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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 35 - Х

ЦИНК

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 временное 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 № 35 - Х

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПРИ ЕГО НИЗКОМ СОДЕРЖАНИИ ИЛИ ПРИ АНАЛИЗЕ ОСОБЕННО СЛОЖНЫХ ОБЪЕКТОВ

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

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 35 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (III категория).

Протокол № 4 от 21.XII.65 г.

Зам.председателя НСАМ	И.Ю.Соколов
Председатель секции химико-аналитических методов	К.С. Пахомова
Ученый секретарь	Р.С. Фридман

Инструкция № 35 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от I8.У.64г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 4 от 2I.XII.65 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/Ш-66 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПРИ ЕГО НИЗКОМ СОДЕРЖАНИИ ИЛИ ПРИ АНАЛИЗЕ ОСОБЕННО СЛОЖНЫХ ОБЪЕКТОВ [x]

Сущность метода

Ионы двухвалентного цинка при восстановлении на ртутном капельном электроде дают одноэлектронную полярографическую волну, хотя общий расход электронов при этом соответствует восстановлению ионов цинка до металла. Согласно Я. Гейровскому[6] процесс восстановления ионов цинка протекает в две стадии:

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

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

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

В аммиачной среде процесс восстановления ионов цинка необратим, поэтому для определения цинка лучше применять полярографию постоянного тока, при которой степень обратимости процесса меньше отражается на чувствитель-

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, I965г.

ности определения, чем при полярографии переменного тока.

Для полярографического определения цинка в рудах наиболее распространены методы, в которых в качестве полярографического фона используют растворы хлорида или сульфата аммония, содержащие избыток аммиака и небольшие количества желатины для подавления максимума[3]. В I М хлоридно-аммиачном растворе волна восстановления цинка (см.рис.) лежит в пределах приложенного напряжения поляризации от I,2 до I,6 в (НКЭ). Потенциал полуволны равен - I,40 в (НКЭ). Чувствительность полярографического определения цинка составляет 0,5 - I,0 мкг/мл.

Полярографическому определению цинка мешает растворенный кислород, который удаляют, пропуская через раствор инертный газ или, при массовых определениях, добавляя в раствор сульфит натрия.

Определению цинка в рудах мешают многие элементы: кобальт, хром, теллур, селен, германий, волна восстановления которых почти полностью совпадает 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 [5]. Определению цинка мешает также высокое содержание в пробе железа и алюминия, с гидроокисями которых заметно соосаждаются ионы

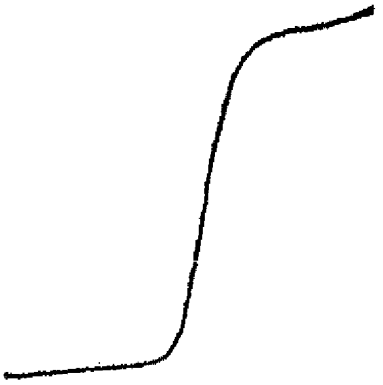


Рис. Полярографическая волна восстановления цинка в хлоридно-аммиачном растворе. Концентрация цинка 16 мкг/мл

цинка как, по-видимому, за счет их сорбции, так и за счет химического взаимодействия ионов цинка с гидроокисями. При этом образуются труднорастворимые соединения типа шпинелей[2], вследствие чего даже многократное переосаждение смешанных окислов аммиаком почти не уменьшает потери цинка за счет поглощения его осадком.

В инструкции, предложенной Л.Т. Мартыновой и В.Г. Сочевановым в 1960 г., цинк определяют полярографически в хлоридно-аммиачном растворе после его отделения практически от всех мешающих элементов с помощью ионного обмена на колонке с анионитом ЭДЭ-10п из 2-3 М раствора соляной кислоты с последующей десорбцией поглощенного цинка 0,1 М раствором соляной кислоты[4].

При содержании свинца более 10% основную его часть отделяют в виде хлорида. Определению цинка мешает сурьма при ее содержании более 5%.

В быту и в технике цинк применяется чрезвычайно широко, поэтому почти невозможно найти материалы, реактивы и водопроводную воду, не загрязненные цинком. Вследствие этого при определении низких содержаний цинка необходимо всегда ставить глухой опыт и вносить соответствующую поправку в результаты анализа.

Для вскрытия пробы применяют разложение соляной кислотой.

Метод рекомендуется для определения цинка в рудах цветных и черных металлов и в горных породах при содержании:

цинка - от 0,003 до 5,0%,

свинца - до 10%,

сурьмы - до 5%.

Погрешность определения при содержании от 0,05 до 5% укладывается в допустимые расхождения (см.табл.). Для содержаний от 0,05 до 0,003% расхождение между параллельными определениями не превышает 50% от средней величины содержания цинка.

Таблица I

Допустимые расхождения[I]

Содержание цинка, абс. %	Допустимые расхождения, отн.%
I,0 - I0	I0 - 8
0,5 - 0,I	I5 - I0
0,05 - 0,5	50 - I5

Реактивы и материалы

I. Кислота соляная d I,I9[x)] и разбавленная I:I, I:3, I:I00 и I:I200 (5 мл соляной кислоты I:5 доливают водой до I л).

2. Аммоний роданистый, 25%-ный раствор

3. Натрий сернистокислый (сульфит натрия), кристаллический или безводный.

4. Перекись водорода, 30%-ный раствор (пергидроль).

5. Хлоридно-аммиачный фон. Навеску 50 г хлористого аммония помещают в колбу на I л, добавляют 75 мл 25%-ного раствора аммиака, доливают до метки водой и перемешивают. При массовой работе на каждый литр раствора добавляют 40 г кристаллического или 20 г безводного сульфита натрия и 20 мл I%-ного раствора желатины.

6. Типовой раствор солянокислого цинка, содержащий 50 мкг цинка в I мл. Навеску I г металлического цинка растворяют при нагревании в небольшом количестве соляной кислоты I:I, переносят в мерную колбу на I л и доливают водой до

x) d - относительная плотность.

метки. Полученный раствор, содержащий I мг цинка в I мл, разбавляют в 20 раз.

7. Анионит ЭДЭ - IO п

8. Желатина (пищевая), I%-ный раствор

Ход анализа

Навеску пробы 0,5-2,0 г помещают в стакан емкостью IOO мл, прибавляют I5-20 мл соляной кислоты I:I, накрывают стеклом и кипятят до прекращения выделения сероводорода (3-5 минут). Осторожно (под стеклом) приливают 5-IO капель перекиси водорода и продолжают кипятить еще 5-IO минут. Затем снимают стекло, смывают его и выпаривают раствор досуха.

Для более полной коагуляции кремнекислоты остаток смачивают небольшим количеством соляной кислоты d I,I9 и снова упаривают досуха.

К охлажденному сухому остатку прибавляют 20-30 мл соляной кислоты I:3 и кипятят в течение I-2 минут. Нерастворимый остаток отфильтровывают (фильтр с белой лентой), осадок на фильтре промывают 4-5 раз соляной кислотой I:3 и отбрасывают [x].

Фильтрат охлаждают и количественно переносят в колонку с анионитом ЭДЭ-IO п, предварительно промытым соляной кислотой I:I200 (200 мл) и переведенным в хлоридную форму соляной кислотой I:3 (50 мл). Высота слоя анионита

---

x) Если в пробе содержится много свинца, в ход анализа вносят изменения согласно дополнению.

I2-I5 см, диаметр 0,8 - I,0 см.

По прохождении всего раствора через смолу колонку промывают соляной кислотой I:3 (I00-I50 мл). Последние капли вытекающего из колонки промывного раствора не должны давать явно выраженной реакции ионов железа III с роданистым аммонием.

Прошедший через колонку раствор, содержащий медь, марганец, никель, кобальт, железо, алюминий и другие элементы, отбрасывают.

Поглощенный анионитом цинк элюируют соляной кислотой I:I00 (I50-200 мл). Элюат собирают в широкий стакан емкостью 400-450 мл и упаривают досуха, избегая перегревания.

К сухому остатку прибавляют 2-3 капли соляной кислоты I:I, I0,0 или 25,0 мл хлоридно-аммиачного фона (пипеткой)[x], 2-3 капли I%-ного раствора желатины, I00-I50 мг сульфита натрия (кристаллического), перемешивают раствор и через I5-20 мин. полярографируют в пределах приложенного напряжения поляризации от I,2 до I,6 в (НКЭ).

Высоту полярографической волны измеряют по вычерченной полярограмме.

Содержание цинка находят по градуировочному графику, построенному по данным полярографирования серии эталонных растворов с заданной концентрацией цинка.

---

x) При содержании цинка более I% прибавляют 50 или даже I00 мл хлоридно-аммиачного фона.

Для приготовления серии эталонных растворов в 7 стаканов емкостью по 100 мл вводят с помощью калиброванной бюретки определенные объемы свежеприготовленного типового раствора, содержащего 50 мкг цинка в 1 мл, выпаривают на водяной бане досуха, прибавляют по 2-3 капли соляной кислоты 1:1 и по 25 мл хлоридно-аммиачного фона (пипеткой).

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание цинка в эталоне	
		мкг/мл	% (при пересчете на навеску 1,000 г)
1	0,00	0,0	0,0000
2	0,20	0,4	0,0010
3	0,50	1,0	0,0025
4	1,00	2,0	0,0050
5	2,00	4,0	0,0100
6	4,00	8,0	0,0200
7	10,00	20,0	0,0500

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

Содержание цинка вычисляют по формуле:

$$\% \ Zn = \frac{X \cdot V}{H \cdot 1000000} \cdot 100 = \frac{X \cdot V}{H \cdot 10000} = \frac{X \cdot V}{H} \cdot 10^{-4} \ ,$$

где: X – найденная по графику искомая концентрация цинка, мкг/мл;

V – объем раствора, подготовленного к полярографированию, мл;

H – навеска пробы, г.

Дополнение

Отделение свинца

Дополнительные реактивы

I. Кислота соляная, разбавленная I:5

Ход анализа

К охлажденному сухому остатку добавляют I0-I5 мл соляной кислоты I:5, накрывают стакан стеклом, нагревают до кипения, затем охлаждают до возможно низкой температуры и отфильтровывают (фильтр с белой лентой) нерастворимый остаток и выпавший осадок хлорида свинца. Осадок на фильтре промывают 3-5 раз небольшим количеством холодной соляной кислоты I:5. Фильтр с осадком отбрасывают и далее продолжают по основному ходу анализа.

Литература

I. Изменения и дополнения к "Временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР", I962.

2. Кольтгоф И.М., Сендэл Е.Б. Количественный анализ. Госхимиздат, I94I.

3. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. Госхимиздат, I959.

4. Мартынова Л.Т., Сочеванов В.Г. Полярографическое определение малых содержаний цинка в железных и медных рудах. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций, вып. I, 1960 г.

5. 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, 1952г.

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

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

Сдано в печать 28.П.66г. Подписано к печати 7.УI.66 г.
Заказ № 54 Л8I4I9 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