов в значительной степени компенсируется, если при измерении оптической плотности раствора пользуются зеленым светофильтром. Применение же в качестве раствора сравнения испытуемого раствора, в котором марганцовая кислота предварительно восстановлена прибавлением I-2 кристалликов нитрита натрия, позво-

---

x/ В описываемых условиях определения хром Ш лишь частично окисляется периодатом до хрома УI.

ляет полностью компенсировать влияние меди, никеля, кобальта и хрома Ш, если даже содержание их в 200-300 раз превышает содержание марганца. Нитрит натрия избирательно восстанавливает марганцовую кислоту, не выделяя при этом иода из периодата[4].

Метод неприменим для анализа цериевых руд вследствие желтой окраски растворов солей церия IУ.

Хлористый водород действует на растворы марганцовой кислоты как восстановитель, однако по ходу анализа он почти полностью улетучивается при упаривании раствора до выделения паров серной кислоты в процессе разложения пробы.

Метод позволяет определять марганец в силикатных горных породах и рудах при содержании от 0,005% до 2% закиси марганца.

Допустимые расхождения[I]
/в пересчете на закись марганца - MnO/

Содержание закиси марганца, %	Допустимые расхождения, отн.%
I,3 - 6,5	6,0 - 3,5
0,065 - I,3	30 - 6,0
0,007 - 0,065	50 - 30

Реактивы и материалы

I. Кислота серная, разбавленная I:I, I:4, I:5.

2. Кислота соляная d I,I9[x/].

3. Кислота фосфорная d I,7.

4. Кислота фосфорная, разбавленная I:I. Для окисления восстанавливающих веществ к I л раствора фосфорной кислоты I:I прибав-

[x/] d - относительная плотность.

ляют 5 мл I,2%-ного раствора йоднокислого калия и кипятят несколько минут. По охлаждении раствор приобретает буроватую окраску вследствие выделения йода, что, однако, не мешает выполнению анализа, так как при кипячении раствора в ходе анализа йод улетучивается.

5. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.

6. Аммиак, 25%-ный раствор.

7. Калий йоднокислый /периодат/, I,2%-ный раствор. I2 г йоднокислого калия вносят в I л горячего ~ 0,I н. раствора серной кислоты и, накрыв колбу часовым стеклом, кипятят до полного растворения. Горячий раствор фильтруют. При охлаждении часть йоднокислого калия выпадает в осадок, поэтому перед употреблением раствор нагревают до растворения осадка и пользуются горячим раствором.

8. Перекись водорода, I0%-ный раствор. Пергидроль смешивают с водой в отношении I:2.

9. Стандартный раствор марганца. 35,22 мл точно 0,I н. раствора марганцовокислого калия /или $\frac{3,522}{N}$ мл иной доли нормальности/ вливают из бюретки в мерную колбу на 500 мл, приливают 20 мл серной кислоты I:4 и восстанавливают марганцовую кислоту, добавляя точно до обесцвечивания 0,3%-ный раствор перекиси водорода. Доливают водой до метки и перемешивают. I мл раствора содержит 0,I мг закиси марганца /MnO/.

Ход анализа

I. Разложение пробы

Силикатные породы. Навеску 0,2-0,5 г помещают в платиновую чашку или большой платиновый тигель, смачивают 2-3 каплями воды, приливают 2 мл серной кислоты I:I, 7-8 мл 40%-ной фтористоводород-

ной кислоты и выпаривают на электроплитке до начала выделения густых паров серной кислоты[х/]. Если при однократной обработке порода полностью не разлагается, приливают еще 1 мл серной кислоты 1:1, 3–5 мл фтористоводородной кислоты и повторяют выпаривание. Раствору дают остыть, смывают стенки чашки /тигля/ водой и вновь упаривают до выделения густых паров серной кислоты. Обработку водой и упаривание до выделения густых паров серной кислоты повторяют еще два раза. Для большей уверенности в полноте удаления фтора в последний раз упаривают до сокращения объема вдвое. К остатку приливают 10–15 мл серной кислоты 1:4, нагревают для растворения солей и фильтруют, если это необходимо, через маленький фильтр, собирая фильтрат в стакан емкостью 100–150 мл. Остаток на фильтрате промывают горячей водой с таким расчетом, чтобы объем раствора не превышал половины объема стакана. К раствору в стакане прибавляют [redacted] 5 мл фосфорной кислоты 1:1, не содержащей восстанавливающих примесей.

Руды. Навеску 0,2 г тонкоизмельченной руды помещают в увлажненный стакан емкостью 100 мл, приливают 5 мл соляной кислоты d 1,19 и выпаривают на плитке досуха[хх/]. Прибавляют 15–20 мл серной кислоты 1:4 и нагревают при температуре, близкой к кипению, в течение 10–15 мин. Если исследуемый материал содержит органическое вещество, то для сжигания, не прерывая нагревания, прибавляют

[х/] Если проба содержит органические вещества, то навеску предварительно прокаливают в течение нескольких минут при температуре темно-красного каления.

[хх/] Если в анализируемом материале присутствует неразлагаемый кислотами силикат марганца, то по окончании видимого процесса разложения кислотами вносят 3–5 капель фтористоводородной кислоты и продолжают выпаривание до выделения густых паров серной кислоты. Так же поступают с растворами глухого опыта, используемого в качестве раствора сравнения. При работе с фтористоводородной кислотой пользуются стаканами, проверенными на отсутствие марганца в стекле.

по каплям азотную кислоту d I,40. Снимают с плитки, обмывают стенки стакана водой, прибавляют 5-6 капель 10%-ного раствора перекиси водорода и нагревают до выделения густых паров серной кислоты. Охлаждают, осторожно обмывают стенки стакана водой, фильтруют с добавлением фильтробумажной массы через беззольный фильтр /или через обычный, обработанный кислотой/ диаметром 5 см в стакан емкостью 100-150 мл и промывают водой. В раствор прибавляют 5 мл фосфорной кислоты 1:1.

2. Определение марганца

К раствору, полученному одним из описанных способов, прибавляют 10 мл горячего 1,2%-ного раствора иоднокислого калия. Объем жидкости должен составлять 60-80 мл. Нагревают до температуры, близкой к кипению /не ниже 90°С/, 15-20 мин. Обычно окраска появляется через 1-2 мин. Если после 5 мин. нагревания не появляется розовая окраска, то часть кислоты в растворе нейтрализуют, добавляя 2-3 мл 25%-ного аммиака, и продолжают нагревание. Дают раствору остыть до комнатной температуры, переносят в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до метки, закрывают пробкой и перемешивают.

Не ранее, чем через 1 час измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром № 2, в кювете с толщиной слоя 50 или 10 мм по отношению к раствору глухого опыта, а в присутствии значительного количества других окрашенных ионов - по отношению к испытуемому раствору, в котором марганцовая кислота разрушена добавлением кристаллика нитрита натрия.

Содержание закиси марганца в растворе определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочных графиков. В стаканы емкостью 100 мл наливают 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,1 мг закиси марганца /MnO/ в 1 мл /0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70 мг закиси марганца/. Приливают по 7 мл смеси, состоящей из 4 частей /по объему/ серной кислоты 1:1 и 3 частей фосфорной кислоты d 1,6-1,7. Эту смесь предварительно освобождают от восстановителей кипячением в течение нескольких минут с периодатом /на 1 л смеси 5 мл раствора йоднокислого калия/. Прибавляют по 10 мл раствора йоднокислого калия, разбавляют водой до 60-80 мл и нагревают до кипения. Выдерживают при температуре кипения или близкой к ней 20 мин. Медленно остывшие растворы переносят в мерные колбы на 100 мл, доливают до метки водой и перемешивают. На другой день измеряют оптическую плотность растворов на фотоколориметре ФЭК-М с светофильтром № 2, в кювете с толщиной слоя 50 мм, по отношению к нулевому раствору.

Для работы с кюветами с толщиной слоя 10 мм в стаканы емкостью 100 мл вносят 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30 мл стандартного раствора, содержащего 0,1 мг MnO в 1 мл /0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мг MnO/ и далее поступают как описано выше.

Строят графики, откладывая по оси абсцисс содержание закиси марганца в мг, по оси ординат - оптическую плотность.

Вычисление результатов анализа. Содержание закиси марганца в исследуемом материале определяют по формуле:

$$\% \text{ MnO} = \frac{A}{H \cdot 10^{-3}} \cdot 100,$$

где: А - количество закиси марганца, найденное по калибровочному графику, мг;

Н - навеска, г.

Для пересчета на марганец полученный результат умножают на коэффициент 0,775.

Литература

I. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР, 1960.

2. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., изд. АН СССР, 1961, стр. 217.

3. Финкельштейн Д.Н. Фотоколориметрическое определение марганца в рудах и горных породах. Заводск.лаборатория 21, II, 1309 /1955/.

4. Финкельштейн Д.Н., Борецкая В.А. Методы анализа минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 104.

Технический редактор Л.Н.Хорошева

Сдано в печать 28/VI-67г. Подписано к печати 8/IX-67 г.
Л81399 Заказ № 42 Уч.изд.л.0,5 Тираж 900 экз.

Москва , Старомонетный пер.,29 . 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