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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 29 - Х

СВИНЕЦ

МОСКВА - 1966 г.

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГТК 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 № 29-Х

УПРОЩЕННОЕ УНИФИЦИРОВАННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА 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 № 29 - 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 — В.Г. Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов — К.С. Пахомова

Ученый секретарь — Р.С. Фридман

Инструкция № 29 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от 18.7. 64 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 4 от 21.XII.65г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/III-66 г.

УПРОЩЕННОЕ УНИФИЦИРОВАННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В МЕДНЫХ И СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУДАХ[x)]

Сущность метода

В солянокислой среде ионы свинца обратимо восстанавливаются на капельном ртутном электроде, образуя хорошо выраженную полярографическую волну [2]

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

В солянокислой среде, содержащей избыток хлорида, потенциал полуволны свинца (ППВ) равен - 0,5I в (НКЭ). Полярограмма свинца в солянокислом растворе показана на рисунке.

Определению свинца в солянокислой среде[4] мешают растворенный кислород, трехвалентное железо, большие количества меди, мышьяк, сурьма, висмут, олово и таллий.

Мешающее влияние этих элементов (за исключением таллия и олова) устраняют введением в раствор железа в виде порошка, которое восстанавливает растворенный кислород воздуха до воды, железо III до железа II, медь, сурьму и висмут до металла, мышьяк до мышьяковистого водорода. Влиянием таллия обычно пренебрегают, а в присутствии олова применяют методы, в которых олово маскируют лимонной кислотой[3] (см. инструкцию НСАМ № 38-Х) или отгоняют

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа. 1965 г., на основании унификации методов, разработанных в лабораториях ВИМСа и Казахского геологического Управления.

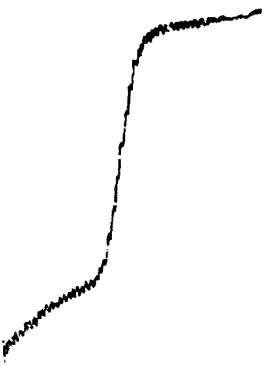

Рис. Полярографическая волна восстановления свинца в кислом хлоридном растворе. Концентрация свинца - 10 мкг/ мл.

его в форме летучего тетрахлорида [6] или, наконец, отделяют свинец от олова с помощью анионного обмена (см. инструкцию НСАМ № 30 -Х).

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[5].

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.

Упрощенным методом свинец определяют в солянокислой среде, содержащей избыток хлористого натрия.

Основное количество мешающих определению элементов удаляют обработкой конечного раствора порошком восстановленного водородом железа.

Метод очень прост в выполнении и высокопроизводителен, но так как удаляются не все мешающие элементы, он применим лишь к определенным рудам. Кроме того, в солянокислой среде, содержащей изыток хлористого натрия, низкая растворимость хлористого олова ограничивает верхний предел содержаний определяемого свинца. Так, например, при навеске I г и конечном объеме раствора 100 мл содержание свинца не должно превышать 9-10%, иначе избыточный свинец в виде хлористого свинца выпадет в осадок, и результаты анализа будут занижены. Очень низкие содержания свинца (менее 0,05%) нельзя определять в солянокислой среде потому, что большие и острые осцилляции на полярограмме мешают точному измерению высоты волны свинца.

Для переведения свинца в раствор навеску разлагают кипячением с соляной кислотой с добавлением хлористого натрия или хлористого бария, если проба содержит барит.

Определению свинца в солянокислой среде мешает остающийся в нерастворимом остатке пирит, так как при внесении в раствор порошка железа в присутствии пирита начинается обильное выделение сероводорода. Поэтому, если в разлагаемом материале содержится пирит, что легко обнаружить по темному цвету тяжелого нерастворимого остатка, то перед прибавлением порошка железа раствор должен быть отфильтрован или слит с нерастворимого остатка.

Метод рекомендуется для определения свинца в полиметаллических рудах при содержании:

свинца - от 0,05 до 5.0%,
меди - до 5%,
таллия и олова - следы,
кадмия и теллура - до 0,1%,
мышьяка и сурьмы - до 1%,
бария сернокислого - до 1%.

Таблица I

Допустимые расхождения[1]

Содержание свинца, абс.%	Допустимые расхождения, отн.%
1,0 - 10	10 - 3
0,5 - 1,0	15 - 10
0,05 - 0,5	30 - 15

Реактивы и материалы

1. Кислота соляная, разбавленная 1:1

2. Барий хлористый, 10%-ный раствор

3. Натрий хлористый кристаллический

4. Типовой раствор азотнокислого свинца, содержащий 1 мг свинца в 1мл. Растворяют 1,60 г предварительно высушенного при 125–130°С азотнокислого свинца в небольшом количестве воды, подкисленной азотной кислотой, и доводят объем до 1 л водой. Содержание свинца в растворе устанавливают химическим методом.

5. Желатина (пищевая), 1%-ный раствор

6. Железо, восстановленное водородом. Порошок железа должен быть проверен на чистоту (лучше всего спектральным анализом), а также на достаточную активность его в солянокислом растворе. При введении порошка в пробирку с солянокислым раствором должно тотчас же начаться выделение водорода в виде поднимающегося вверх белого шлейфа мелких пузырьков газа.

Ход анализа

Навеску тонко истертой пробы от 0,1 до 1,0 г помещают в коническую колбу емкостью 100–150 мл, прибавляют 25 мл соляной кислоты 1:1 и, накрыв колбу воронкой, кипятят 5 минут. Добавляют 5 г хлористого натрия или 5 мл 10%-ного раствора хлористого бария и вновь нагревают до кипения[x)]

Раствор переносят в мерную колбу на 100мл, добавляют 2 мл 1%-ного раствора желатины, по охлаждении

x) В присутствии больших количеств органического вещества или мышьяка пробу предварительно озоляют в фарфоровом тигле при температуре темнокрасного каления. Если проба содержит олово, поступают согласно дополнению.

доливают водой до метки и тщательно перемешивают [x]. Отливают из колбы часть отстоявшегося солянокислого раствора в сухую пробирку, наполнив ее почти доверху, всыпают 0,3 - 0,5 г порошка железа, перемешивают и дают отстояться в течение 1-1,5 часов [xx]. Отстоявшийся прозрачный раствор осторожно сливают в электролизер и полярографируют в пределах напряжения поляризации 0,35 - 0,65 в (НКЭ).

Высоту полярографической волны измеряют по методу двух отсчетов или лучше 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 калиброванных мерных колб на 50 мл вводят с помощью калиброванной бюретки определенные (рассчитанные) объемы типового раствора, содержащего 1 мг свинца в 1 мл, прибавляют указанные в методике реактивы, перемешивают, после достижения комнатной температуры доливают до метки и снова перемешивают.

Если ожидаемое содержание определяемого элемента составляет доли процента, а железа содержится более 5%, то в эталонные растворы вводят раствор хлорного железа из расчета 50-100 мг железа на каждый эталон. Если при разложении пробы вводили хлористый барий, то в эталонные растворы добавляют по 2,5 мл 10%-ного раствора хлористого бария.

---

x) Если нерастворимый остаток темного цвета, что указывает на возможное присутствие в пробе пирита, раствор перед прибавлением железа фильтруют и далее продолжают по ходу анализа.

xx) В присутствии большого количества меди порошок на дне пробирки приобретает коричневый цвет. В этом случае [illegible] еще 0,3 г порошка.

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№№ п/п	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[x)]	0,200	I,000
8.	25,00[x)]	0,500	2,500
9.	50,00[x)]	I,000	5,000

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

Содержание свинца вычисляют по формуле

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

где: X - найденная по калибровочному графику искомая концентрация свинца, 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

Отделение олова

Дополнительные реактивы

1. Кислота соляная d I,I9[x)]
2. Кислота аскорбиновая (фарм).
3. Гидроксиламин солянокислый, кристаллический
4. Перекись водорода, 30%-ный раствор (пергидроль)

Ход анализа

Если проба содержит растворимые соединения олова, в ход анализа вносят следующие изменения: навеску тонко истертой пробы 0,5 - I,0 г всыпают в стакан емкостью 100 мл, добавляют 20 мл соляной кислоты d I,I9 и нагревают на плитке до прекращения выделения сероводорода.

Если в пробе не содержится значительных количеств мышьяка или сурьмы [xx)], то несколько остывший раствор покрывают часовым стеклом и прибавляют I мл пергидроля. По прекращении сильного выделения газа стекло снимают, раствор выпаривают и просушивают до полного исчезновения запаха соляной кислоты. Вновь прибавляют 5-I0 мл соляной кислоты d I,I9, 0,5-I мл пергидроля и еще раз

---

x) d - относительная плотность.

xx) Если в пробе содержатся значительные количества мышьяка и сурьмы, то основную часть их отделяют дистилляцией в форме летучих трихлоридов, для чего солянокислый раствор упаривают до объема 3-5 мл, разбавляют в 2-3 раза водой, добавляют I г солянокислого гидроксиламина или гидразина и для полного восстановления ионов железа III какого-либо сильного восстановителя (аскорбиновую кислоту, порошок металлического железа, алюминиевую стружку и т.п.) Раствор выпаривают досуха и продолжают нагревание до прекращения выделения белых паров соединений мышьяка и сурьмы. Добавляют 5-I0 мл соляной кислоты d I,I9 и поступают так, как в отсутствие этих элементов.

упаривают и высушивают до полного исчезновения запаха соляной кислоты [x]. Далее поступают так, как описано в основном ходе анализа.

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. Пахомова К.С., Волкова Л.П. Ускоренный полярографический метод определения свинца в рудах, содержащих олово, растворимое в кислотах. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций, вып. 12, 1955 г.

4. Сборник, "Методы химического анализа минерального сырья" (полярография), вып. 2. Госгеолтехиздат, 1956г.

5. Сочеванов В.Г., Понемунская М.А. Методы определения свинца в рудах. Госгеолтехиздат, 1952.

6. Файнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, М., 1963.

x) Если общее содержание олова в пробе превышает 5%, выпаривание с соляной кислотой и пергидролем следует повторить 3-4 раза. К сухому остатку прибавляют 25 мл соляной кислоты 1:1, 5 г хлористого натрия и кипятят несколько минут.

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

Сдано в печать 28.П.66г. Подписано к печати 7.УI.66г.
Заказ № 48 Л8I4I3 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	1
IV.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	1-2
V.	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
VI.	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
VII.	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 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru