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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 30 - 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 I ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 3. 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 № 30 - Х

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА ПОСЛЕ ЕГО ОТДЕЛЕНИЯ НА АНИОНИТЕ ЭДЭ-10 п

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1966

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 30 - 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 № 36 - 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.65 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/Ш.66г.

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА ПОСЛЕ ЕГО ОТДЕЛЕНИЯ НА АНИОНИТЕ ЭДЭ-10 п[x)]

Сущность метода

В солянокислой или 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 [2,5].

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

В солянокислой среде, содержащей избыток хлорида, потенциал полуволны свинца ППВ = - 0,5I в (НКЭ), а в нейтральной аскорбиново-ацетатной среде ППВ = - 0,63 в (НКЭ). Полярограмма свинца в аскорбиново-ацетатной среде показана на рисунке.

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

В нейтральной (pH = 7-8) аскорбиново-ацетатной среде в присутствии следов меди, служащей катализатором,

---

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

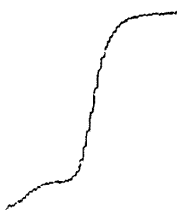


Рис. Полярографическая волна восстановления свинца в нейтральном аскорбиново-кислом растворе.

Концентрация свинца - 2 мкг/мл

аскорбиновая кислота обеспечивает полное восстановление кислорода воздуха, полярограмма свинца не имеет максимума и на ней почти не заметны осцилляции.
Поэтому аскорбиново-ацетатный раствор особенно удобен для определения низких содержаний свинца (до 0,I ккг/мл). 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 [6].

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^{0}C), чтобы свинец не улетучился при восстановлении его до металла.

В методе, предложенном В.Т. Почеваловым и Н.В. Шмаковой (1961), при ускоренном определении свинца в пробах, содержащих большие количества мешающих элементов (олова, меди и др.), испытуемый раствор пропускают через колонку с анионитом ЭДЭ-10 п. Анионит промывают разбавленной 1:10 соляной кислотой: при этом все элементы кроме свинца и висмута переходят в фильтрат. Затем элюируют свинец разбавленной 1:120 соляной кислотой.

Если содержание свинца превышает 0,1%, его полярографируют в солянокислом растворе; если оно ниже 0,1% - в аскорбиново-ацетатном растворе.

Как уже сказано выше, при низких содержаниях свинца (менее 0,1%) применение метода ограничивается присутствием бария, содержание которого не должно превышать 2%. Если же содержание свинца составляет менее 0,1%, а содержание бария превышает 2%, то следует применять метод, в котором весь свинец соосаждается с сульфатом бария (инструкция НСАМ № 31-Х)

Для переведения свинца в раствор навеску разлагают кипячением с соляной кислотой с добавлением хлористого бария.

Ускоренный метод рекомендуется для определения свинца в полиметаллических рудах различного состава: в отсутствие бария - при содержании свинца от 0,01 до 5%; в присутствии бария (барита) до 2% - при содержании свинца от 0,1 до 5%.

Таблица I

Допустимые расхождения [I]

Содержание свинца, абс. %	Допустимые расхождения, отн. %
I,0 - I0	I0 - 3
0,5 - I,0	I5 - I0
0,05 - 0,5	30 - I5

Реактивы [x] и материалы

1. Кислота соляная d I,I9 [xx] и разбавленная I:I0 и I:I200 (5 мл соляной кислоты I:5 доливают водой до I л).

2. Кислота аскорбиновая (фарм.)

3. Аммиак, 25%-ный раствор

4. Барий хлористый, I0%-ный раствор

5. Ацетатный раствор. Навеску I0 г уксуснокислого натрия растворяют в дистиллированной воде (200-250 мл), добавляют 25 мл ледяной уксусной кислоты и 2,5 мл раствора двухлористой меди, содержащего I мг меди в I мл (2г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в I л воды), переносят раствор в мерную колбу на I л, добавляют I0 мл 0,I%-ного спиртового (в 20%-ном спирте) раствора тимолового синего, доливают водой до метки и перемешивают.

---

x) Кислоты, уксуснокислый натрий и хлористый барий должны быть проверены на отсутствие свинца.

xx) d - относительная плотность.

6. Типовой раствор азотнокислого свинца, содержащий 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. Содержание свинца в растворе устанавливают химическим анализом.

7. Анионит ЭДЭ-10 п.

Ход анализа

Навеску тонко истертой пробы 0,25 - 1,0 г помещают в стакан емкостью 250 мл, смачивают несколькими каплями воды, добавляют 20 мл соляной кислоты d 1,19, накрывают часовым стеклом и кипятят в течение 20 минут. Добавляют 5 мл 10%-ного раствора хлористого бария и продолжают кипячение еще 5 минут.

Горячий солянокислый раствор отфильтровывают (фильтр с белой лентой) в стакан емкостью 200 мл, промывая декантацией нерастворимый остаток несколько раз кипящей водой. Основную часть осадка переносят на фильтр и продолжают промывать горячей водой до тех пор, пока объем фильтрата дойдет до 100 мл.

Фильтрат перемешивают, охлаждают и пропускают через колонку с анионитом ЭДЭ-10п, предварительно переведенным в хлоридную форму соляной кислотой 1:10 (100 мл). Высота слоя анионита 12-15 см, диаметр - 0,8-1,0 см [x].

x) По мере использования анионита на нем накапливается висмут. Поэтому смолу следует периодически промывать теплой азотной кислотой 1:20.

Стенки стакана смывают небольшим количеством соляной кислоты I:I0 и затем промывают колонку соляной кислотой I:I0 (I00 мл).

Свинец элюируют в стакан емкостью 200 мл соляной кислотой I:I200.

Раствор выпаривают на плитке досуха, по охлаждении к остатку прибавляют I00 мг аскорбиновой кислоты и ацетатный раствор. При содержании свинца менее 0,5% приливают I0 или 25 мл ацетатного раствора, при содержании свинца больше 0,5% - 50 или I00 мл[x]. Ацетатный раствор отмеривают точно пипеткой. После растворения аскорбиновой кислоты добавляют 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 0,2 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.

Для приготовления серии эталонных растворов в 9 стаканов емкостью по 200 мл вводят с помощью калиброванной бюретки определенные (рассчитанные) объемы типового раствора, содержащего I мг свинца в I мл, осторожно выпаривают растворы досуха и далее поступают так же, как и

х) При содержании свинца более 0,5% можно также использовать для его определения солянокислый раствор (см.инструкцию НСАМ № 29-Х).

с раствором после элюирования свинца из колонки, доводя растворы до такого же объема, как и испытуемый раствор.

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание свинца в эталоне	
		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.	I0,00	0,200	I,000
8.	25,00	0,500	2,500
9.	50,00	I,000	5,000

При полярографировании температура испытуемого раствора должна быть одинакова с температурой, при которой полярографировались эталонные растворы.

Содержание определяемого элемента вычисляют по формуле:

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

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

V - объем раствора, подготовленного к полярографированию, мл;

H - навеска пробы, г.

Литература

I. 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. Сборник "Методы химического анализа минерального сырья" (полярография). Вып. 2. Госгеолтехиздат, 1956

4. Сочеванов В.Г., Понемунская М.А. Методы определения свинца в рудах. Госгеолтехиздат, 1962.

5. Сочеванов В.Г., Шмакова Н.В. Электролит для высокочувствительного определения свинца полярографическим методом. Сборник "Спектральные и химические методы анализа материалов". Металлургиздат, Москва, 1964.

6. Сочеванов В.Г., Шмакова Н.В., Мартынова Л.Т., Волкова Г.А. Перспективы применения анионного обмена к полярографическому анализу минерального сырья. Зав. Лаб. № 8, 422, 1960.

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

Сдано в печать 28.Г.66г. Подписано к печати 7.УI.66г.
Заказ № 49 Л8I4I4 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
УII.	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.	
УIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru