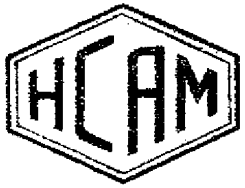
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 34 – Х

ЦИНК

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 № 34-Х

УПРОЩЕННОЕ УНИФИЦИРОВАННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА (КАДМИЯ) В МЕДНЫХ И СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1966

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 34 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (III категория).

Протокол № 4 от 21.XII.65г.

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

Инструкция № 34 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от I8.У.64г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 4 от 2I.XII.65г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/II-66 г.

УПРОЩЕННОЕ УНИФИЦИРОВАННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА (КАДМИЯ) В МЕДНЫХ И СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУДАХ [x]

Сущность метода

Ионы двухвалентного цинка при восстановлении на капельном ртутном электроде дают одноэлектронную полярографическую волну, хотя общий расход электронов при этом соответствует восстановлению ионов цинка до металла.

Согласно Я.Гейровскому [7] восстановление 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 чувствительности определения, чем при полярографии переменного тока.

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, I965г, на основании унификации методов, разработанных в лабораториях ВИМСа и Казахского и Уральского геологических управлений.

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 как подавителя 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 (ППВ) равен - I,40 в (НКЭ).

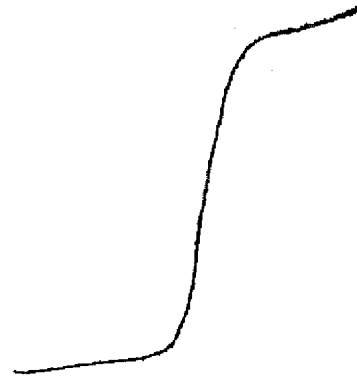


Рис. Полярографическая волна восстановления цинка в хлоридно-аммиачном растворе. Концентрация цинка I5 мкг/мл

Чувствительность полярографического определения цинка составляет 0,5 - I,0 мкг/мл.

Полярографическому определению цинка мешает растворенный кислород, который удаляют продуванием через раствор инертного газа или при массовых определениях введением в раствор сульфита натрия.

Определению цинка в рудах мешают многие элементы: кобальт, хром Ш, 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. Оно особенно значительно сказывается на результатах анализа при применении метода двух отсчетов[5] .

Определению цинка мешает также большое содержание в пробе железа и алюминия, с гидроокисями которых заметно соосаждаются ионы 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 гидроокисей аммиаком почти не уменьшает потери цинка за счет поглощения его осадком.

Описываемый в настоящей инструкции унифицированный вариант упрощенного метода [4] определения цинка не

предусматривает специальных операций для отделения мешающих элементов. О наличии тех или иных примесей обычно судят на основании данных полуколичественного спектрального анализа. Кроме того, присутствие повышенных содержаний марганца легко устанавливается по искаженной верхней площадке полярографической волны цинка, на которую накладывается волна восстановления марганца, имеющая ППВ = – I,60 в (НКЭ). О присутствии ванадия можно судить по его волне, остающейся после прибавления к раствору комплексона Ш, смещающего волну восстановления цинка в отрицательную сторону. В очень редких случаях, когда предполагается наличие в пробе селена, теллура или германия, а также когда пробы содержат большие количества мышьяка или органического вещества, их предварительно озоляют при температуре 500°-600°С.

Отделение основных мешающих элементов в упрощенном определении цинка основано на том, что практически все минералы, содержащие цинк, полностью вскрываются при обработке их соляной кислотой, в то время как пирит и минералы, содержащие медь в виде сульфида- халькопирит и др., в соляной кислоте почти не разлагаются. Если же, несмотря на это, в раствор переходит большое количество меди, то избыток ее можно удалить цементацией на порошке железа[5] или на свинцовой спирали[6] (см. дополнение I). При анализе руд, богатых марганцем, избыток этого элемента может быть удален в виде марганцоватистой кислоты (гидрат двуокиси) после обработки аммиачного раствора перекисью водорода

(см. дополнение 2). Вредное влияние больших количеств железа компенсируют введением соответствующего количества хлорного железа в эталонные растворы.

Одновременно с цинком в конечном растворе часто удается определить и кадмий (см. дополнение 3).[х)]

Для разложения пробы применяют обработку соляной кислотой.

Метод рекомендуется для определения цинка в полиметаллических свинцово-цинковых рудах при содержании:

цинка - 0,05-5,0%,

кобальта, хрома, теллура, германия - следы,

селена и ванадия-не более 0,1%,

никеля - не более содержания цинка,

меди - не более пятикратного содержания цинка,

железа и алюминия - не более 20%.

Таблица I

Допустимые расхождения[I]

Содержание Zn, абс. %	Допустимые расхождения, отн.%
I,0 - I0	I0 - 3
0,5 - I,0	I5 - I0
0,05 - 0,5	50 - I5

Реактивы и материалы

I. Кислота соляная разбавленная I:I

2. Аммиак, 25%-ный раствор

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

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

х) Совместное определение меди и цинка описано в инструкции НСАМ № 24-Х.

5. Хлоридно-аммиачный фон. Навеску хлористого аммония 100 г помещают в колбу емкостью 1 л, добавляют 150 мл 25%-ного раствора аммиака и доливают водой до метки. При массовой работе на каждый литр раствора добавляют 100 г кристаллического или 50 г безводного сульфита натрия и 50 мл 1%-ного раствора желатины.

6. Типовой раствор хлористого цинка, содержащий 1 мг цинка в 1 мл. Навеску металлического цинка 1,000 г растворяют при нагревании в небольшом объеме соляной кислоты d 1,19 x), переносят раствор в мерную колбу на 1 л и доливают водой до метки.

7. Желатина, 1%-ный раствор. 1,0 г желатины (пищевой) растворяют в 100 мл воды.

Ход анализа

Навеску тонко истертой пробы 0,1 - 1,0 г помещают в стакан емкостью 100-150 мл, добавляют 25 мл соляной кислоты 1:1 и кипятят 20-25 минут xx). Нерастворимый остаток отфильтровывают (фильтр с красной лентой). xxx) Осадок на фильтре промывают несколько раз горячей водой, подкисленной соляной кислотой xxxx). Фильтрат и промывные воды соединяют и кипятят несколько минут с перекисью водорода (5-6 капель) до полного окисления перешедшего в раствор железа II, затем выпаривают раствор до объема 5-10 мл. Раствор охлаждают и количественно переносят в мерную колбу емкостью 50 мл,

---

x) d - относительная плотность.

xx) Если проба содержит органическое вещество или большие количества мышьяка, ее предварительно озоляют в фарфоровом тигле при температуре темно-красного каления.

xxx) Если осадок не содержит темных включений, его можно не отфильтровывать.

xxxx) Если проба содержит много меди, в ход анализа вносят изменение согласно дополнению 1.

нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака до появления осадка гидратов и явного запаха аммиака, добавляют 20 мл хлоридно-аммиачного фона, содержащего сульфит натрия и желатину[x], доливают водой до метки и тщательно перемешивают[xx]. Для полного восстановления кислорода раствор оставляют на 20-30 минут, отстоявшуюся прозрачную жидкость сливают в электролизер и полярографируют в пределах приложенного напряжения поляризации от I,2 до I,6 в (НКЭ).

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

Содержание цинка находят по градуировочному графику, построенному по данным полярографирования серии эталонных растворов с заданным содержанием цинка.

Для приготовления серии эталонных растворов в 8 калиброванных мерных колб емкостью по 50 мл вводят с помощью калиброванной бюретки определенные объемы типового раствора, содержащего I мг цинка в I мл, прибавляют указанные в методике реактивы, перемешивают, после достижения комнатной температуры доливают до метки и снова перемешивают.

Если ожидаемое содержание цинка составляет доли процента, а железа в анализируемом материале содержится более 5%, то в эталонные растворы вводят раствор хлорного железа из расчета 50-I00 мг железа на каждый эталон.

---

x) При анализе единичных проб применяют полярографический фон, не содержащий сульфита натрия и желатины; поэтому в каждую колбу добавляют I мл I%-ного раствора желатины и 2 г кристаллического или I г безводного сульфита натрия.

xx) Если проба содержит более 0,5% марганца, в ход анализа вносят изменение согласно дополнению 2.

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание цинка в эталонах	
		мг/мл	% (при пересчете на навеску I,000 г)
I.	0,00	0,000	0,000
2.	0,25	0,005	0,025
3.	0,50	0,010	0,050
4.	I,00	0,020	0,I00
5.	2,50	0,050	0,250
6.	5,00	0,I00	0,500
7.	I0,00x)	0,200	I,000
8.	25,00x)	0,500	2,500

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

Содержание цинка вычисляют по формуле:

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

где: X - найденная по калибровочному графику искомая концентрация цинка, мг/мл;

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

H - навеска пробы, г.

---

x) Отмеренные бюреткой растворы осторожно упаривают в стакане до объема 5-I0 мл и количественно переносят в мерные колбы.

Дополнение I

Удаление избытка меди

В тех случаях, когда меди содержится в породе значительно больше, чем цинка, при определении последнего возникают затруднения. Так, например, в присутствии целых процентов меди уже десятые доли процента цинка не поддаются определению. Почти полное отделение меди достигается цементированием ее из слабокислого раствора на порошке металлического железа, восстановленного водородом, или на свинцовой спирали.

Дополнительные реактивы и материалы

1. Кислота азотная, разбавленная 1:1
2. Кислота соляная, разбавленная 1:40
3. Железо в порошке, восстановленное водородом
4. Свинцовая спираль. Свинцовую полоску толщиной 1 мм, шириной 10–15 мм, длиной 100–150 мм свертывают в спираль таким образом, чтобы она могла стоять на дне стакана и чтобы из ее середины выдавался прямой конец длиной около 30–40 мм, служащий ручкой.

Поверхность новой спирали очищают наждачной бумагой. Перед каждым повторным употреблением спираль протравливают в азотной кислоте 1:1 для растворения оставшегося на ней осадка меди.

Ход анализа

а) цементация избытка меди на порошке железа

В раствор вносят около 1 г порошка железа, восстановленного водородом, и хорошо перемешивают. Восстановление

ведут до полного обесцвечивания раствора и выделения губки металлической меди. Раствор фильтруют через быстро фильтрующий фильтр или через ватный тампон.

Остаток на фильтре промывают 3-4 раза водой, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты. В промывную жидкость, во избежание окисления меди, добавляют порошок железа. Фильтрат упаривают до небольшого объема и далее продолжают по основному ходу анализа.

б)цементация избытка меди на свинцовой спирали[8]

Полученный раствор упаривают досуха, осторожно приливают 20 мл соляной кислоты I:40 и нагревают до растворения солей.

В стакан с солянокислым раствором опускают свинцовую спираль и нагревают раствор в течение 20-25 минут, следя за тем, чтобы он кипел не слишком сильно. Спираль с осевшим на ней красным слоем меди вынимают, обмывают водой. Раствор кипятят с перекисью водорода и продолжают по основному ходу анализа.

При больших содержаниях меди ее цементируют сначала на холоду. Покрывшуюся красным слоем меди спираль вынимают, ополаскивают водой и опускают в горячую азотную кислоту I:I для растворения осевшей меди; если и при повторных погружениях спираль вновь покроется слоем меди, то цементацию повторяют при нагревании до тех пор, пока не прекратится заметное выделение меди на поверхности спирали.

Дополнение 2

Удаление избытка марганца

Если проба содержит более 0,5% марганца, раствор, после перенесения его в мерную колбу, нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака до появления осадка гидратов, добавляют 20 мл аммиачного фона, не содержащего сульфита натрия и желатины, и воду, не доводя до метки приблизительно на 5 мл. Раствор хорошо перемешивают и для окисления марганца прибавляют на холоду по каплям перекись водорода, встряхивая каждый раз содержимое колбы. Перекись водорода прибавляют до тех пор, пока осадок гидрата не перестанет изменять свой цвет от выпадающей марганцоватистой кислоты (гидрат двуокиси). Обычно для полного окисления марганца достаточно 5-20 капель раствора перекиси водорода.

Раствору дают в течение I-I,5 час. отстояться для разложения избытка перекиси водорода, затем вносят 2 г кристаллического или I г безводного сульфита натрия, I мл I%-ного раствора желатины и доливают водой до метки. Тщательно перемешанный и отстоявшийся в течение 20-30 минут прозрачный раствор сливают в электролизер и полярографируют.

Дополнение 3

Определение кадмия

В растворе, подготовленном для определения цинка, часто удается одновременно определить присутствующий

в пробе кадмий при следующих условиях:

содержание кадмия - 0,02 - 5,0%;

содержание меди в растворе - не более удвоенного содержания кадмия, что легко установить по высоте их волн;

теллура, никеля и хрома - следы;

железа - менее 20%.

Высота волны кадмия с ПВ = - 0,81 в (НКЭ) измеряется в пределах приложенного напряжения от 0,7 до 0,9 в (НКЭ).

Содержание кадмия находят по градуировочному графику, построенному по волне кадмия, введенного в эталонные растворы цинка в отношении I:I.

Литература

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

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

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

4. Сборник "Методы химического анализа минерального сырья" (полярография). Вып. 2, Госгеолтехиздат, I956.

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, 1952.

6. Щербов Д.П., Гукова Е.П. Полярографическое определение кадмия в медных рудах. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций, вып. 2, 1953.

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

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

Сдано в печать 28.П.66г. Подписано к печати 7.УI.66г.
Заказ № 53 Л8I4I8 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