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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 47 - Х

МЕДЬ

МОСКВА - 1966 г.

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 № 47-Х

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ ЕЕ ТИОСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (В И М С)

Москва, 1966 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 47 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (III категория).

(Протокол № 6 от I.II.66 г.)

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов К.С.Пахомова

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 47 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 6 от I.П.66 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I.УП.66 г.

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ ЕЕ ТИОСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ[x/]

Сущность метода

При восстановлении подкисленных растворов солей меди II йодистым калием образуется йодид меди I и выделяется эквивалентное количество свободного йода, который титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора [1,2,3,5,6].

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

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

Для правильного определения меди очень важно, чтобы концентрация кислоты в растворе, подготовленном для титрования, была не более 0,I н.(2-3 капли серной кислоты на 20 мл раствора): при большей кислотности йодид калия окисляется кислородом воздуха, и результаты определения меди получаются завышенные[5].

Правильная дозировка йодистого калия также имеет большое значение, потому что при недостатке его реакция замедляется и не доходит до конца. При избытке йодистого

---

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1966 г.

калия йодид одновалентной меди Cu_2I_2 растворяется с образованием мало устойчивой комплексной соли KCu_2I_2 которая разлагается с выделением закисной меди. Последняя окисляется кислородом воздуха, при этом выделяются новые порции йода, и результаты определения меди завышаются.

Опытом установлено, что оптимальное количество йодистого калия составляет 1-1,5 г при концентрации меди до 5 мг в 20 мл раствора и 3 г – при концентрации меди от 10 до 30мг в 20мл . При определении больших содержаний меди следует соответственно увеличить объем раствора и количество йодистого калия[6].

Йодометрическому определению меди в минеральном сырье мешают: окислители, соединения железа Ш, молибдена УI, селена УI и при высокой кислотности раствора – мышьяка У и сурьмы У, аналогично меди П выделяющие йод из йодистого калия; соединения мышьяка Ш и сурьмы Ш, окисляемые йодом[3]; висмут, образующий с йодистым калием окрашенные соединения; никель и кобальт, соли которых окрашены[2].

Для отделения от железа, никеля, кобальта, большей части молибдена, мышьяка, сурьмы и от других элементов медь выделяют в виде сульфида из сернокислого раствора тиосульфатом натрия[x/].

Селен, если он присутствует в растворе, осаждается тиосульфатом натрия вместе с сернистой медью; при озолении и прокаливании осадка селен улетучивается вместе с серой.

---

x/ Сульфид меди можно осадить также сероводородом из сильносолянокислого раствора (7-8 мл соляной кислоты d 1,19 в 100 мл раствора), что особенно удобно для отделения меди от больших количеств кобальта и никеля.

Осадок полусернистой меди может содержать мышьяк и сурьму, которые, находясь в трехвалентной форме, влияют на результат йодометрического определения меди. Поэтому прокаленную окись меди растворяют в смеси азотной, соляной и серной кислот[х/]. Соляную кислоту берут с таким расчетом, чтобы она при растворении осадка полностью разрушила избыточную азотную кислоту; таким образом, отпадает необходимость двукратного выпаривания с серной кислотой для разрушения нитрозилсерной кислоты. Мышьяк и частично растворившаяся сурьма переходят при этом в пятивалентную форму.

В растворе, подготовленном для титрования, трехвалентное железо связывают в прочный комплекс (фторид железа), не реагирующий с йодистым калием, прибавляя к нейтрализованному аммиаком сернокислому раствору меди кислый фтористый аммоний или калий. При этом автоматически устанавливается величина pH раствора, равная 3,5–4,0, при которой невозможно выделение йода пятивалентным мышьяком или сурьмой[5].

В присутствии висмута титровать медь следует осторожно, до исчезновения голубой окраски раствора от прибавления одной-двух капель тиосульфата натрия, так как в присутствии висмута раствор получается не бесцветный, как обычно, а интенсивно желтый.

Висмут в случае его высокого содержания лучше предварительно отделить двукратным осаждением углекислым амио-

---

х/Для переведения мышьяка и сурьмы в пятивалентную форму рекомендуется также растворять прокаленную окись меди в азотной кислоте с добавлением небольшого количества брома[5].

нием из раствора, нейтрализованного аммиаком. В присутствии молибдена медь можно осадить из кислого раствора металлическим алюминием[6] (настоящий вариант метода не содержит описания осаждения висмута и молибдена).

Так как при титровании выделившегося йода тиосульфатом может образоваться труднорастворимое соединение йода с крахмалом, последний прибавляют, когда большая часть йода уже оттитрована.

Руды разлагают соляной и азотной кислотами и затем - упаривают раствор с серной кислотой .

Метод рекомендуется для определения меди в минеральном сырье при содержании ее от 0,5% и выше .

Метод не применим для определения меди в присутствии висмута и молибдена .

Допустимые расхождения[4]

Содержание меди, %	Допустимые расхождения, отн.%
8 - 10	7 - 4
0,5- 8	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 железосинеродистый, 5%-ный раствор.
6. Калий йодистый, х.ч.
7. Калий (или аммоний) роданистый
8. Калий или аммоний фтористый, кислый (бифторид калия или аммония), ч.д.а.

---

x/ d - относительная плотность.

9. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), 20%-ный раствор. 200 г тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) растворяют в горячей воде, раствор фильтруют в мерную колбу на I л, охлаждают и доливают дистиллированной водой до метки.

I0. Смесь трех кислот. К 500 мл воды приливают 50мл серной кислоты d I,84, к остывшему раствору прибавляют 350 мл соляной кислоты d I,I9 и после охлаждения прибавляют I00 мл азотной кислоты d I,40.

II. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), 0,I н. и 0,05 н. растворы. Соответственно 24,82 и I2,4I г кристаллического ч.д.а. тиосульфата натрия растворяют в 200 мл воды, фильтруют в мерную колбу на I л и доливают водой до метки. Для получения устойчивого титра растворы должны стоять 7-8 дней. Для повышения стабильности раствора к нему прибавляют хлороформ из расчета 0,5-I,0 мл на каждый литр раствора тиосульфата натрия.

Для установки титра 0,I н.раствора тиосульфата натрия точную навеску 0,I5-0,2 г двухромовокислого калия, трижды перекристаллизованного и высушенного при I50°С, помещают в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл и растворяют в небольшом объеме воды. К раствору прибавляют 2 г йодистого калия и 8 мл серной кислоты I:I. Через 3-5 минут разбавляют водой до объема 75-I00 мл и титруют выделившийся йод тиосульфатом натрия, сначала до перехода бурой окраски в желтую, затем прибавляют 5 мл раствора крахмала и заканчивают титрование медленно, до исчезновения голубой окраски от прибавления одной капли раствора тиосульфата натрия.

Титр раствора тиосульфата натрия, выраженный в граммах меди (Т), вычисляют по формуле:

$$T = \frac{a \cdot 3{,}2247 \cdot 63{,}54}{б \cdot 24{,}82} = \frac{a \cdot 8{,}2553}{б}$$

где: а – навеска бихромата калия, г;

3,2247 – коэффициент пересчета бихромата калия на тиосульфат натрия;

$б$ – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование бихромата калия, мл;

63,54 – грамм-эквивалент меди;

24,82 – грамм-эквивалент тиосульфата натрия.

Так как титр тиосульфата может во времени несколько меняться, то, во избежание ошибки в анализе, следует периодически экспериментально проверять величину $\frac{a}{б}$.

12. Крахмал, 0,5%-ный раствор. 1 г растворимого крахмала взбалтывают в 5 мл холодной воды, выливают эмульсию в 200 мл кипящей воды, кипятят 2 минуты, охлаждают и фильтруют. Раствор крахмала должен быть свежеприготовленным.

Ход анализа

Навеску тонкоизмельченной руды 0,2–1 г, содержащую от 5 до 40 мг меди, помещают в стакан емкостью 200–250мл, смачивают дистиллированной водой и прибавляют 10 мл соляной кислоты d 1,19. Стакан накрывают часовым стеклом и слабо нагревают. После прекращения выделения газов (углекислый газ, сероводород) прибавляют в случае окисленных руд 15–20 капель, а в случае сульфидных – 8–10 мл азотной кислоты d 1,40 и продолжают слабо нагревать еще 15–20 минут. Затем прибавляют 15 мл серной кислоты 1:1 и,

сняв часовое стекло, выпаривают до обильного выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, прибавляют 5 мл воды и снова нагревают до выделения паров серной кислоты. К остывшему раствору прибавляют 100-120 мл дистиллированной воды и нагревают при перемешивании до растворения солей. Остывший раствор фильтруют через плотный фильтр, промывая нерастворимый остаток на фильтре 1%-ным раствором серной кислоты до отрицательной реакции на железо с роданистым калием или аммонием. 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 от 5 до 8 мл, в зависимости от содержания меди. Кипятят до коагуляции черного осадка полусернистой меди, а также серы. Для проверки полноты осаждения меди прибавляют 1-2 мл раствора тиосульфата натрия и кипятят: если при этом не выпадает черный осадок сернистой меди, раствор фильтруют (фильтр с белой лентой) и промывают осадок горячей водой, слабо подкисленной серной кислотой, до отрицательной реакции на железо II с 5%-ным раствором железосинеродистого калия. При фильтровании и промывании осадка фильтр должен быть заполнен промывной жидкостью во избежание окисления сульфида меди.

Осадок вместе с фильтром переносят в фарфоровый тигель, на дно которого положено несколько кусочков фильтровальной бумаги для предотвращения спекания осадка с глазурью тигля, озоляют и прокаливают в слабо нагретой муфельной печи под тягой до выгорания углерода[x/]. Прокаленный ос-

x/ Муфельная печь должна стоять в вытяжном шкафу, так как при прокаливании осадка полусернистой меди сера сгорает с образованием сернистого газа.

таток переносят в коническую колбу емкостью 100 мл, растворяют при нагревании в 6-7 мл смеси кислот, раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, а затем до удаления ее избытка и получения влажного остатка. Остаток растворяют в 20 мл воды при нагревании. По охлаждении остаток кислоты нейтрализуют аммиаком, прибавляя его по каплям (во избежание избытка), при этом (в случае значительного количества меди) выпадает зеленый осадок основной соли. Затем прибавляют аммиак до появления синего окрашивания (при незначительном количестве меди предварительного выпадения осадка не происходит).

Признаком правильной нейтрализации является отсутствие запаха аммиака при встряхивании раствора. При наличии запаха аммиака (что возможно при малом содержании меди) прибавляют 1-2 капли разбавленной серной кислоты. Затем прибавляют при взбалтывании 0,3-0,5 г бифторида калия или аммония. К полученному прозрачному раствору прибавляют кристаллический йодистый калий: 1-1,5 г при содержании меди до 5 мг и 3 г - при содержании меди 10-30 мг. Раствор хорошо перемешивают и выделившийся йод немедленно титруют 0,1 н. или 0,05 н. раствором тиосульфата натрия до перехода бурого цвета в желтый. Затем прибавляют около 5 мл раствора крахмала и продолжают титрование до тех пор, пока при прибавлении одной капли тиосульфата натрия голубой раствор обесцветится (в случае небольшого содержания висмута).

х/ Муфельная печь должна стоять в вытяжном шкафу, так как при прокаливании осадка полусернистой меди сера сгорает с образованием сернистого газа.

Вычисление результатов анализа. Содержание меди вычисляют по формуле:

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

где: Т – титр раствора тиосульфата натрия, выраженный в граммах меди;

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

н – навеска, г.

Литература

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

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

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

4. Изменения и дополнения к временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР, 1960.

5. Файнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, 1963, стр.138 и 148.

6. Ферьянчич Ф.А. Химический анализ в цветной металлургии. Металлургиздат, 1947, стр.33.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Н.Т.Осипенко

Сдано в печать 2I.УП.66г. Подписано к печати 3I.УШ.66г.
Заказ № III Л8I545 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