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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 23 - Х

КАДМИЙ

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 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 № 23 - Х

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ КАДМИЯ В РУДАХ ПОСЛЕ ОТДЕЛЕНИЯ НА АНИОНИТЕ ЭДЭ-10п

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

Москва, 1966

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 23 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (Ш 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 № 23-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от 18.У.64г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 4 от 21.ХП.65г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/Ш-66 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ КАДМИЯ В РУДАХ ПОСЛЕ ЕГО ОТДЕЛЕНИЯ НА АНИОНИТЕ ЭДЭ-10п[x)]

Сущность метода

Полярографическое определение кадмия основано на том, что ионы кадмия как в слабокислых, так и в аммиачных растворах, восстанавливаясь на капельном ртутном электроде, дают хорошо выраженную обратимую двухэлектронную волну

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

Характерный вид полярограммы кадмия показан на рисунке.

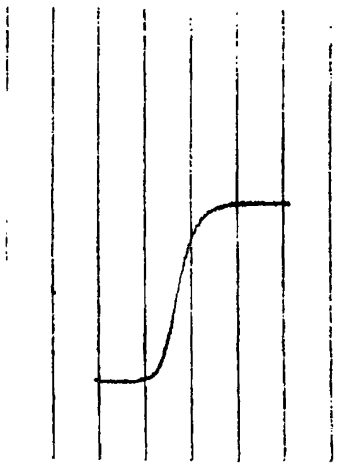

Рис. Полярографическая волна кадмия в хлоридно-аммиачном растворе, содержащем сульфит и желатину. Концентрация кадмия 20 мкг/мл

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

Для полярографического определения кадмия в рудах наибольшее распространение получили методы, в которых в качестве полярографического фона используются растворы хлорида аммония, содержащие избыток аммиака и небольшие количества желатины (подавитель максимума)[2].

В I М хлоридно-аммиачном растворе волна восстановления кадмия имеет потенциал полуволны ПВ =-0,8I в (НКЭ). Волна кадмия расположена в пределах приложенного напряжения от 0,7 до 0,9 в (НКЭ).

Полярографическому определению кадмия мешает растворенный кислород, который должен быть удален продуванием раствора инертным газом или при массовых анализах введением в раствор сульфита натрия.

В методе, предложенном Л.Т. Мартыновой и В.Г. Сочевановым в 1960 г.[3], кадмий отделяется от всех мешающих элементов с помощью ионного обмена на колонке с анионитом ЭДЭ-10 п из раствора, 2 М по соляной кислоте, с последующей десорбцией (элюированием) поглощенного кадмия 0,05 М раствором соляной кислоты[3].

Из 2 М раствора соляной кислоты полифункциональным анионитом ЭДЭ-10 п одновременно с кадмием поглощаются цинк, свинец и висмут. Цинк десорбируют 0,I М раствором соляной кислоты, свинец - 0,0I М раствором соляной кислоты[4], висмут - теплым 0,7 М раствором азотной кислоты[3]. Остальные элементы, механически захваченные смолой, отмывают I,0 М раствором соляной кислоты.

Описываемому в настоящей инструкции методу определения кадмия мешают большие количества свинца (больше I0%), который, связываясь с анионитом прочнее, чем кадмий, мо-

жет при больших содержаниях насытить все активные центры смолы (емкость поглощения смолы ограничена) и не оставить места для кадмия, который, таким образом, окажется непоглощенным и уйдет в фильтрат. Поэтому при анализе проб, содержащих более 10% свинца, основное его количество выделяют в виде хлорида (см.дополнение).

При анализе проб, содержащих более 1% свинца, следует избегать применения серной кислоты, так как выпадающий в осадок сульфат свинца способен захватывать заметные количества кадмия.

Для разложения пробы навеску обрабатывают соляной кислотой.

Метод рекомендуется для определения кадмия в рудах и горных породах при содержании кадмия от 0,0005 до 0,5%, свинца - до 10%, сурьмы - до 5%.

Погрешность определения при содержании кадмия от 0,5 до 0,01% укладывается в допустимые расхождения (см. табл.1). Для содержаний от 0,01 до 0,0005% расхождение между параллельными определениями не превышает 50% от средней величины содержания кадмия.

Таблица I

Допустимые расхождения[I]

Содержание Cd , абс. %	Допустимые расхождения, отн.%
0,5 - 3,0	10 - 5
0,1 - 0,5	20 - 10
0,01 - 0,1	50 - 20

Реактивы и материалы

1. Кислота соляная d 1,19[x)] и разбавленная 1:1, 1:5, 1:10 и 1:250.

2. Аммоний роданистый.

x) d - относительная плотность.

3. Натрий сернистокислый (сульфит) кристаллический или безводный

4. Перекись водорода, 30%-ный раствор (пергидроль)

5. Хлоридно-аммиачный фон. Навеску хлористого аммония 50 г помещают в колбу емкостью I л, добавляют 75 мл 25%-ного раствора аммиака, доводят объем раствора до I л и перемешивают. При массовой работе на каждый литр раствора добавляют 40 г кристаллического или 20 г безводного сульфита натрия и 20 мл I%-ного раствора желатины.

6. Типовой раствор хлористого кадмия, содержащий 50мкг кадмия в I мл. Навеску металлического кадмия I г растворяют в небольшом объеме смеси соляной d I,I9 и азотной d I,40 кислот и дважды упаривают досуха с соляной кислотой d I,I9. Остаток смачивают соляной кислотой (несколько мл), добавляют воды, кипятят до растворения солей, количественно переносят в мерную колбу на I л и доливают до метки водой. Перед употреблением полученный раствор разбавляют в 20 раз.

7. Желатина, I%-ный раствор. I,0 г желатины (пищевой) растворяют в I00 мл воды при нагревании.

8. Анионит ЭДЭ-I0 п.

Ход анализа

Навеску тонко истертой пробы 0,5-2,0 г помещают в стакан емкостью I00 мл, добавляют I5-20 мл соляной кислоты I:I, накрывают стеклом и кипятят до прекращения выделения сероводорода (3-5 мин). Затем осторожно (под стеклом) приливают 5-I0 капель перекиси водорода и продолжают кипятить еще 5-I0мин. Снимают стекло, ополоснув его водой, и выпаривают раствор досуха.

К охлажденному сухому остатку прибавляют 20-30 мл соляной кислоты I:5, нагревают, кипятят I-2 мин и отфильтровывают нерастворимый остаток (фильтр с белой лентой)[x]. Остаток промывают 4-5 раз соляной кислотой I:5 и вместе с фильтром отбрасывают.

Фильтрат и промывные воды охлаждают и количественно переносят в колонку с анионитом ЭДЭ-IOп (высота слоя анионита I2-I5 см, диаметр - 0,8-I,0 см), предварительно промытым соляной кислотой I:250 (200 мл) и переведенным в хлоридную форму соляной кислотой I:5 (50 мл).

По окончании прохождения раствора через смолу колонку промывают несколько раз соляной кислотой I:5 (25 мл) и затем соляной кислотой I:I0 (I00-I50 мл). Последние капли элюата должны давать отрицательную реакцию на железо с роданистым аммонием. Элюат, содержащий Cu, Mn, Ni, Fe, Al и другие элементы, отбрасывают. Поглощенный анионитом кадмий десорбируют соляной кислотой I:250 (250 мл), собирая элюат в стакан емкостью 500 мл. Солянокислый раствор упаривают досуха, избегая перегревания остатка. К сухому остатку прибавляют 2-3 капли соляной кислоты d I,I9 и I0 или 25,0 мл хлоридно-аммиачного фона (пипеткой). При анализе единичных проб прибавляют 3-5 капель I%-ного раствора желатины и 0,I-0,2 г сульфита натрия. Раствор перемешивают и через I0-I5 мин (после достижения комнатной температуры) полярографируют в пределах приложенного напряжения поляризации от 0,7 до 0,9 в (НКЭ).

---

x) Если проба содержит много свинца, ход анализа изменяют согласно дополнению.

Высоту полярографической волны измеряют по вычерченной полярограмме[x].

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

Для приготовления серии эталонных растворов в 7 стаканов емкостью по 100 мл вводят с помощью калиброванной микробюретки определенные объемы свежеприготовленного типового раствора, содержащего 50 мкг кадмия в 1 мл, упаривают на водяной бане досуха, прибавляют 2-3 капли соляной кислоты d 1,19, 25,0 мл хлоридно-аммиачного фона (пипеткой) и перемешивают.

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание кадмия в эталоне	
		мкг/мл	% (при пересчете на навеску 1,000 г)
1	0,00	0,0	0,0000
2	0,20	0,4	0,0010
3	0,50	1,0	0,0025
4	1,00	2,0	0,0050
5	2,00	4,0	0,0100
6	4,00	8,0	0,0200
7	10,00	20,0	0,0500

x) Обычно в том же конечном растворе может быть определен и цинк, если его содержание не более 10%. Высоту полярографической волны цинка определяют в пределах приложенного напряжения поляризации от 1,2 до 1,6 в (НКЭ).

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

Содержание кадмия вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Cd} = \frac{X.V}{H.1000000} .100 = \frac{X.V}{H} .10^{-4} ,$$

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

V - объем раствора, подготовленного к полярографированию, мл;

H - навеска пробы, г.

Дополнение

Отделение больших количеств свинца

Если проба содержит много свинца, то поступают следующим образом: к высушенному и охлажденному остатку добавляют 10-15 мл соляной кислоты 1:5, накрывают стакан стеклом, нагревают раствор до кипения, охлаждают в проточной воде до возможно более низкой температуры и отфильтровывают (фильтр с белой лентой) нерастворимый остаток и выпавший осадок хлорида свинца. Осадок на фильтре промывают 3-5 раз небольшим количеством соляной кислоты 1:5 и отбрасывают. Далее продолжают по 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. Мартынова Л.Т., Сочеванов В.Г. Полярографическое определение кадмия в рудах, содержащих мешающие элементы, Зав. лаб. № 7, 92,1960.

4. Сочеванов В.Г., Шмакова Н.В., Мартынова Л.Т., Волкова Г.А. Перспектива применения анионного обмена к полярографическому анализу минерального сырья. Зав. лаб. № 4, 422,1960.

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

Сдано в печать 28.П.66г. Подписано к печати 21.У.66 г.
Заказ № 42 Л8I362 Тираж 900 экз.

Москва, Старомонетный пер.,29 - ОЭП ВИМСа

gost.e-ecolog.ru