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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 25 – Х

МЕДЬ

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 № 25 - Х

О П Р Е Д Е Л Е Н И Е М Е Д И В Р У Д А Х И Г О Р Н Ы Х П О Р О Д А Х П Р И Е Е Н И З К О М С О Д Е Р Ж А Н И И И Л И П Р И А Н А Л И З Е С Л О Ж Н Ы Х О Б Ъ Е К Т О В

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1966

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 25 - 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 № 25 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от I8.У. 64 г.
Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 4 от 2I.XII.65г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I.III. 66г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПРИ ЕЕ НИЗКОМ СОДЕРЖАНИИ ИЛИ ПРИ АНАЛИЗЕ СЛОЖНЫХ ОБЪЕКТОВ[x)]

Сущность метода

Ионы двухвалентной меди в присутствии комплексообразующих веществ (HCl , NH_3 и др.) восстанавливаются на капельном ртутном электроде в две стадии с образованием на полярограмме двух полярографических ступеней (волн):

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

$$Cu^{+} + e = Cu$$

Каждая из этих стадий характеризуется, в зависимости от состава инертного электролита (полярографического фона), своим потенциалом полуволны (ППВ)[2].

Для полярографического определения меди в рудах наибольшее распространение получили методы, в которых в качестве полярографического фона используются растворы хлорида или сульфата аммония, содержащие избыток аммиака и небольшое количество желатины как подавителя максимума (рис. I).

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, I965

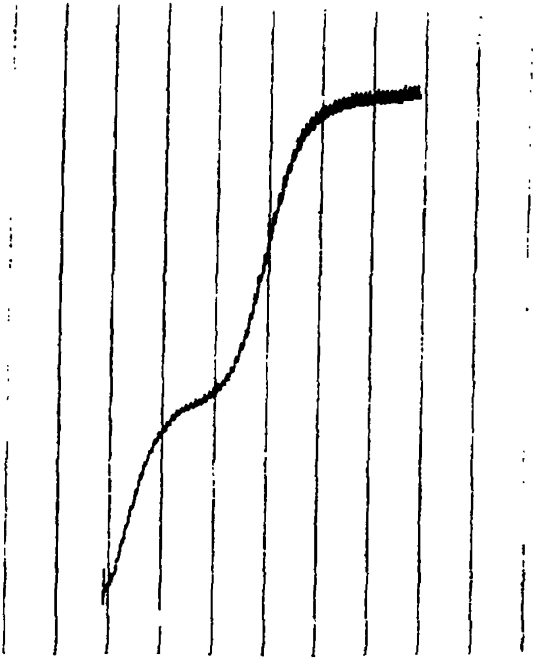

Рис. I Полярографическая волна меди в хлоридно-аммиачном растворе, содержащем сульфит и желатину. Концентрация меди 20 мкг/мл

Содержание меди определяют по высоте второй волны (величина диффузионного тока второй ступени). В I М хлоридно-аммиачном растворе волна восстановления одновалентных ионов меди (вторая волна), расположенная в пределах напряжения поляризации от 0,35 до 0,65 в (НКЭ), имеет потенциал полуволны ППВ = - 0,53 в (НКЭ).

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

Определению меди мешает растворенный кислород, который должен быть удален введением в раствор сульфита натрия. При этом в щелочной среде получается анодная волна окисления сульфита $SO_3^{-2} - 2e + H_2O = SO_4^{-2} + 2H^+$, потенциал полуволны которой почти совпадает с ППВ первой волны восстановления меди, вследствие чего она не видна на полярограмме. Большого избытка сульфита следует избегать, особенно при определении низких содержаний меди, так как его анодная волна может исказить нижнюю площадку второй волны восстановления меди.

Полярографическому определению меди в рудах мешают: ионы таллия, потенциал восстановления которых совпадает с потенциалом восстановления меди, что вызывает завышение результатов ее определения; сравнительно высокие содержания кобальта, двухвалентные ионы которого окисляются в щелочной аммиачной среде кислородом воздуха до трехвалентных, восстанавливающихся затем на капельном ртутном электроде при потенциале более положительном, чем ионы меди; наконец, высокие содержания железа, которое, выпадая из аммиачной среды в форме гидроокиси, может заметно адсорбировать ионы меди. Особенно существенно мешающее влияние железа, когда осадок гидроокиси занимает более половины объема конечного раствора.

В методе, предложенном Л.Т. Мартыновой и В.Г. Сочевановым в 1961 г.[3], полярографическое определение меди при анализе сложных объектов или при ее низком содержании

производят в хлоридно-аммиачном растворе после отделения меди практически от всех сопутствующих мешающих элементов. Из раствора пробы медь экстрагируют в виде дитизоната раствором дитизона в четыреххлористом углероде [4,5,6]. Для повышения селективности извлечения меди экстракцию проводят из достаточно кислого раствора (pH= 2-3), содержащего лимонную кислоту для связывания железа, алюминия, титана и других элементов, склонных к гидролизу с образованием растворимых комплексов. Для экстракции применяют почти насыщенный темно-зеленого цвета раствор дитизона (дифенилтиокарбазона) в четыреххлористом углероде [6].

Если в пробе содержится много цинка, он частично экстрагируется с медью, и раствор при этом окрашивается в красный цвет. Присутствие цинка не мешает определению меди, и потому изменение окраски раствора не имеет значения. Одновременно с медью в экстракт переходят висмут и палладий, которые также не мешают определению.

Перешедшие в органическую фазу дитизонаты металлов и избыточный дитизон легко разрушаются "мокрым сжиганием" смесью серной и азотной кислот. В остатке определяют медь в хлоридно-аммиачном растворе.

Для вскрытия руд и переведения меди в раствор навеску пробы разлагают кислотами соляной, азотной или чаще соляной, азотной и серной, обращая особое внимание на полное вскрытие труднораслагаемых темных частиц сульфидов меди. Пробы, содержащие много органического вещества или мышьяка, предварительно озоляют в фарфоровом тигле

при минимальной температуре (300-400°С), чтобы избежать спекания окиси меди с глазурью тигля.

При анализе сложных объектов проба может полностью не вскрыться кислотами: в этом случае нерастворимый остаток дополнительно разлагают плавиковой кислотой, как указано в дополнении I.

Метод рекомендуется для определения меди в рудах цветных и черных металлов, а также в силикатных породах при содержании меди от 0,001 до 0,10%. Верхний предел содержания меди может быть повышен за счет уменьшения навески и увеличения числа последовательных экстракций от двух до четырех. Сопутствующие элементы не нормируются.

Погрешность определения при содержании меди от 0,05 до 0,1% укладывается в допустимые расхождения (см.табл.I).Для содержаний от 0,05 до 0,001 расхождение между параллельными определениями не превышает 50% от средней величины содержания меди.

Так как медь, ее сплавы и соединения широко применяются в быту и в технике, то почти во всех реактивах и в водопроводной воде имеются следы меди. Поэтому при определении низких содержаний меди необходимо особенно следить за чистотой реактивов и параллельно с основным анализом вести анализ глухой пробы, внося затем поправку в данные основного определения.

Таблица I

Допустимые расхождения[I]

Содержание меди, абс.%	Допустимые расхождения, отн.%
3,0 - I0,0	7 - 4
0,5 - 3,0	I2 - 7
0,05 - 0,5	35 - I2

Реактивы и материалы [x)]

I. Кислота азотная d I,40[xx)]

2. Кислота серная d I,84

3. Кислота соляная d I,I9 и разбавленная I:20

4. Аммиак, 25%-ный раствор

5. Натрий лимоннокислый, 5%-ный и 50%-ный растворы

6. Натрий сернистокислый (сульфит) кристаллический или безводный.

7. Дитизон (дифенилтиокарбазон), 0,05%-ный раствор в четыреххлористом углероде.

8. Хлоридно-аммиачный фон. В цилиндр емкостью I л помещают 50 г хлористого аммония, добавляют 75 мл 25%-ного раствора аммиака, доливают водой до метки и перемешивают.

9. Типовой раствор сернокислой меди, содержащий 50 мкг меди в I мл. Навеску металлической меди х.ч. (электролитической) I,000г растворяют в небольшом объеме азотной кислоты I:I, раствор упаривают с серной кислотой

x) Все реактивы и вода должны быть проверены реакцией с дитизоном на отсутствие в них следов меди.

xx) d - относительная плотность.

I:I (IO мл) до появления паров серной кислоты, количественно переносят в мерную колбу на I л, доливают водой до метки и перемешивают. 5 мл полученного раствора переносят в колбу на IOO мл, доливают водой до метки и перемешивают.

IO. Желатина (пищевая), I%-ный раствор.

II. Метол (фотографический).

Ход анализа

Навеску пробы от 0,I до I,0 г (в зависимости от ожидаемого содержания меди) обрабатывают в стакане емкостью IOO мл соляной кислотой d I,I9, упаривают до объема I-2 мл, добавляют 5-IO мл азотной кислоты d I,40, вновь упаривают до влажных солей и прибавляют 3-5 мл серной кислоты d I,84. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до появления паров серной кислоты. Затем, сняв стекло, продолжают нагревание до прекращения выделения паров, охлаждают, приливают 20-25 мл соляной кислоты I:20, кипятят раствор 3-5 мин. и фильтруют горячим (фильтр с белой лентой).

Осадок на фильтре промывают 3-5 раз горячей водой, подкисленной соляной кислотой, и в случае кислоторазлагаемых материалов отбрасывают x). К полученному фильтрату, объем которого не должен превышать 30-35 мл, добавляют, в зависимости от содержания железа и алюминия, от I до IO мл 50%-ного раствора лимоннокислого натрия. Затем, прибавляя раствор аммиака и соляную кислоту, коррек-

x) Если предполагают, что медь присутствует в нерастворимой в кислотах форме, осадок обрабатывают, как указано в дополнении I.

тируют значение pH до величины 2-3 по универсальной индикаторной бумажке.

Приготовленный таким образом раствор количественно переносят в делительную воронку на 100 мл, смывая стенки стакана минимальным количеством воды, и экстрагируют медь раствором дитизона в четыреххлористом углероде: к испытуемому раствору приливают 20 мл раствора дитизона, закрывают воронку стеклянной пробкой и спокойно 10-20 раз переворачивают, не встряхивая сильно. Раствору дают расслоиться и нижний (органический) слой сливают в другую воронку.

Экстракцию повторяют с новой порцией (10 мл) раствора дитизона. Оба органических слоя объединяют во второй воронке и промывают 5%-ным раствором лимоннокислого натрия (5-10 мл), подкисленным соляной кислотой до значения pH 2-3. Промытую органическую фазу сливают в стакан емкостью 100 мл и на водяной бане или теплой плитке выпаривают досуха [x]. К сухому остатку добавляют 2-3 мл серной кислоты d 1,84, стакан накрывают часовым стеклом, нагревают до появления густых белых паров и затем осторожно, под стеклом, по каплям добавляют 5-10 капель азотной кислоты d 1,40. Эту операцию повторяют 3-5 раз до почти полного обесцвечивания сернокислого раствора, после чего снимают стекло и выпаривают раствор досуха.

К остывшему сухому остатку прибавляют 2-3 капли азотной кислоты d 1,40 и хлоридно-аммиачным фоном количественно переносят в мерную колбу на 25 мл. Прибавляют 1 мл 1%-ного раствора желатины, 25 мг (на конце шпателя) сульфита

x) При массовой работе удаляемый четыреххлористый углерод может быть уловлен при помощи простого приспособления (см.дополнение 2)

натрия , хлоридно-аммиачным раствором доливают до метки, перемешивают и оставляют на 5-10 мин. Непосредственно перед полярографированием для более полного удаления кислорода в раствор добавляют 3-5 г метола, вновь перемешивают (без резкого взбалтывания) и через 3-5 минут полярографируют в пределах приложенного напряжения поляризации от 0,2 до 0,8 в (НКЭ).

Высоту полярографической волны измеряют по вычерченной полярограмме, а не по методу двух отсчетов.

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

Для приготовления эталонных растворов в 6 калиброванных мерных колб емкостью по 25 мл вводят с помощью калиброванной микробюретки определенные объемы свежеприготовленного типового раствора, содержащего 50 мкг меди в 1 мл, прибавляют указанные в методике реактивы, перемешивают, после достижения комнатной температуры доливают растворы до метки и снова перемешивают.

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание меди в эталонах	
		мг/мл	% (при пересчете на навеску 1,000г)
1	0,00	0,0	0,00000
2	0,20	0,4	0,00100
3	0,50	1,0	0,00250
4	1,00	2,0	0,00500
5	2,00	4,0	0,01000
6	4,00	8,0	0,02000

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

Содержание меди вычисляют по формуле:

$$\% Cu = \frac{X \cdot V}{H \cdot 1000\,000} \cdot 100 = \frac{X \cdot V}{H} \cdot 10^{-4},$$

где: X - найденная по калибровочному графику искомая концентрация меди, мкг/ мл ;

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

H - навеска пробы, г.

Дополнение I

Изменение хода анализа в присутствии меди в неизвлекаемой кислотами форме.

Дополнительные реактивы

I. Кислота серная, разбавленная I:I

2. Кислота соляная, разбавленная I:I

3. Кислота фтористоводородная

Ход анализа

Нерастворимый остаток озоляют вместе с фильтром в платиновом тигле, охлаждают, смачивают серной кислотой I:I (5-I0 капель), приливают в тигель I0-I5 мл фтористоводородной кислоты и осторожно нагревают на умеренно нагретой плитке до полного удаления жидкости. К остатку добавляют в 2-3 приема несколько капель азотной кислоты d I,40 и нагревают до появления паров серной кислоты. Тигель охлаждают, смачивают остаток водой и вновь упаривают до появления паров. К сухому остатку прибавляют I-2 мл соляной кислоты I:I, нагревают до растворения солей и присоединяют к раствору, полученному после кислотного разложения

пробы. Далее продолжают по основному ходу анализа.

Дополнение 2

Прибор для улавливания четыреххлористого углерода

Если предполагают уловить четыреххлористый углерод, экстракт упаривают в конической колбе, отверстие которой закрывают пробкой со вставленным в нее простым приспособлением в виде обычного гидравлического затвора (рис. 2), которое служит ловушкой.

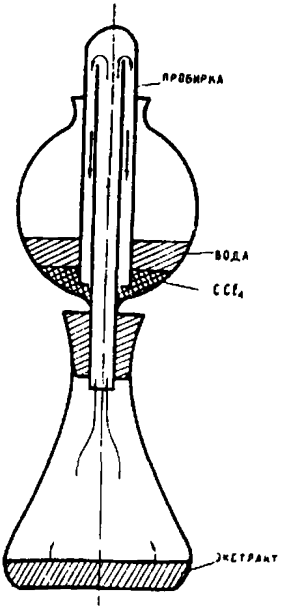

Рис. 2 Ловушка для улавливания четыреххлористого углерода при выпаривании экстракта.

В ловушку наливают 40-50 мл холодной воды и ставят колбу с экстрактом на плитку. Отгоняющийся растворитель собирается под слоем воды. По окончании отгонки, не прекращая нагревания, вынимают из ловушки пробирку: иначе отогнанная жидкость может засосаться обратно в колбу. Жидкость из ловушки переливают в другой сосуд и после расслоения отделяют четыреххлористый углерод, который без дальнейшей очистки может быть вновь использован для экстракции. Таким образом удается уловить около 80% растворителя. Улавливание растворителя не только дает экономию, но и уменьшает вредность работы.

Литература

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

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

3. Мартынова Л.Т., Сочеванов В.Г. Определение низких содержаний меди экстракционно-полярографическим методом. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. Вып. 4-5, I96I

4. Резников А.А., Муликовская Е.П. Методы анализа природных вод. Госгеолтехиздат, I954

5. Сендал Е.Б. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, I949

6. Käker K.O. Die Bestimmung von Zink und Kupfer in biologischem Material.
Z.f. analyt. Chem. 173, 1, 157, 1960.

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

Сдано в печать 28.П.66г. Подписано к печати 21.У.66г.
Заказ № 44 Л81359 Тираж 900 экз.

Москва,Старомонетный пер.,29 - ОЭП ВИМСа

gost.e-ecolog.ru