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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 31 – Х

СВИНЕЦ

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 № 8, § 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 № 21 - Х

О П Р Е Д Е Л Е Н И Е Н И З К И Х С О Д Е Р Ж А Н И Й С В И Н Ц А В Г О Р Н Ы Х П О Р О Д А Х

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1966

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 31 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (III 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 № 31 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от 18.У.64 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 4 от 21.ХП.65г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/I-66г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ СВИНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ [x)]

Сущность метода

Предложенный Н.В. Шмаковой и В.Г. Сочевановым в 1961 г. метод[6] основан на том, что в нейтральной аскорбиново-ацетатной среде (ацетат аммония или натрия служит комплексообразующим веществом) ионы свинца обратимо восстанавливаются на капельном ртутном электроде, образуя хорошо выраженную полярографическую волну[5] $Pb^{2+} + 2e = Pb$ с потенциалом полуволны (ППВ) = - 0,63 в (НКЭ).

Полярограмма свинца в аскорбиново-ацетатной среде показана на рисунке.

При содержании свинца в рудах более 0,1% пользуются солянокислыми растворами[3], при меньших содержаниях (0,005-0,1%) - нейтральным аскорбиново-ацетатным раствором[5].

В нейтральной (pH = 7-8) аскорбиново-ацетатной среде в присутствии следов меди, служащей катализатором, аскорбиновая кислота обеспечивает полное восстановление кислорода воздуха, полярограмма свинца не имеет максимума и

---

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

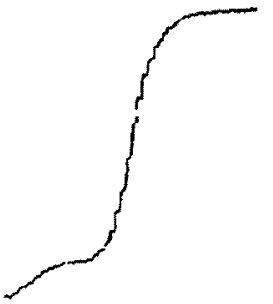

Рис. Полярографическая волна восстановления свинца в нейтральном аскорбиново-ацетатном растворе. Концентрация свинца - 2 мкг/мл.

на ней почти не заметны осцилляции. Определению свинца в этом растворе мешают многие элементы, в том числе железо, алюминий, мышьяк, сурьма, хром, марганец, ванадий, кремнекислота и др., от которых свинец должен быть предварительно отделен. Для этого используют анионный обмен.

Определению свинца любым методом мешают повышенные содержания в пробе 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. Можно уменьшить вредное влияние бария, обрабатывая при кипячении пробу соляной кислотой, содержащей избыток хлористого бария: избыток ионов бария вытесняет поглощенный кристаллами сульфата бария свинец, и потери свинца при анализе сокращаются[4].

Пробы, содержащие большое количество органического вещества или мышьяка, следует предварительно озолить при достаточно низкой температуре (500–600°С), чтобы свинец не улетучился при восстановлении его до металла.

В горных породах содержание свинца редко составляет больше сотых долей процента, в то время как бария в среднем содержится около 0,1%[1]. Свинец легко соосаждается с солями бария (особенно с сульфатом или баритом при анализе) и остается в нерастворимом остатке. Часть свинца таким образом может быть потеряна. Следовательно,

При определении низких содержаний свинца необходимо полное вскрытие и количественное переведение в раствор всей пробы.

В описываемом методе[6] весь свинец переводят в осадок совместно с сульфатом бария и таким образом отделяют его от основной массы сопутствующих элементов. Для этого сульфат бария специально осаждают из разбавленного сернокислого раствора. Чтобы затем перевести свинец в раствор, осадок сульфатов кипятят с 5%-ным раствором соды, осадок карбонатов отфильтровывают и растворяют в соляной кислоте. Образующийся при этом хлористый барий обеспечивает, как указывалось выше, полное извлечение свинца из той части сульфата, которая могла не прореагировать с содой.

Для отделения свинца от бария и от следов железа, алюминия и других элементов, захватываемых сульфатом бария, раствор пропускают через миниатюрную колонку с анионитом ЭДЭ-10 п. Все примеси уходят с фильтратом, а свинец, поглощенный анионитом, элюируют соляной кислотой I:I200.

Большие количества кальция мешают осаждению сульфатов, поэтому при анализе карбонатных проб вводится дополнительная операция для отделения избытка кальция: осаждают полуторные окислы в присутствии перекиси водорода[I], так как при этом свинец количественно осаждается с гидроокисями.

Породы, разлагаемые кислотами, обрабатывают царской водкой, карбонатные породы - соляной кислотой. Силикатные породы вскрывают плавиковой и серной кислотами. Соли бария при этом переходят в труднорастворимый сульфат, который

далее переводят в кислотнорастворимый карбонат сплавлением с содой. При анализе силикатов в ход анализа вносят изменения согласно дополнению I, при анализе карбонатных пород - согласно дополнению 2.

При выполнении анализа необходимо тщательно следить за чистотой применяемых реактивов, особенно плавиковой кислоты, которая, как правило, должна быть соответствующим образом очищена[7] . Параллельно с определением проводят глухой опыт.

Метод рекомендуется для определения свинца в горных породах различного состава при содержании свинца от 0,005 до 0,I%. Остальные элементы не нормируются.

Погрешность определения при содержании от 0,05 до 0,I% укладывается в допустимые расхождения /см. табл./. Для содержаний от 0,05 до 0,005% расхождение между параллельными определениями не превышает 30-50% от средней величины содержания свинца.

Таблица I

Допустимые расхождения[2]

Содержание свинца, абс. %	Допустимые расхождения, отн. %
0,5 - I,0	I5 - I0
0,05 - 0,5	30 - I5

Реактивы и материалы x)

I. Кислота азотная d I,40 xx)

2. Кислота серная, разбавленная 1:1 и I:90

3. Кислота соляная d I,I9 и разбавленная I:3, I:5, I:9 и I:I200 (5 мл соляной кислоты I:5 доливают водой до I л).

x) Все реактивы должны быть проверены на отсутствие в них следов свинца.

xx) d - относительная плотность.

4. Кислота аскорбиновая (фарм)

5. Аммиак, 25%-ный раствор

6. Барий азотнокислый, раствор, содержащий 1 мг бария в 1 мл. Навеску 2 г азотнокислого бария растворяют при слабом нагревании в 100-200 мл воды, переносят в мерную колбу и доливают водой до 1 л.

7. Натрий углекислый 1-2%-ный и 5%-ный растворы. Для приготовления 5%-ного раствора 50 г прокаленного углекислого натрия растворяют в 950 мл горячей воды, добавляют 100 мг активированного угля и 20 мл 2%-ного раствора хлористого бария, перемешивают, нагревают до кипения и фильтруют через плотный фильтр диаметром 14-16 см.

8. Ацетатный раствор. Навеску 10 г уксуснокислого натрия растворяют в дистиллированной воде (200-250 мл), добавляют 25 мл ледяной уксусной кислоты и 2,5 мл раствора двухлористой меди, содержащего 1 мг меди в 1 мл (2 г $CuCl_2.2H_2O$ растворяют в 1 л воды), переносят раствор в мерную колбу на 1 л, добавляют 10 мл 0,1%-ного спиртового (в 20%-ном спирте) раствора тимолового синего, доливают до метки водой и перемешивают.

9. Типовой раствор азотнокислого свинца, содержащий 0,1 мг свинца в 1 мл. Растворяют 1,60 г предварительно высушенного при 125-130°С азотнокислого свинца в небольшом объеме воды, подкисленной азотной кислотой, и доводят объем до 1 л водой. Получают раствор, содержащий приблизительно 1 мг свинца в 1 мл. Точное содержание свинца в растворе устанавливают химическим анализом, после чего раствор разбавляют с таким расчетом, чтобы

получить содержание 0,1 мг свинца в 1 мл.

10. Конго (бумажка)

11. Анионит ЭДЭ-10 п

Ход анализа

При анализе пород, разлагаемых кислотами, навеску 0,25-2,0 г помещают в жаростойкий стакан емкостью 250 мл, добавляют 10-20 мл свежеприготовленной смеси из трех частей соляной кислоты d 1,19 и одной части азотной кислоты d 1,40 ("царская водка"), накрывают стакан часовым стеклом и кипятят на плитке в течение 15-20 минут [x].

Добавляют 30 мл горячей воды и после растворения навески фильтруют раствор (фильтр с белой лентой) в стакан емкостью 250 мл. Осадок на фильтре промывают 3-4 раза горячей соляной кислотой 1:9 и 2-3 раза горячей водой [xx]. К фильтрату добавляют 5 мл серной кислоты 1:1 и раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Стакан охлаждают, смывают стенки стакана из промывалки водой и выпаривают до появления паров серной кислоты.

Раствор охлаждают, добавляют 50 мл воды и нагревают до растворения солей. Остывший раствор нейтрализуют раствором аммиака до бурой окраски конго и добавляют для

---

x) Для силикатных пород, содержащих свинец в решетке, применяется разложение очищенной плавиковой кислотой (см. дополнение 1); для карбонатных пород - разложение соляной кислотой (см. дополнение 2).

xx) Для большей надежности, во избежание случайных ошибок, осадок озоляют, взвешивают с точностью до 1 мг и полуколичественно определяют свинец спектральным анализом.

получения нужной кислотности I мл серной кислоты I:I[x]. Затем осаждают сульфаты, добавляя 5 мл раствора азотнокислого бария, содержащего I,0 мг бария в I мл . Перемешивают и после появления кристаллического осадка (мути) приливают еще 100 мл раствора азотнокислого бария. Раствор перемешивают, накрывают часовым стеклом и кипятят на плитке 3-5 минут. Выключают плитку и оставляют раствор на 20-30 минут. Затем отфильтровывают сульфат (двойной фильтр с белой лентой), осадок промывают 3-4 раза серной кислотой I:90 и 2-3 раза водой[xx]. Фильтр с осадком разворачивают, раскладывают по стенке стакана, в котором был раствор, и смывают осадок с фильтра из промывалки 5%-ным раствором предварительно очищенного углекислого натрия (100 мл) и 2-3 раза водой. Раствор с осадком сульфатов кипятят на плитке под стеклом 15-20 минут, охлаждают и отфильтровывают (фильтр с белой лентой). Осадок промывают 2-3 раза I-2%-ным раствором углекислого натрия и I-2 раза водой. Фильтр с осадком разворачивают, раскладывают по стенке стакана, в котором был раствор, смывают осадок из промывалки минимальным количеством воды и затем растворяют его горячей соляной кислотой d I,I9. Фильтр смывают еще раз водой и отбрасывают. Раствор разбавляют водой до 80 мл, перемешивают и нагревают, накрыв стеклом, на плитке до кипения, охлаждают до комнатной температуры и пропускают через колонку с анионитом ЭДЭ-10 п, переведенным в хлоридную форму соляной кислотой I:3(20 мл). Высота слоя анионита 5-7 см, диаметр

x) Одновременно с пробами выполняют I-2 глухих опыта по ходу анализа.

xx) Осаждение, фильтрование и переведение в карбонаты выполняют в течение одного дня во избежание укрупнения кристаллов осадка.

0,8 см. Стенки стакана 2-3 раза смывают в колонку соляной кислотой I:3, затем промывают колонку соляной кислотой I:5 (20 мл).

Элюируют свинец из смолы соляной кислотой I:I2CC (I00-I50 мл). Элюат упаривают на плитке досуха, охлаждают, добавляют I00 мг аскорбиновой кислоты и I0 мл ацетатного раствора, содержащего индикатор тимоловый синий. После растворения аскорбиновой кислоты добавляют в раствор несколько капель аммиака до перехода окраски раствора из желтой в голубую (pH=8). Раствор переносят в электролизер, предварительно ополоснув его тем же раствором (2-3 мл), и через 5 минут полярографируют в пределах приложенного напряжения поляризации от 0,4 до 0,8 в (НКЭ).

Высоту полярографической волны измеряют по вычерченной полярограмме. Содержание свинца находят по градуировочному графику, построенному по данным полярографирования серии эталонных растворов с заданной концентрацией свинца. При расчете вносят поправку на глухой опыт.

Для приготовления серии эталонных растворов в 3 стаканов емкостью по I00 мл вводят с помощью калиброванной бюретки определенные объемы типового раствора, содержащего 0,I мг свинца в I мл, осторожно упаривают досуха и далее поступают так же, как с испытуемым раствором свинца после его элюирования из колонки, доводя объем растворов до I0 мл.

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание свинца в эталонах	
		мг/ мл	% (при пересчете на навеску I,000г)
I.	0,0	0,000	0,000
2.	0,I	0,00I	0,00I
3.	0,3	0,003	0,003
4.	0,5	0,005	0,005
5.	I,0	0,0I0	0,0I0
6.	3,0	0,030	0,030
7.	5,0	0,050	0,050
8.	I0,0	0,I00	0,I00

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

Содержание свинца определяют по формуле:

$$\% \ Pb = \frac{X.V}{H.1000} .100 = \frac{X.V}{H.10} \ ,$$

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

V - объем раствора, подготовленного к полярографированию, мл;

H - навеска пробы, г.

Дополнение I

Разложение пробы при анализе силикатов

Дополнительные реактивы

I. Кислота фтористоводородная очищенная [8]. К I л технической плавиковой кислоты добавляют I0 мл I0%-ного

раствора хлористого бария или хлористого стронция. Раствор перемешивают, дают отстояться осадку и фильтруют через двойной фильтр (с белой лентой).

Фильтрат перегоняют обычным способом в палладиевом дистилляционном аппарате. При работе с плавиковой кислотой и для ее хранения применяют полиэтиленовую посуду.

Ход анализа.

Если свинец находится в решетке силикатной части породы, навеску 0,25-2,0 г помещают в платиновую чашку, смачивают серной кислотой I:I (5-I0 капель), добавляют I0-I5 мл очищенной плавиковой кислоты и нагревают на плитке (на асбесте) до полного разложения пробы. Если остается темный нерастворимый остаток, добавляют в 2-3 приема несколько капель азотной кислоты d I,40, снова нагревают пробу до растворения остатка и затем выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. Чашку охлаждают, смывают стенки чашки из промывалки водой и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают, добавляют 30 мл воды, нагревают до растворения солей, охлаждают и раствор количественно переносят водой (20-30 мл) в жаростойкий стакан емкостью 250 мл. Далее поступают так же, как при разложении пробы царской водкой.

Дополнение 2
Разложение пробы при анализе карбонатов

Дополнительные реактивы

I. Кислота соляная, разбавленная I:I

2. Аммиачная перекись водорода. Смешивают 20 мл воды, 20 мл 3%-ного раствора перекиси водорода и 40 мл 25%-ного

раствора аммиака. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Ход анализа

Если порода содержит большие количестве кальцита, навеску пробы 0,25 - 2,0 г помещают в жаростойкий стакан емкостью 250 мл, приливают 10 мл соляной кислоты d1,19, накрывают часовым стеклом и кипятят в течение 10-15 минут. Добавляют 50-70 мл горячей воды, нагревают до кипения и по растворении пробы фильтруют (фильтр с белой лентой) в стакан емкостью 250 мл. Осадок на фильтре промывают 3-4 раза горячей соляной кислотой 1:9 и 1-2 раза горячей водой. Если при обработке пробы соляной кислотой не достигается полноты извлечения свинца, нерастворимый остаток прокаливают в муфеле при температуре темно-красного каления и разлагают плавиковой кислотой (см. дополнение I).

Литература

1. Анализ минерального сырья под ред. Морачевского Ю.В. и Книпович Ю.Н., Госхимиздат, Л,1956.

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

3. Сборник "Методы химического анализа минерального сырья" (полярография). Вып. 10, Госгеолтехиздат, 1956.

4. Сочеванов В.Г., Пономунская И.А. Методы определения свинца в рудах. Госгеолтехиздат, 1952.

5. Сочеванов В.Г., Шмакова Н.В. Электролит для высокочувствительного определения свинца полярографическим методом. Сборник "Спектральные и химические методы анализа материалов". Металлургиздат, Москва, I964.

6. Шмакова Н.В., Сочеванов В.Г. Полярографическое определение низких содержаний свинца в рудах и горных породах. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. Вып. 4-5, I96I.

7. Rosenqvist J. Determination of lead in silicate rocks. Am. Journ. of scieuce, N 5, 240, 1942.

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

Сдано в печать 28.II.66г. Подписано к печати 7.VI.66г.
Заказ № 50 Л3I4I5 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