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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 21-Х

ВИСМУТ

МОСКВА
1968

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 № 21-Х

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ И КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ ЕГО НА АНИОНИТЕ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 21-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб – III категории.

/ Протокол № 13 от 6.VI.1968 г. /

Председатель НСАМ — В.Г. Сочеванов

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

Ученый секретарь — Р.С. Фридман

Инструкция № 21-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № 13 от 6 июня 1968 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1/УП-68 г.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ И КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ ЕГО НА АНИОНИТЕ[x/]

Сущность метода

В зависимости от ожидаемого содержания определение висмута выполняют полярографическим или колориметрическим методами.

Полярографическое определение висмута основано на восстановлении висмута на ртутном капельном электроде в растворе лимоннокислого натрия при pH = 7-8. Восстановление протекает обратимо по схеме $Bi^{+++} + 3e = Bi$, в пределах приложенного напряжения поляризации 0,3 - 0,8 в/НКЭ [2,4,5,6]. Для удаления растворенного кислорода воздуха в испытуемый раствор вводят аскорбиновую кислоту.

При анализе полиметаллических руд и других природных материалов полярографическому определению висмута мешают железо, олово, медь, свинец, мышьяк, сурьма.

Колориметрическое определение висмута основано на образовании в азотнокислой среде комплексного соединения висмута с тиомочевиной, окрашенного в желтый цвет [1].

---

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1968 г.

Интенсивность окраски зависит от концентрации тиомочевины и не зависит от кислотности раствора в пределах 0,4 - I,2 н. по азотной кислоте. Обычно колориметрируют в 0,6-0,7н. растворе кислоты, содержащем 2% тиомочевины. Окраска развивается мгновенно. Висмут определяют методом колориметрического титрования.

Окраски сравнивают в цилиндрах из бесцветного стекла на белом фоне при дневном свете или при освещении лампой дневного света. Минимальное количество висмута, которое можно колориметрировать в данных условиях - 50 мкг в I00 мл раствора [8].

Колориметрическому определению висмута мешают сурьма, ванадий У, теллур IУ, образующие с тиомочевиной соединения, слабо окрашенные в желтый цвет [9].

Окрашенные соединения с тиомочевиной дают также элементы платиновой группы: палладий, осмий, рутений. Эти элементы не переходят в раствор при обработке породы азотной кислотой [9].

Железо Ш мешает определению собственной окраской и, кроме того, тиомочевина может содержать примесь роданида, дающего с железом Ш красную окраску.

Ионы серебра, ртути, свинца, меди, кадмия, цинка, олова образуют с тиомочевиной объемистые белые осадки при содержании их в образце 3-5% и более. Свинец в количестве 20-30 мг в I00 мл раствора связывает значительную часть тиомочевины, что сильно сказывается на интенсивности окраски висмутового комплекса с тиомочевиной.

Хром Ш, никель, кобальт и уран при концентрациях более 5% мешают окраской собственных ионов [9].

Окислы азота должны отсутствовать, так как они разрушают тиомочевину. Присутствие в колориметрируемом растворе ионов хлора и брома приводит к ослаблению окраски. Сульфаты, фосфаты, тартраты определению не мешают.

Для отделения висмута от мешающих элементов как при полярографическом, так и при колориметрическом определении используют анионный обмен[7]. Хлоридный комплекс сорбируют

на аниоките ЭДЭ-10 П / или на АВ-17[х]/из 2 н. раствора соляной кислоты. В солянокислой среде ионы висмута Ш образуют с ионами хлора прочные отрицательно заряженные хлоридные комплексы типа / $BiCl_4$ /, которые прочно удерживаются на аниоките.

Связь хлоридного комплекса висмута с анионитом настолько прочна, что его не удается элюировать соляной кислотой, даже наиболее разбавленной. В отличие от висмута все сопутствующие ему в минеральном сырье и растворимые в соляной кислоте элементы / за исключением таллия / удается легко отмыть из смолы при соответствующей концентрации соляной кислоты. Труднее остальных элементов удаляется свинец, поэтому если в пробе свинца очень много / свинцово - цинковая руда/, то основную его часть предварительно отделяют из 2н. раствора соляной кислоты в виде сравнительно плохо растворимого хлорида свинца.

В лимоннокислой среде при pH = 7-8 волна свинца расположена отрицательнее волны висмута. Если содержание свинца в растворе не превосходит содержания висмута, он не мешает определению висмута.

Поглощенный анионитом комплекс висмута элюируют теплой разбавленной 1:20 азотной кислотой.

Большинство минералов, содержащих висмут, легко разлагаются смесью соляной и азотной кислот.

При анализе материала, содержащего висмут, всегда следует помнить, что этот элемент легко гидролизуется и имеет склонность к образованию труднорастворимых основных солей. Поэтому при высушивании пробы в ходе анализа надо избегать ее перегревания. При переведении висмута в раствор всегда следует, если это позволяет ход анализа, смочить высушенную пробу несколькими каплями азотной кислоты.

Метод рекомендуется для определения висмута в разнообразном минеральном сырье, особенно богатом железом, медью

х/ Анионит АВ-17 слабо сорбирует свинец из 2 н. раствора соляной кислоты, поэтому применение его особенно рекомендуется при анализе проб с высоким содержанием свинца.

и другими элементами, которые мешают обычному колориметрическому определению.

Для определения висмута от 0,05 до 5% применяют полярографический метод, от 0,005 до 0,1% - колориметрический.

Погрешности определения при содержании висмута от 0,02 до 5% укладываются в допустимые расхождения /табл. I /. При содержании от 0,005 до 0,02% висмута расхождения между параллельными определениями не превышают 40%.

Таблица I.

Допустимые расхождения [3]

Содержание висмута, %	Допустимые расхождения, отн.%
Выше 0,6	4
0,2 - 0,6	I6 - I2
0,02- 0,2	30 - I6

Реактивы и материалы.

I. Кислота азотная , d I,40[x/].

2. Кислота азотная, d I,4,не содержащая окислов азота / для колориметрического определения/. Окислы азота удаляют длительным кипячением или продуванием воздуха, который освобождают от пыли промыванием в склянке Тищенко с азотной кислотой.

3. Кислота азотная, разбавленная I:20.

4. Кислота соляная d I,I9 и разбавленная I:5, I:20, I:I200.

5. Кислота аскорбиновая, кристаллическая.

6. Аммиак ,25%- ный раствор.

7. Аммоний роданистый, 25%-ный раствор.

8. Натрий лимоннокислый, I0%-ный раствор.

---

x/ d - относительная плотность

9. Тиомочевина, 10%- ный водный раствор, свежеприготовленный.

10. Типовой раствор нитрата висмута. 0,1г металлического висмута растворяют при нагревании в 20 мл азотной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу на 1 л; прибавляют 50 мл азотной кислоты d 1,40, доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

1 мл раствора содержит 0,1 мг висмута.

11. Тимоловый синий, индикатор, 0,1%-ный спиртовый раствор. 0,1 г индикатора растворяют в 100 мл 20%-ного спирта.

12. Анионит ЭДЭ-10 П или АВ-17. 1,5-2 г сухого просеянного анионита / для ЭДЭ - 10 П крупность зерна 0,3-0,5 мм, для АВ-17 - 0,1 - 0,2 мм/ заливают в стакане водой и оставляют на ночь. Набухшую смолу переносят в стеклянную колонку Ø 8 мм, на дно которой положено немного стеклянной ваты. Смолу / новую и бывшую в употреблении / промывают разбавленной соляной кислотой 1:5 до отсутствия реакции на железо с роданистым аммонием, затем ~50 мл воды и для удаления следов висмута ~ 100 мл горячей разбавленной азотной кислоты 1:20 и снова 50 мл воды. Перед употреблением смолу переводят в хлоридную форму, пропуская через нее 50 мл разбавленной соляной кислоты 1:5.

Ход анализа

Навеску истертой не менее, чем до 100 меш, пробы 0,2-2,0 г помещают в стакан на 100-250 мл, приливают 10-15 мл соляной кислоты d 1,19, накрывают стакан стеклом и кипятят 5-10 минут, затем добавляют 10-15 мл азотной кислоты d 1,40 и снова кипятят 15-20 минут. Снимают стекло и упаривают раствор досуха, охлаждают, добавляют 5-7 мл соляной кислоты d 1,19 и вновь упаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 10-15 капель азотной кислоты d 1,40, накрывают стакан стеклом и слегка нагревают, затем добавляют 5 мл соляной кислоты d 1,19, 25 мл воды и нагревают до кипения. Пробу охлаждают до возможно более низкой температуры /в ледяной воде/.

Нерастворимый остаток и выпавший осадок хлорида свинца

упаривают досуха, охлаждают, добавляют 8-10 капель азотной кислоты d 1,40 и далее-по ходу анализа. Конечный объем раствора - 25 мл.

Таблица 2.

Шкала для построения калибровочного графика.

№№ колб.	Объем типового раствора с содержанием висмута 0,1 мг/мл мл	Концентрация эталонного раствора	
		мкг/ мл	% при пересчете на навеску 1,000 г
1	0,00	0	0,000
2	0,50	2	0,005
3	1,00	4	0,01
4	2,00	8	0,02
5	5,00	20	0,05
6	10,00	40	0,1
7	30,00	120	0,3
8	50,00	200	0,5

Б. Колориметрическое определение висмута.

К сухому остатку после выпаривания азотнокислого раствора приливают 2 мл азотной кислоты d 1,40, накрывают стакан стеклом и нагревают до начала кипения. После охлаждения раствор количественно переносят водой в цилиндр для колориметрирования емкостью 100 мл. Прибавляют 10 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора тиомочевины, перемешивают и разбавляют водой до объема 50 мл. Для приготовления эталонного раствора в другой цилиндр, равный по емкости и форме тому, в котором находится испытуемый раствор, наливают столько же азотной кислоты и раствора тиомочевины, сколько было прибавлено в испытуемый раствор.

Раствор тиомочевины отмеривают точно / пипеткой /, так как интенсивность окраски раствора зависит от ее содержания.

Эталонный раствор тщательно перемешивают, затем приливают из микробюретки типовой раствор висмута до образования желтой окраски приблизительно такой же интенсивности, как окраска испытуемого раствора. Затем объемы в обоих цилиндрах уравнивают водой, перемешивают и добавляют в цилиндр с эталонным раствором столько раствора висмута, чтобы интенсивность окраски эталонного и испытуемого растворов была одинаковой.

Окраски сравнивают на белом фоне по горизонтальной или по вертикальной оси цилиндра при дневном освещении.

Содержание висмута вычисляют по формуле:

$$\% \ Bi = \frac{A \cdot T}{H} \cdot 100$$

А - количество типового раствора висмута, пошедшее на титрование, мл;

Т - содержание висмута в типовом растворе, г/мл.

Н - навеска, г.

Литература

1. Бабко А.К., Пилипенко А.Г. Колориметрический анализ. М-Л., Госхимиздат, 1951, стр. 343.

2. Бусев А.И. Аналитическая химия висмута. Издательство АН СССР, Москва, 1958.

3. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960 г.

4. Кольтгоф И.М., Лингейн Дж.Дж. Полярография. Госхимиздат, 1948.

5. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. Госхимиздат, 1959 г.

6. Мартынова Л.Т.,Сочеванов В.Г. " Полярографическое определение висмута в рудах и концентратах после его выделения на анионите". Бюллетень научно- технической информации № 3/53/. Из-во " Недра", Москва, 1964 г.

7. Сочеванов В.Г.,Шмакова Н.В.,Мартынова Л.Т., Волкова Г.А. "Перспектива применения анионного обмена к полярографическому анализу минерального сырья" . Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций . Бюллетень ВИМСа № 4, 1959 г.

8. Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов.М.,Металлургиздат, 1953, стр. 310,320.

9. Финкельштейн Д.Н.,Борецкая В.А. Методы анализа минерального сырья. М.,Госгеолтехиздат, 1958, стр. 72.

Сдано в печ.18/УП-68г.Подп.к печ.28/X-68г.
Л52264 Заказ № 78 Тираж 1000

Опытно-экспериментальное предприятие 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
УП.	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-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru