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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 45 - 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 № 45-Х

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ ПИРИДИН-ЙОДИДНЫМ МЕТОДОМ

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

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 45 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (Ш категория).

(Протокол № 6 от I.П.66 г.)

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

Инструкция № 45 - 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.II.66 г) и утверждена ВИМСом с введением в действие

с 1 октября 1966 г.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ ПИРИДИН-ИОДИДНЫМ МЕТОДОМ[x)]

Сущность метода

Сурьма III образует в кислом растворе с пиридином и иодидом труднорастворимое, окрашенное в желтый цвет комплексное соединение состава $Py.HJ.SbJ_3$ (Py - пиридин). Чтобы удержать полученное соединение в коллоидном состоянии, прибавляют желатину[I].

Если в анализируемом материале содержится сурьма У, она восстанавливается до сурьмы III иодидом калия в кислом растворе с выделением свободного иода, который, в свою очередь, восстанавливают тиомочевиной[4].

Максимальная интенсивность окраски комплексного соединения наблюдается в растворе, 6-8 н. по серной кислоте. Нельзя вводить большое количество пиридина, так как при этом уменьшается кислотность раствора и несколько ослабляется интенсивность окраски комплекса. В присутствии в растворе хлоридов интенсивность окраски также уменьшается. Содержание сурьмы в растворе определяют методом колориметрического титрования.

Пиридин-иодидный комплекс сурьмы III не устойчив даже в

x) Внесена в ИСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1966 г.

присутствии желатины, поэтому сурьму определяют сразу же после подготовки раствора. При подготовке раствора к титрованию необходимо строго соблюдать последовательность прибавления реактивов, предусмотренную в ходе анализа. Наличие свободного иода в титруемом растворе может вызвать завышение результатов определения сурьмы. После окончания титрования испытуемый раствор и раствор для сравнения проверяют по реакции с крахмалом на присутствие в них иода. Если иод присутствует, в раствор добавляют тиомочевину для восстановления иода и снова определяют содержание сурьмы.

Определению сурьмы мешают окислители, в том числе железо Ш и медь П, выделяющие иод из иодистого калия[4].

Ионы висмута, ртути, свинца, серебра, большие количества олова и мышьяка, дающие нерастворимые осадки и растворимые окрашенные комплексы с иодидом, также мешают определению[7]. Олово и мышьяк при низких концентрациях (несколько сотых грамма в 100 мл раствора) не образуют окраски и не мешают определению[3].

Ионы никеля и кобальта при их содержании более 5 мг в 100 мл раствора мешают собственной окраской.

Для отделения мышьяка его осаждают сероводородом из раствора, 8 н по соляной кислоте. При этом сурьма остается в растворе[2].

От элементов третьей аналитической группы (железо, никель, кобальт, цинк и др) сурьму отделяют, осаждая ее сероводородом в виде сульфида вместе с элементами четвертой аналитической группы (медь, кадмий, висмут).

Затем сурьму отделяют от элементов четвертой аналитической группы растворением сульфида сурьмы в растворе сернистого натрия с образованием сульфосоли, тогда как сульфиды элементов четвертой группы в сернистом натрии

не растворимы. В присутствии ртути вместо сернистого натрия применяют сернистый аммоний[2].

Для разложения руды навеску обрабатывают серной кислотой с добавлением кусочка бумажного фильтра для восстановления пятивалентной сурьмы в трехвалентную, растворимость которой больше.

При обработке руды серной кислотой олово лишь частично переходит в раствор, образуя сернокислую соль четырехвалентного олова, и в дальнейшем определению сурьмы не мешает[2].

Метод позволяет определять сурьму в рудах при содержании ее от 0,002% до 0,3 %[x]. 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[xx]

Содержание сурьмы, %	Погрешность, отн. %
0,1 - 0,3	20 - 15
0,01 - 0,1	30 - 20
0,002- 0,01	50 - 30

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная, d 1,40[xxx]

2. Кислота серная, d 1,84 и разбавленная 1:3

3. Кислота соляная d 1,19; разбавленная 2:1; техническая для получения сероводорода.

4. Аммиак, 25%-ный раствор.

5. Аммоний сернистый, 15%-ный раствор, свежеприготов-

x) При содержании выше 0,3 % сурьму определяют объемным методом[3].

xx) По опыту работы химико-аналитической лаборатории ВИМСа.

xxx) d - относительная плотность

ленный (аммиак, разбавленный I:I, насыщают сероводородом до появления налета серы на стекле и прибавляют равный объем аммиака, разбавленного I:I); I%-ный раствор, свежеприготовленный (7 мл свежеприготовленного I5%-ного раствора сернистого аммония разбавляют до I00 мл водой).

6. Аммоний хлористый, 4%-ный раствор, насыщенный сероводородом.

7. Железо сернистое для получения сероводорода.

8. Калий иодистый, 20%-ный раствор.

9. Натрий сернистый, I5%-ный и I%-ный растворы.

[redacted]

II. Пиридин, I0%-ный водный раствор.

I2. Тиомочевина, I0%-ный раствор.

I3. Стандартный раствор сурьмы. 0,I г металлической сурьмы растворяют при нагревании в 20 мл серной кислоты d I,84. Остывший раствор количественно переносят в мерную колбу на I л, осторожно разбавляют водой до 500-600 мл и прибавляют при перемешивании 80 мл серной кислоты d I,84. Раствор вновь охлаждают и доливают до метки водой. Стандартный раствор можно приготовить также, растворив 0,2764 г сурьмяновиннокислого калия (рвотного камня) в серной кислоте I:9. Раствор переносят в мерную колбу на 1 л и доливают до метки серной кислотой 1:9.

I мл раствора содержит 0,I мг сурьмы.

I4. Бумага лакмусовая

I5. Желатина, 0,2%-ный раствор. 0,2 г желатины растворяют в I00 мл воды, нагретой до 70-80°С.

I6. Крахмал, 0,5%-ный раствор. При хранении в прохладном месте раствор пригоден для работы в течение I0-I2 дней.

Ход анализа

Навеску 0,25 - 3 г (в зависимости от предполагаемого содержания сурьмы) помещают в коническую колбу из жаростойкого стекла емкостью 200-250 мл, прибавляют 20-25 мл серной кислоты d I,84 и небольшой кусочек фильтра, прикрывают воронкой с отрезанным концом и нагревают на плитке сначала осторожно, чтобы избежать сильного вспучивания, затем до кипения и выделения густых белых паров серной кислоты. Нагревание продолжают до полного обесцвечивания раствора.

Если известно, что содержание сурьмы низкое, обесцвечивание сернокислого раствора ускоряют, прибавляя несколько капель азотной кислоты. Чтобы разрушить образующуюся при этом нитрозилсерную кислоту, раствор нагревают до выделения паров серной кислоты, охлаждают, смывают стенки колбы водой и снова нагревают до выделения паров серной кислоты.

Отделение мышьяка. Остывший сернокислый раствор осторожно разбавляют вдвое водой, снова охлаждают, прибавляют двойной объем соляной кислоты d I,I9 и, не отфильтровывая нерастворимого остатка, пропускают через раствор сероводород в течение I часа. Раствор фильтруют в стакан емкостью 600 мл, желтый осадок сульфида мышьяка промывают соляной кислотой I:I и отбрасывают.

Выделение элементов IУ и У аналитических групп. Фильтрат после отделения мышьяка нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака по лакмусу (при этом выпадает осадок сульфидов) и прибавляют избыток соляной кислоты d I,I9 из расчета I,5 - 2,5 мл на каждые I00 мл раствора. Если мышьяк, ввиду его незначительного количества, не отделяют, то элементы IУ и У групп выделяют из сернокислого раствора, полученного при разложении навески. В этом случае сернокислый раствор

разбавляют водой до объема 200 мл, нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака до появления неисчезающей мути, растворяют ее в нескольких каплях соляной кислоты d I,I9 и прибавляют избыток кислоты из расчета I,5 - 2,5 мл на каждые I00 мл раствора.

В раствор, подготовленный таким образом, пропускают сероводород в течение 30 минут и оставляют на ночь. Снова пропускают сероводород в течение 5 - I0 мин., отфильтровывают осадок сульфидов через двойной фильтр средней плотности (с белой лентой, диаметром 9 мм) и промывают осадок I0-I5 раз 4%-ным раствором хлористого аммония, насыщенным сероводородом. Фильтрат отбрасывают.

Отделение элементов IУ аналитической группы и выделение сурьмы. Не развертывая фильтра, смывают с него осадок горячей водой в стакан,в котором велось осаждение.Фильтр сохраняют. Приливают в стакан I5-25 мл I5%-ного раствора сернистого натрия[x], разбавляют водой с таким расчетом, чтобы снизить концентрацию его в растворе до 2-3%,и нагревают на водяной бане до полной коагуляции осадка сульфидов. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр и промывают горячим I%-ным раствором сернистого натрия, собирая фильтрат в стакан емкостью 200 - 250 мл. К щелочному раствору, содержащему сурьму в виде сульфосоли, прибавляют соляную кислоту d I,I9 до кислой реакции по лакмусу (при этом раствор мутнеет из-за выделившейся серы) и избыток ее из расчета I,5 - 2,5 мл на каждые I00 мл раствора. Выпадает оранжевый осадок сульфида сурьмы. Для лучшей коагуляции осадка в раствор пропускают сероводород в течение 20-30 минут. Осадок отфиль -

x) В присутствии ртути вместо сернистого натрия применяют сернистый аммоний.

тровывают через фильтр средней плотности (с белой лентой) и промывают сероводородной водой, [redacted].

Отделение сурьмы от элементов III аналитической группы. Если мышьяк и элементы группы меди отсутствуют, и требуется отделить сурьму только от железа, никеля и кобальта, поступают следующим образом: сернокислый раствор, полученный при разложении навески, нейтрализуют 25%-ным аммиаком по лакмусу и прибавляют соляную кислоту из расчета 1,5-2,5 мл на 100 мл раствора. Раствор обрабатывают сероводородом в течение 30 - 40 минут и оставляют на ночь. Снова пропускают сероводород в течение 5-10 мин., осадок отфильтровывают через двойной фильтр средней плотности и промывают сероводородной водой, [redacted].

Подготовка раствора для определения сурьмы. Фильтр с осадком сульфида сурьмы помещают в коническую колбу из жаростойкого стекла емкостью 200-250 мл, прибавляют 20-25 мл серной кислоты d 1,84, прикрывают воронкой с отрезанным концом и нагревают на плитке сначала осторожно, затем постепенно доводят до кипения и выделения белых паров серной кислоты. Нагревают до полного обесцвечивания раствора.

Объем полученного сернокислого раствора измеряют мерным цилиндром, переносят раствор в мерную колбу на 100 мл, осторожно прибавляют тройной объем воды для получения сернокислого раствора, разбавленного 1:3, и после охлаждения доливают до метки серной кислотой 1:3.

Определение сурьмы. Содержание сурьмы определяют методом колориметрического титрования. В цилиндр для колориметрирования емкостью 100 мл вливают реактивы в следующем порядке.

1. 10 мл 0,2 %-ного раствора желатины,

2. 5 мл 20%-ного раствора иодистого калия,

3. I мл I0%-ного водного раствора пиридина,

4. 3-5 мл I0%-ного раствора тиомочевины,

5. 60 мл серной кислоты I:3.

Затем в цилиндр вносят 20 мл испытуемого раствора. Если аликвотная часть раствора меньше (например, 5 или I0 мл), прибавляют соответственно больше (75 или 70 мл) серной кислоты I:3.

После прибавления каждого реактива к испытуемого растворе содержимое цилиндра тщательно перемешивают.

В другой цилиндр такой же емкости вливают все реактивы в том же порядке, но серной кислоты I:3 прибавляют 80 мл. Затем прибавляют из микробюретки стандартный раствор сурьмы до тех пор, пока интенсивность окраски в обоих цилиндрах сравняется. Уравнивают объемы растворов серной кислотой I:3 и, если нужно, добавляют в раствор сравнения еще I-2 капли стандартного раствора сурьмы.

Чтобы проверить испытуемый раствор и раствор сравнения на отсутствие в них свободного иода, переносят стеклянной палочкой каплю раствора на фарфоровую пластинку и смешивают с каплей раствора крахмала. Если смесь синеет, то к раствору, из которого была взята капля, прибавляют еще несколько капель раствора тиомочевины и снова сравнивают интенсивность окраски растворов.

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

$$\%Sb = \frac{0,I \cdot X \cdot V}{A \cdot H \cdot I0^3} \cdot I00,$$

где: 0,I - содержание сурьмы в I мл стандартного раствора, мг;

Х - объем стандартного раствора сурьмы, пошедшего на титрование, мл;

О - общий объем испытуемого раствора, мл;

А - объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

Н - навеска, г.

Литература

I. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. М.-Л. Госхимиздат, 1951, стр. 218.

2. Лебова Р.Г. Определение мышьяка и сурьмы в рудах. М.-Л. Госгеолиздат, 1946, стр. 21.

3. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. Из-во "Мир", 1964, стр. 237.

4. Файнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов М., Металлургиздат, 1963, стр. 307, 312.

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

Сдано в печать 10/IX-66г. Подписано к печати 18/XI-66г.
Л81765 Заказ № 131 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