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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 36 - Х

ЦИНК, МЕДЬ, СВИНЕЦ

М О С К В А - 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 I 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 № 36 - Х

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА, МЕДИ И СВИНЦА В БОГАТЫХ РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1966

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 36 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа технологических продуктов (IУ категория).

Протокол № 4 от 21.XII.65г.

Зам.председателя НСАМ И.Ю. Соколов

Председатель секции химико-аналитических методов К.С. Пахомова

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № 36 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 4 от 21.XII.65г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/II.66 г.

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА, МЕДИ И СВИНЦА В БОГАТЫХ РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ x)

Сущность метода

Полярографический анализ обычно применяют для определения в растворе меди, свинца и цинка при содержании каждого от I до 1000 мкг/мл, что при навеске пробы I г и конечном объеме раствора 50 мл соответствует содержанию определяемого элемента от 0,005 до 5%.

Если содержание определяемого элемента больше 5%, не следует разбавлять полярографируемый раствор, так как при этом заметно возрастает ошибка определения. Непосредственно же полярографировать растворы с концентрацией определяемого элемента более 1000 мкг/мл с применением обычного капельного ртутного электрода тоже не следует, так как при этом могут получиться полярограммы искаженной формы[3]. Поэтому при высоких содержаниях определяемых элементов применяют специальный электрод с низким омическим сопротивлением, который позволяет определять вплоть до 5000 мкг в I мл или при навеске 1,00 г и при конечном объеме раствора 100 мл определять искомый элемент при его содержании в пробе до 50% и более.

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1965.

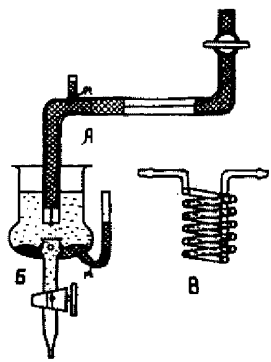

Рис. I. Низкоомный капельный ртутный электрод
А - барометрическая трубка с впаянным ртутным контактом;
Б - капилляр длиной I0-I2 мм, диаметром (внутр.) 0,002-0,003 мм;
В - капиллярная трубка длиной 70-80 мм для увеличения механического сопротивления вытеканию ртути;
Г - электролизер с ртутным дном

Устройство низкоомного капельного ртутного электрода показано на рис. I.

При полярографическом определении высоких содержаний элемента сила полярографического тока легко может окп-

заться настолько большой, что для ее измерения не хватит шкалы прибора даже при включении шунта для максимального снижения чувствительности прибора. Поэтому нельзя применять для определения высоких содержаний перопишущие полярографы ЭРП-3I2, ПА-2, так как они расчитаны на силу тока максимум I00 мка на всю шкалу, а можно пользоваться чешским электронным полярографом Lp-60 или визуальными полярографами типа ПВМ-I, позволяющими определять до I000 мка на всю шкалу, а также любым другим полярографом с оптическим отсчетом, в котором используется зеркальный гальванометр с чувствительностью п. $I0^{-9}$ а мм/м.

Если шунт прибора обеспечивает снижение чувствительности только до I/I00, то он должен быть соответствующим образом переделан. Как показано на рис. 2, параллельно гальванометру к клеммам присоединяют сопротивление R_1 порядка 2000-5000 ом и последовательно с гальванометром включают сопротивление R_2 порядка 5000-I0000 ом. Точные величины сопротивлений R_1 и R_2 подбираются экспериментально. Для этого к полярографу вместо электролизера подключают сопротивление на I000 ом, включают R_2 = I0000 ом и R_1 = 2000 ом, затем подают напряжение поляризации, равное I в, и наблюдают положение зайчика гальванометра, который должен оказаться примерно на средней части шкалы. Если зайчик окажется в начале шкалы, уменьшают величину R_1. Может случиться, что зайчик окажется "переуспокоенным", что

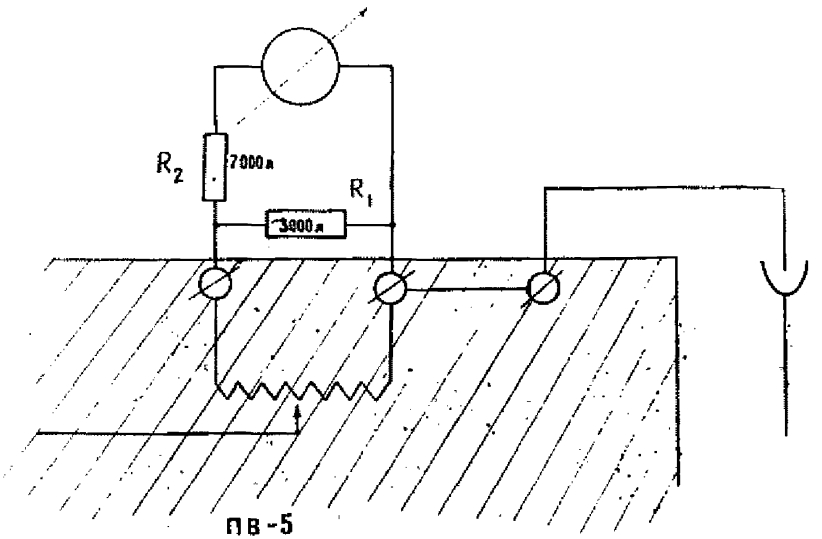

Рис. 2. Схема переделки шунта гальванометра
R_1 - параллельно включенное сопротивление,
R_2 - последовательно включенное сопротивление

легко устанавливают, немного увеличивая или уменьшая напряжение поляризации и наблюдая, через сколько времени зайчик примет новое положение. Если это время больше 3-4 сек, увеличивают R_2 на столько, чтобы зайчик двигался быстрее, но не колебался бы свободно относительно среднего положения.

Для получения достаточно надежных данных полярографическое определение высоких содержаний должно выполняться особенно тщательно. Точность измерения высоты

полярографической волны должна быть предельной, во всяком случае не ниже половины минимального деления шкалы прибора. Особенно важно, чтобы полярографирование испытуемого раствора производилось при той же температуре, что и эталонных растворов. Поэтому серию анализируемых проб следует подготавливать одновременно с серией эталонных растворов и полярографировать обе серии одновременно.

Предложенный Л.Н. Любимовой и В.Г. Сочевановым [3] метод позволяет определять из одной навески свинец, медь и цинк при их содержании от 3 до 50% каждого. Свинец по ходу анализа выделяют в виде сульфата и затем растворяют в ацетатном растворе, служащем полярографическим фоном для свинца. Для подавления максимума прибавляют раствор желатины. В ацетатном растворе восстановление свинца протекает обратимо по схеме: $Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$. Волна восстановления свинца (рис. 3) лежит в пределах приложенного напряжения поляризации от 0,4 до 0,9 в (РД)[x]. Потенциал полуволны ППВ = -0,58 (РД). Чувствительность полярографического определения свинца составляет 5 мкг/мл.



Рис. 3. Полярографическая волна восстановления свинца в ацетатном растворе. Концентрация свинца 0,5 мг/мл

x) РД - электрод с ртутным дном.

Определению свинца мешают повышенные содержания в дробе бария, который обычно присутствует в породе в форме сернокислого бария или превращается в сернокислый барий в процессе разложения пробы. Ионы свинца, проявляя изоморфизм, способны внедряться в решетку сульфата бария и в таком состоянии не извлекаются при кислотной обработке пробы. Результаты анализа получаются заниженные.

При содержании свинца выше 5% растворенный кислород можно не удалять. Так как в ацетатном растворе высота волны свинца до некоторой степени зависит от концентрации ацетата натрия, необходимо при приготовлении как эталонных, так и испытуемых растворов использовать один и тот же раствор ацетата натрия.

Медь и цинк полярографируют в сульфатно-аммиачном растворе (2М NH_4OH и 0,5 М $(NH_4)_2SO_4$).

Ионы двухвалентной меди в присутствии комплексообразующих веществ (HCl, NH_3 и др.) восстанавливаются на капельном ртутном электроде в две стадии с образованием на полярограмме двух полярографических ступеней (волн)

$$Cu^{2+} + e = Cu^{+}$$

$$Cu^{+} + e = Cu$$

Каждая из этих стадий характеризуется, в зависимости от состава инертного электролита (полярографического фона),

своим потенциалом полуволны (ППВ)[2].

Содержание меди определяют по высоте второй волны, которая лежит в пределах приложенного напряжения поляризации от 0,275 до 0,7 в (РД) и имеет потенциал полуволны ППВ = - 0,38 (РД)(рис. 4). Чувствительность полярографического определения меди составляет I,0 мкг/мл.

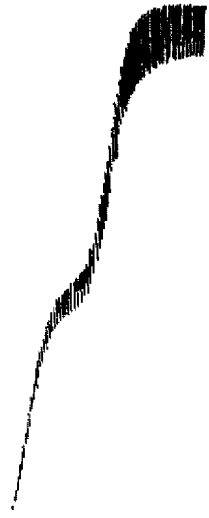

Рис. 4. Полярографическая волна восстановления меди в сульфатно-аммиачном растворе.
Концентрация меди 0,5 мг/мл

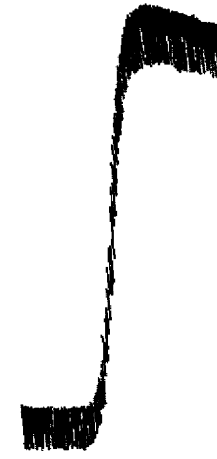

Рис. 5. Полярографическая волна восстановления цинка в сульфатно-аммиачном растворе.
Концентрация цинка 0,5 мг/ мл

Определению меди мешает растворенный кислород, который должен быть удален введением в раствор сульфита натрия. При этом в щелочной среде получается анодная волна окисления сульфита $SO_3^{2-} - 2e + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+$, потенциал полуволны которой почти совпадает с ПВ первой волны восстановления меди, вследствие чего она не видна на полярограмме.

Полярографическому определению меди в рудах мешают: кобальт, двухвалентные ионы которого окисляются в щелочной аммиачной среде кислородом воздуха до трехвалентных, восстанавливающихся затем на капельном ртутном электроде при потенциале более положительном, чем ионы меди; высокие содержания железа, которое, выпадая из аммиачной среды в форме гидроокиси, может заметно адсорбировать ионы меди.

Мешающим влиянием кобальта можно пренебречь, так как присутствие сравнительно высоких содержаний кобальта в медных рудах - явление редкое. Влияние сорбции меди на гидроокиси железа компенсируют введением соответствующего количества хлорного железа в эталонные растворы меди при построении калибровочных графиков.

Для подавления полярографического максимума на волне меди применяют концентрированный раствор метилрота.

Ионы двухвалентного цинка при восстановлении на ртутном капельном электроде дают одноэлектронную полярографическую волну, хотя общий расход электронов при этом соответ-

ствует восстановлению ионов цинка до металла. Согласно Я.Гейровскому[5], процесс восстановления цинка протекает в две стадии:

$2Zn^{2+} + 2e = 2Zn^{+}$ электрохимический процесс

$2Zn^{+} = Zn^{2+} + Zn$ реакция перезарядки

$Zn^{2+} + 2e = Zn$

В сульфатно-аммиачном растворе волна восстановления цинка (рис. 5) лежит в пределах приложенного напряжения поляризации от I,0 до I,5 (РД). Потенциал полуволны ПВ= - I,3 в (РД). Чувствительность полярографического определения цинка составляет 0,5-I,0 мкг/мл.

Полярографическому определению цинка мешает растворенный кислород, который удаляют, добавляя в раствор сульфит натрия.

Определению цинка в рудах мешают многие элементы: кобальт, хром Ш, теллур, селен, германий, волны восстановления которых почти полностью совпадают с волной восстановления цинка, а также повышенные содержания марганца, ванадия и никеля, потенциал полуволны восстановления которых близок к потенциалу полуволны восстановления цинка, что может исказить его полярограмму. Мешают также большие количества меди, оказывающие специфическое влияние на форму полярографической волны цинка. Оно особенно значительно сказывается на результатах анализа при применении метода двух отсчетов[4]. Определению цинка мешает

также высокое содержание в пробе железа и алюминия, с гидроокисями которых заметно соосаждаются ионы цинка.

Мешающим влиянием теллура, селена, германия, ванадия и никеля можно пренебречь, так как в рудах с большим содержанием цинка редко присутствуют эти элементы в значительных количествах.

В качестве подавителя максимума на волне цинка используют желатину[2].

Для разложения пробы навеску обрабатывают тремя кислотами: азотной, соляной и серной.

Метод рекомендуется для определения свинца, меди и цинка в богатых медных и свинцово-цинковых рудах или концентратах при содержании:

Меди - от 3 до 50%,

свинца - от 3 до 50%,

цинка - от 3 до 50%,

железа - менее 20%,

марганца - менее 0,5%,

кобальта - менее 0,5%,

бария - менее 2%,

никеля - не более содержания цинка.

Таблица I

Допустимые расхождения[I]

Содержание Zn, абс.%	Допустимые расхождения, отн.%	Содержание Cu, абс.%	Допустимые расхожден., отн.%	Содержание Pb, абс.%	Допустимые расхождения, отн.%
I,0-I0	I0-3	3,0-I0	7-4	I,0-I0	I0-3

При содержании цинка, меди, свинца выше I0% ошибка полярографического определения не превышает ошибки объемного определения.

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная d I,40 x)

2. Кислота серная, разбавленная I:I и I:I00

3. Кислота соляная d I,I9

4. Аммиак, 25-ный раствор

5. Аммоний сернокислый (сульфат аммония) кристаллический

6. Натрий сернистокислый (сульфит натрия) кристаллический или безводный.

7. Ацетатный раствор. Навеску 360-400 г уксуснокислого натрия растворяют в I л воды при кипячении, фильтруют и добавляют 8 мл ледяной уксусной кислоты.

8. Типовой раствор сернокислого цинка, содержащий около I0 мг цинка в I мл. Навеску 25 г сернокислого цинка растворяют в I л воды и химическим анализом устанавливают точное содержание цинка.

9. Типовой раствор азотнокислого свинца, содержащий около I0 мг свинца в I мл. Навеску I6 г азотнокислого свинца растворяют в I л воды и химическим анализом устанавливают точное содержание свинца.

I0. Типовой раствор сернокислой меди, содержащий I0 мг меди в I мл. Навеску 25 г сернокислой

x) d - относительная плотность.

меди растворяют в I л воды и химическим анализом устанавливают точное содержание меди.

II. Метилрот, 3%-ный раствор в 25%-ном растворе аммиака.

I2. Желатина (пищевая), I%-ный раствор.

Ход анализа

.ческу тонко истертой пробы 0,5 г помещают в жаростойкий стакан емкостью I00 мл, приливают I0 мл соляной кислоты d I,I9, накрывают стеклом, кипятят 5 минут (до прекращения выделения сероводорода), добавляют 5-I0 мл азотной кислоты d I,40 и упаривают до выделения солей. Охлаждают, прибавляют 5-7 мл серной кислоты I:I и нагревают до полного удаления паров серной кислоты. По охлаждении приливают 4,5 мл серной кислоты I:I, смывают водой (5-I0 мл) стенки стакана и стекло и кипятят для растворения солей x). Охлаждают и вместе с нерастворимым остатком и осадком сульфата свинца количественно переносят в мерную колбу на 50 мл. Доливают водой до метки, перемешивают, дают отстояться и прозрачный раствор на следующий день фильтруют через сухой плотный фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

В фильтрате определяют медь и цинк, в осадке- свинец.

x) Если требуется определить не все три элемента, а только свинец или только медь и цинк, в ход анализа вносят изменения согласно дополнению I и 2.

№ 86 - X

Определение меди и цинка

Из фильтрата отбирают пипеткой аликвотную часть (25 мл) и переносят в мерную колбу на 50 мл. Раствор нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака до появления осадка полуторных окислов. Раствор аммиака приливают мерным цилиндром или пипеткой с делениями. На нейтрализацию должно пойти от 2,5 до 4,5 мл раствора аммиака. Если пошло меньше 2,5 мл, прибавляют небольшими порциями серную кислоту I:I до тех пор, пока общий расход аммиака составит 2,5 - 4,5 мл. Если же на нейтрализацию пошло больше 4,5 мл, то раствор переносят в мерную колбу на 100 мл и приливают серную кислоту I:I до тех пор, пока общий расход аммиака составит 5-9 мл (все остальные реактивы в этом случае прибавляют в удвоенном количестве). К нейтральному раствору прибавляют 10 мл 25%-ного раствора аммиака, 3 капли 3%-ного раствора метилрота, 2 г сульфита натрия, доливают до метки водой и перемешивают. Осадку гидроокисей дают отстояться. Часть прозрачного раствора сливают в электролизер с ртутным дном (РД) и определяют медь в пределах приложенного напряжения поляризации от 0,275 до 0,700 в (РД), используя 2-х вольтовый аккумулятор.

Затем отмеривают цилиндром 20,0 мл испытуемого раствора, прибавляют 10 капель 1%-ного раствора желатины, перемешивают и переносят в электролизер. Цинк определяют в пределах приложенного напряжения поляризации от 1,0 до 1,6 в (РД).

Определение свинца.

Нерастворимый остаток и осадок сульфата свинца, оставшиеся в мерной колбе, промывают несколько раз декантацией серной кислотой I:I00, сливая ее через фильтр. Осадок, собравшийся на фильтре, промывают еще 2-3 раза серной кислотой I:I00 из промывалки. Осадок смывают с фильтра обратно в колбу ацетатным раствором (30 мл) и горячей водой. Содержимое колбы нагревают на водяной бане приблизительно 20 минут, охлаждают, прибавляют I мл I%-ного раствора желатины, доливают водой до метки и перемешивают. После отстаивания нерастворимого осадка прозрачный раствор переносят в электролизер с ртутным дном (РД) и определяют свинец в пределах приложенного напряжения поляризации от 0,5 до 0,9 в (РД).

Высоту полярографической волны каждого из элементов измеряют по методу двух отсчетов или лучше по вычерченной полярограмме.

Содержание меди, цинка и свинца находят по градуировочным графикам, построенным по данным полярографирования соответствующих серий эталонных растворов с заданной концентрацией определяемого элемента. Для каждого элемента готовят отдельную серию эталонных растворов.

Для приготовления серии эталонных растворов меди и цинка в 7 сухих калиброванных мерных колб на 50 мл вносят по 3 г сульфата аммония, затем вводят с помощью калиброванной бюретки рассчитанные согласно таблице 2 объемы

типового раствора меди или цинка, прибавляют раствор аммиака, перемешивают и после достижения комнатной температуры доливают водой до метки и снова перемешивают.

Для приготовления серии эталонных растворов свинца в мерные колбы на 50 мл вводят с помощью калиброванной бюретки рассчитанные согласно таблице 2 объемы типового раствора свинца, добавляют по 30 мл ацетатного раствора, нагревают до кипения, охлаждают, добавляют по I мл I%-ного раствора желатины, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графиков

№№ пп	Содержание элемента в эталоне, мг/мл		
	медь	цинк	свинец
I	0,00	0,00	0,0
2	0,25	0,25	0,5
3	0,50	0,50	I,0
4	I,00	I,00	2,0
5	I,50	I,50	3,0
6	2,00	2,00	4,0
7	2,50	2,50	5,0

При полярографировании температура испытуемых растворов должна быть одинакова с температурой, при которой полярографировались эталонные растворы.

Содержание определяемого элемента вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Zn, Cu или Pb} = \frac{X \cdot V}{H \cdot 1000} \cdot 100 = \frac{X \cdot V}{10 \cdot H},$$

где: X - найденная по графику искомая концентрация определяемого элемента, мг/мл;

V - объем раствора, подготовленного к полярографированию (объем мерной колбы), мл;

H - навеска пробы, соответствующая аликвотной части, г.

Дополнение I

Раздельное определение свинца

Раствор, полученный после разложения навески тремя кислотами, фильтруют (фильтр с белой лентой), нерастворимый остаток и осадок свинца количественно переносят на фильтр, несколько раз промывают серной кислотой I:I00 и смывают ацетатным раствором (30 мл) и горячей водой в мерную колбу на 50 мл. Далее продолжают по основному ходу анализа при определении свинца.

Дополнение 2

Раздельное определение меди и цинка

Раствор, полученный после разложения навески тремя кислотами, фильтруют (фильтр с белой лентой) в мерную колбу на I00 мл. Смывают стенки стакана и промывают нерастворимый остаток на фильтре несколько раз горячей водой. Раствор в колбе нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака до появления осадка полуторных окислов и далее продолжают по основному ходу анализа при определении цинка и меди.

Если нужно определить только цинк, то вместо метилрота прибавляют 2 мл 1%-ного раствора желатины, перемешивают и определяют цинк.

Литература

1. Изменения и дополнения к "Временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР", 1962.

2. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. Госхимиздат, 1959.

3. Любимова Л.Н., Сочеванов В.Г. Полярографическое определение высоких содержаний элементов. Зав. лаб. № 6, 703, 1960.

4. Сочеванов В.Г., Самоловова К.В. Ускоренный полярографический метод определения цинка в рудах, содержащих большое количество меди. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций вып. 2, 1952.

5. Heyrovsky J., Forejt. Oszilografická Polarografie. Praha, 1958.

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

Сдано в печать 28.II.66г. Подписано к печати 7.VI.66 г.
Заказ № 55 И8I420 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 допускается отклонения на 0,5–I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru