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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 46 - Х

СУРЬМА

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 № 46-Х

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)
Москва, 1966г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 219 от 18 мая 1964 г инструкция № 45-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория - при содержании 0,01 - 0,2 % и для особо точного анализа геохимических проб - У категория - при содержании меньше 0.01 %.

(Протокол № 6 от I.II.66г.)

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов К.С. Пахомова

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № 46-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 6 от 1.II.66г) и утверждена ВИМСом с введением в действие

с 1 октября 1966 г.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ[x)]

Сущность метода

Хлоридный анионный комплекс сурьмы V $SbCl_6^-$ образует с кристаллическим фиолетовым в кислой среде (2,5-2,6н. раствор по соляной кислоте) прочное соединение, окрашенное в синий цвет. Это соединение хорошо растворяется в толуоле, который применяют в качестве экстрагента. Интенсивность окраски экстрактов пропорциональна содержанию в них сурьмы. На основании этих свойств сурьмы V Ю.Ю. Лурье и Н.А. Филиппова[4,5,6] разработали метод определения сурьмы в рудах. Некоторые изменения, сделанные И.А. Блюмом [1,2,3], повысили избирательность метода.

Максимум светопоглощения экстракта лежит при длине волны ~ 620 мик; при измерении оптической плотности на фотоколориметре ФЭК-М применяют зеленый светофильтр, на фотоколориметре ФЭКН-57- светофильтр № 6.

В анализируемом материале сурьма может присутствовать как в пятивалентной, так и в четырехвалентной форме. Последняя трудно окисляется до сурьмы V. Поэтому сначала сурьму IV и сурьму V восстанавливают хлористым оловом до сурьмы III,

x) Внесена в НСАМ ЦЛ Геологогеохимического треста № I с дополнениями ЦЛ Южно-Казахстанского ГУ, 1966 г.

а затем в присутствии избытка хлор-иона (в растворе, 9н. по соляной кислоте) сурьму III окисляют нитритом натрия до сурьмы V. Избыток нитрита натрия разрушают мочевиной, прибавляют кристаллический фиолетовый, создают требуемую кислотность (2,5 - 2,6 н. по соляной кислоте), экстрагируют окрашенное соединение и измеряют оптическую плотность экстракта. При большей кислотности извлечение сурьмы может быть неполным[1,3].

Как известно, с кристаллвиолетом реагируют такие хлоридные комплексы таллия III, золота III и ртути I и II. Каждое из этих соединений образуется и экстрагируется только в определенном интервале значений pH. Перед извлечением сурьмы устанавливают такую кислотность раствора (2,5-2,6 н. по соляной кислоте), при которой соединения перечисленных элементов уже не экстрагируются.

Реагент метиловый фиолетовый, в большинстве случаев идентичный по свойствам кристаллическому фиолетовому, не может быть применен в данном методе, так как извлечение сурьмы с метиловым фиолетовым в рекомендуемых условиях недостаточно полно и не стехиометрично[1].

Хлоридный комплекс сурьмы $SbCl_6^-$ неустойчив, и при низкой концентрации хлор-иона в растворе (меньше 6 г экв/л) довольно быстро разрушается. Чтобы получить воспроизводимые результаты, все операции, начиная с восстановления сурьмы оловом II, следует проводить непрерывно, в указанном в инструкции темпе.

Устойчивость окраски экстрактов зависит от чистоты применяемых реактивов. Поэтому следует пользоваться перегнанным толуолом. Во избежание загрязнения экстрактов краны воронок не следует смазывать, а ранее положенную смазку необходимо тщательно удалять. Для большей устойчивости окраски экстракт смешивают ацетоном в отношении 3:2.

По основному варианту метода пробы разлагают азотной и серной кислотами. Некоторые окисленные формы сурьмы могут при этом остаться нерастворенными[3]. Поэтому при анализе труднаразлагаемых руд навеску сплавляют в никелевом тигле с едким натром и осаждают сурьму совместно с полуторными окислами аммиаком. При анализе материалов с повышенным содержанием свинца пробу разлагают смесью азотной и соляной кислот, так как при разложении серной кислотой сульфат свинца может захватить сурьму.

Чувствительность определения сурьмы составляет 0,5-I мкг, максимальная навеска - I г, максимальный объем аликвотной части - I/5 анализируемого раствора.

Метод предназначен для определения сурьмы при содержаниях ее ниже тех, для которых даны допустимые расхождения во "Временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР".

Допустимые расхождения[x)]

Содержание сурьмы, %	Погрешность, отн. %
Выше 0,I0	I0
0,I0 - 0,08	I0 - I5
0,08 - 0,00I	I5 - 30

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная d I,40[xx)] и разбавленная I:9
2. Кислота серная d I,84 и разбавленная I:I
3. Кислота соляная d I,I9 и разбавленная 3:I
4. Аммиак, 25%-ный раствор

x) По опыту работы ЦЛ Геолого-геохимического треста № I

xx) d - относительная плотность

5. Натр едкий

6. Железо хлорное, 10%-ные растворы в соляной кислоте, разбавленной 3:1 и 1:9

7. Калий сернокислый

8. Натрий азотнокислый, 10%-ный раствор

9. Олово двухлористое, 50%-ный раствор в 2,5н. соляной кислоте. 50 г соли растворяют при нагревании в 20 мл соляной кислоты d 1,19 и доводят до 100 мл водой.

10. Ацетон бесцветный, ч.д.а.

11. Кристаллический фиолетовый, 0,1%-ный раствор

12. Мочевина, 50%-ный раствор. 50 г мочевины растворяют при нагревании в 50 мл воды.

13. Толуол перегнанный

14. Стандартные растворы сурьмы.

Раствор А. 0,1000 г металлической сурьмы растворяют при нагревании в 20 мл серной кислоты d 1,84. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 1 л и доливают до метки соляной кислотой 3:1.

1 мл раствора А содержит 100 мкг сурьмы.

Раствор Б. В мерную колбу на 100 мл отбирают 5 мл раствора А и доливают до метки соляной кислотой 3:1.

1 мл раствора Б содержит 5 мкг сурьмы.

Ход анализа

Навеску анализируемого материала 1 г или меньше заливают 20 - 40 мл азотной кислоты d 1,40 и упаривают на баню до объема 3-5 мл. Приливают 10 мл серной кислоты 1:1, упаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, смывают стенки стакана водой и, закрыв стакан стеклом, упаривают в течение 2-3 часов до влажных солей. К остывшему остатку приливают 25-30 мл соляной кислоты 3:1, нагревают до растворения солей, переносят в мерную колбу на 50 мл и до-

ливают до метки той же кислотой.

При анализе труднораэлагаемых руд, не содержащих значительных количеств свинца, навеску не более 0,5 г сплавляют в никелевом тигле с 3 г едкого натра. Выщелачивают водой и добавляют соляную кислоту 3:I до растворения гидроокисей и 2-3 мл избытка. Осаждают гидроокиси 25%-ным аммиаком и добавляют избыток 2-4 мл. После коагуляции осадок отфильтровывают, промывают 2-3 раза 2-3 %-ным раствором аммиака, переносят воронку с фильтром на мерную колбу на 50 мл и растворяют осадок на фильтре теплой соляной кислотой 3:I. Раствор в мерной колбе охлаждают, приливают I мл серной кислоты d I,84 и доливают до метки соляной кислотой 3:I.

При анализе материалов с повышенным содержанием свинца навеску всыпают через небольшую воронку в мерную колбу на 250 мл с длинным горлом. Осторожно вливают через ту же воронку 25-40 мл смеси концентрированных соляной и азотной кислот в отношении I:I и, во избежание улетучивания хлористой сурьмы, помещают в воронку фарфоровый тигель, смоченный водой. После прекращения бурной реакции колбу нагревают в течение 30-40 минут на слабо нагретой песчаной или асбестовой бане. Приливают 60-70 мл горячей воды и нагревают для растворения солей I5-20 минут на бане, не доводя до кипения.

Если проба разложилась (нерастворимый остаток белого цвета), раствор переносят в стакан емкостью 300 мл, прибавляют 50 мг хлорного железа (5 мл I0%-ного раствора в соляной кислоте I:9) и осаждают гидроокиси 25%-ным аммиаком, прибавляя его с избытком 2-4 мл. Коагулируют осадок, отфильтровывают (фильтр с красной лентой), промывают 2-3 раза 2-3%-ным раствором аммиака и переносят воронку с фильтром на мерную колбу на 50 (I00) мл. Растворяют осадок на фильтре теплой соляной кислотой 3:I, обмывают той же кислотой

стакан, в котором велось осаждение гидроокисей, и доводят объем раствора в колбе до метки.

Если нерастворимый остаток содержит темные частицы, то, предварительно отфильтровав его, добавляют в фильтрат хлорное железо, осаждают гидроокиси и т.д., как описано выше. Содержание сурьмы в нерастворимом остатке определяют отдельно. Воронку с нерастворимым остатком переносят на мерную колбу, в которой велось разложение, протыкают фильтр стеклянной палочкой и смывают осадок с фильтра азотной кислотой I:9. Добавляют в колбу I5 мл серной кислоты I:I и нагревают на горячей бане до интенсивного выделения паров серной кислоты. Охлаждают, добавляют 2 г сернокислого калия и снова нагревают на бане до полного разложения. Приливают I0 мл раствора хлорного железа в соляной кислоте 2:I и 40 мл соляной кислоты 3:I. Перемешивают, дают осесть нерастворимому остатку и определяют содержание сурьмы (см.ниже). При подсчете результата анализа найденное в нерастворимом остатке содержание суммируют с содержанием сурьмы в части навески, растворимой в смеси кислот.

Из раствора, подготовленного одним из указанных способов, берут аликвотную часть I0 мл в стакан емкостью 50 мл, прибавляют по каплям раствор хлористого олова до обесцвечивания раствора и 2 капли избытка. Приливают 2 мл раствора нитрита натрия, тщательно перемешивают в течение I минуты и оставляют на 3-4 минуты. Прибавляют I мл раствора мочевины и взбалтывают до полного прекращения выделения пузырьков. Раствор переносят в пробирку с притертой пробкой или в делительную воронку емкостью I00 мл, используя для этого 22 мл воды. Объем раствора в пробирке или в делительной воронке должен составлять 35-36 мл. Прибавляют 2 мл раствора кристаллического фиолетового, перемешивают, приливают 20мл

толуола и сейчас же экстрагируют в течение 30 секунд.

Через 3-5 минут после экстракции и расслоения жидкости осторожно отбирают пипеткой с грушей 15 мл экстракта, не затрагивая при этом водный слой. Экстракт переносят в сухой стакан емкостью 50-100 мл, сейчас же добавляют 10 мл ацетона, перемешивают и не ранее, чем через 10 минут измеряют оптическую плотность при толщине слоя 5 см, используя в качестве нулевого раствора смесь толуола с ацетоном в отношении 3:2.

Начиная от восстановления сурьмы оловом II и кончая экстракцией, все операции следует проводить непрерывно, в указанном в инструкции темпе. Поэтому при анализе партии проб эти операции проводят не более, чем с двумя пробами одновременно.

Оптическую плотность экстрактов измеряют после того, как проэкстрагированы все пробы партии.

Если величина оптической плотности экстракта выходит за пределы калибровочного графика, отбирают меньшую аликвотную часть от основного раствора, доводят объем ее до 10 мл соляной кислотой 3:1 и повторяют определение.

По всему ходу анализа проводят глухой опыт.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы на 50мл отбирают 0; 2; 4; 6; 8; 10 мл стандартного раствора Б, содержащего 5 мкг сурьмы в 1 мл (0;10; 20; 30; 40; 50 мкг сурьмы). Прибавляют в каждую колбу по 1 мл серной кислоты d 1,84, 10 мл раствора хлорного железа, доливают до метки соляной кислотой 3:1, перемешивают и отбирают по 10 мл каждого раствора в стаканы емкостью 50 мл. Получается серия растворов с содержанием 0; 2; 4; 6; 8 и 10 мкг сурьмы, которые обрабатывают так же, как и аликвотную часть анализируемого раствора.

По полученным данным строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание сурьмы в мкг, по оси ординат - величину оптической плотности.

Вычисление результатов анализа. Содержание сурьмы в анализируемом материале вычисляют по формуле:

$$\%Sb = \frac{(X - X_I) \cdot V}{A \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100 = \frac{(X - X_I) \cdot 50}{A \cdot H} \cdot 10^{-4}$$

где: X - количество сурьмы в аликвотной части раствора, найденное по калибровочному графику, мкг.

X_I - количество сурьмы, найденное в растворе глухого опыта, мкг.

V - общий объем раствора (50 мл), мл

A - объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл.

H - навеска, г.

Литература

I. Блюм И.А., Васильева А.П., Скринская Р.П. Сравнительная аналитическая характеристика красителей кристаллического фиолетового и метилового фиолетового при определении сурьмы и таллия. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюлл.№ II(2II), 34 (I960).

2. Блюм И.А., Соловьян И.Т. Повышение избирательности реакции сурьмы с метиловым фиолетовым. Методические материалы для лабор. геол. управлений и экспедиций. ВИМС, бюллетени № 6 (I94) I9 (I959), № 5 (205) 4I (I960).

3. Блюм И.А., Соловьян И.Т., Шебалкова Г.Н. Применение арилметановых красителей в неорганическом анализе (определение сурьмы, таллия, индия). Зав. лаб. 27, 8, 950 (I96I).

4. Лурье Ю.Ю., Филиппова Н.А. Колориметрическое опре-

деление сурьмы в олове. Зав. лаб. 18, 1, 30 (1952).

5. Дурье Ю.Ю., Филиппова Н.А. Колориметрическое определение сурьмы с помощью метилвиолета в рудах, минералах и сплавах. Зав. лаб. 19, 7, 771 (1953).

6. Файнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1963, стр. 308.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Л.Д.Шлина

Сдано в печать 10/IX-66г. Подписано к печати 18/XI-66г.
Л81'764 Заказ № 132 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 анализа	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru