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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 24 - Х

МЕДЬ

М О С К В А - 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 № 24 - Х

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

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (В И М С)

Москва, 1966

Инструкция № 24 - 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/Ш-66г.

УПРОЩЕННОЕ УНИФИЦИРОВАННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (ЦИНКА, КАДМИЯ) В МЕДНЫХ И СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУДАХ [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).

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

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.)[3].

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

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

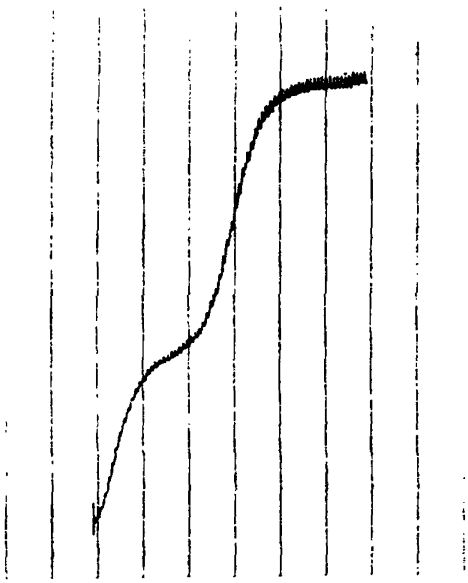

Рис. Полярографическая волна меди в хлоридно-аммиачном растворе, содержащем сульфит натрия и желатину.
Концентрация меди 20 мкг/мл

пределах приложенного 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 - 1,0 мкг/ мл.

Определению меди мешает растворенный кислород, который должен быть удален продуванием через раствор инертного газа (H_2 , N_2 и др.), а при массовых анализах введением в раствор сульфита натрия. При этом в щелочном растворе 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 меди.

Полярографическому определению меди в рудах мешают: ионы таллия, потенциал восстановления которого 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[x]; 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.

Основной вариант упрощенного определения меди не предусматривает каких-либо специальных операций для

---

x) При малом содержании меди присутствие мешающих определению количеств кобальта легко узнать по характерной окраске раствора - цвет чая.

отделения мешающих элементов.

Мешающим влиянием таллия при анализе руд можно пренебречь, так как его содержание редко достигает сотых долей процента.

Присутствие сравнительно высоких содержаний кобальта в медных рудах - явление редкое. В том случае, когда кобальт присутствует, медь по ходу анализа выделяют в виде сульфида по тиосульфатному методу (см. дополнение 3) или экстрагируют в виде дитизоната (см. инструкцию НСАМ № 25 - X).

Влияние сорбции меди на гидроокиси железа компенсируют введением соответствующего количества хлорного железа в эталонные растворы меди при построении калибровочных графиков.

При анализе полиметаллических руд в растворах, подготовленных для полярографического определения меди, можно определить цинк и реже кадмий (см. дополнения I и 2).

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 труднораалагаемых темных частиц сульфида меди. Пробы, содержащие много органического вещества или мышьяка, предварительно озоляют в фарфоровом тигле при минимальной температуре (300-400°С), чтобы избежать спекания образующейся окиси меди с глазурью тигля.

Упрощенный метод рекомендуется для определения меди в полиметаллических медно-цинковых и свинцово-цинковых рудах при содержании: меди - 0,05 - 5,0% ,

таллия - следы,
кобальта - не более 0,5%.
железа - не более 20%.

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

I. Кислота азотная, d I,40 x).

2. Кислота серная, d I,84.

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

4. Аммиак, 25%-ный раствор.

5. Натрий сернистокислый (сульфит), кристаллический или безводный.

6. Хлоридно-аммиачный фон. Навеску хлористого аммония I00 г растворяют в 500 мл воды, добавляют I50 мл 25%-ного раствора аммиака, перемешивают и доливают водой до I л. При массовой работе на каждый литр раствора добавляют I00 г кристаллического или 50 г безводного сульфита натрия и 50 мл I%-ного раствора желатины.

x) d - относительная плотность.

7. Типовой раствор сернокислой меди, содержащий I мг меди в I мл. Навеску металлической меди I,000 г растворяют в небольшом объеме азотной кислоты d I,40, прибавляют I0 мл серной кислоты I:I, упаривают до появления паров серной кислоты, разбавляют в 5 раз водой и вновь упаривают до появления паров. Полученную сернокислую медь разбавляют водой, количественно переносят в мерную колбу на I л, доливают водой до метки и тщательно перемешивают.

8. Желатина, I%-ный раствор. Навеску желатины (пищевой) I г растворяют при нагревании в I00 мл воды.

Ход анализа

Навеску тонко истертой пробы 0,I - I,0 г помещают в стакан емкостью I00 мл, добавляют I0 мл соляной кислоты d I,I9, кипятят 5 мин (до прекращения выделения сероводорода), добавляют 5-I0 мл азотной кислоты d I,40 и выпаривают до выделения солей. Охлаждают x), добавляют 2-3 мл серной кислоты d I,84 и нагревают до почти полного прекращения выделения паров серной кислоты xx). Сухой остаток смачивают соляной кислотой I:I (5-I0 мл) и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака до выделения гидратов и явно выраженного запаха аммиака, после чего количественно переносят раствор в мерную колбу на 50 мл при помощи

x) Если проба содержит кобальт, анализ ведут далее согласно дополнению 3.

xx) При анализе проб, полностью разлагаемых соляной и азотной кислотами и не содержащих органического вещества и избытка кремневой кислоты, выпаривание с серной кислотой можно опустить.

хлоридно-аммиачного фона (20 мл)[x]. Раствор в колбе доливают водой до метки, хорошо перемешивают и дают отстояться в течение 20-30 мин. Прозрачную отстоявшуюся жидкость сливают в электролизер и полярографируют в пределах приложенного напряжения поляризации от 0,35 до 0,65 в (НКЭ).

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

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

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 меди в I мл, прибавляют те же реактивы, что и к испытуемому раствору, перемешивают, после достижения комнатной температуры доводят объем раствора до метки и снова перемешивают.

Если ожидаемое содержание меди составляет доли процента, а содержание железа - более 5%, то в эталонные растворы, приготовляемые для построения градуировочного графика, вводят раствор хлорного железа из расчета 50-100мг железа на каждый эталон.

---

x) При анализе единичных проб применяют хлоридно-аммиачный фон без желатины и сульфита, а вводят в каждую колбу I мл 1%-ного раствора желатины и 2 г кристаллического или I г безводного сульфита натрия.

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание меди в эталоне	
		мг/мл	% (при пересчете на навеску I.000г)
I	0,00	0,000	0,000
2	0,25	0,005	0,025
3	0,50	0,0I0	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

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

Содержание меди вычисляют по формуле:

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

где X - найденная по калибровочному графику искомая концентрация меди, 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 затем количественно переносят в мерные колбы.

Дополнение I

Определение цинка

В растворе, подготовленном для определения меди, обычно можно одновременно определить цинк при условии, что элементы содержатся в следующих количествах:

цинк - 0,05 - 5,0%,

медь - не более пятикратного содержания цинка,

марганец - менее 0,5%,

кобальт, хром III, теллур и германий - следы,

ванадий и селен - менее I%,

никель - не более содержания цинка,

железо - менее 20%.

Высоту волны цинка - ПП$_{В}$ = -I,4 в (НКЭ) - измеряют в пределах приложенного напряжения поляризации от I,2 до I,6 в (НКЭ).

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

Дополнение 2

Определение кадмия

В растворе, подготовленном для определения меди, часто удается качественно определить кадмий. Количественное определение кадмия возможно лишь при следующих содержаниях элементов:

кадмий - 0,02 - 5,0%,

медь - не более двукратного содержания кадмия,

теллур - следы,

кобальт - менее 0,5%,

железо - менее 20%.

Высоту волны кадмия - ППВ=-0,8I в (НКЭ) - измеряют в пределах приложенного напряжения поляризации от 0,7 до 0,9 в (НКЭ).

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

Дополнение 3

Определение меди в пробах, содержащих кобальт

Дополнительные реактивы

I. Кислота серная концентрированная, свободная от хлоридов и окислителей. Серную кислоту d I,84 разбавляют равным объемом воды и упаривают в большой фарфоровой чашке до начала выделения паров кислоты, охлаждают, добавляют втрое меньшее количество воды и вновь упаривают до выделения паров серной кислоты. Охлаждают и оливают в склянку с притертой пробкой.

2. Аммоний сернокислый, 2%-ный раствор.

3. Тиосульфат натрия, I0%-ный раствор.

Ход анализа

К охлажденному остатку добавляют 25 мл воды и нагревают до растворения солей. Охлаждают, прибавляют раствор аммиака до выделения гидратов и избыток 2-3 мл. Раствор выдерживают на водяной бане 5-I0 мин. до коагуляции осадка, фильтруют (фильтр с красной лентой),

промывают осадок I-2 раза раствором сернокислого аммония, смывают осадок с фильтра в стакан, в котором осаждались гидраты, прибавляют серную кислоту I:I, свободную от окислителей, до растворения осадка, разбавляют водой и вновь осаждают гидроокиси как в первый раз [x].

Осадок отфильтровывают через тот же фильтр и промывают 3-4 раза раствором сернокислого аммония. Осадок отбрасывают, фильтраты и промывные воды собирают в стакан емкостью 400 мл, упаривают до удаления аммиака, разбавляют водой до I40-I50 мл и подкисляют концентрированной серной кислотой, свободной от окислителей (5 мл). Подкисленный раствор нагревают до кипения и небольшими порциями при непрерывном помешивании добавляют I5 мл I0%-ного раствора тиосульфата. Раствор кипятят I5-20мин., добавляют еще 5 мл раствора тиосульфата и продолжают кипятить еще 30-40 мин. до коагуляции осадка и просветления раствора. Объем раствора не должен быть меньше I00 мл - в случае необходимости добавляют горячую воду.

Осадок отфильтровывают, промывают I-2 раза водой, подкисленной серной кислотой, и вместе с фильтром помещают в стакан [xx], в котором велось осаждение тиосульфатом.

x) Если аммиачный фильтрат имеет ярко-голубую окраску, что указывает на большое содержание меди, вторичное осаждение полуторных окислов можно опустить.

xx) Если проба содержит большие количества мышьяка, о чем можно судить по виду осадка (много ярко-желтых частиц), фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель и озоляют в муфеле при температуре не выше 500° С во избежание сплавления окислов меди с глазурью тигля. Остаток растворяют в 2 мл азотной кислоты I:I, упаривают до почти полного прекращения выделения паров азотной кислоты и далее продолжают по ходу анализа.

Накрывают стакан часовым стеклом, прибавляют 10-15 мл азотной кислоты d 1,40 и оставляют на 10-15 мин. до распадения фильтра на отдельные волокна. Прибавляют 10 мл серной кислоты d 1,84, слегка подогревают до начала выделения бурых паров окислов азота и отставляют до прекращения бурной реакции. Затем снимают стекло, ополаскивая его водой, упаривают раствор до почти полного прекращения выделения паров серной кислоты и далее продолжают по основному ходу анализа.

Литература

1. 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.

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

Сдано в печать 28.П.66г. Подписано к печати 21.У.66 г.
Заказ № 43 Л81360 Тираж 900 экз.

Москва,Старомонетный пер.,29 - СОП ВИМСа

gost.e-ecolog.ru