МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 82-Х

ВОЛЬФРАМ

МОСКВА
1968

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от I8 мая I964 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 I ноября I954 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 № 82-Х

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ В ВИДЕ РОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСА

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 82-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 13 от 6.VI.1968 г.)

Председатель НСАМ	В.Г. Сочеванов
Председатель секции химико-аналитических методов	К.С. Пахомова
Ученый секретарь	Р.С. Фридман

Сдано в печ.23/VII-68г.Подп.к печ.28/X-68г.
Л52267 Заказ № 108 Тираж 1000

Опытно-экспериментальное предприятие ВИМСа

Инструкция № 82-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.VI.68г. / и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 сентября 1968г.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ В ВИДЕ РОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСА[x/]

Сущность метода

Пятивалентный вольфрам образует с роданистыми солями щелочных металлов в сильно солянокислой среде комплексное соединение зеленовато -желтого цвета [7]. Шестивалентный вольфрам восстанавливают до пятивалентного трехвалентным титаном[2].

Максимум светопоглощения роданидного комплекса находится в ультрафиолетовой части спектра при длине волны 398ммк; молярный коэффициент светопогашения- 17600. При работе на фотоколориметре ФЭК-Н-57 пользуются светофильтром № 2 или № 3.

Колориметрическому определению вольфрама мешают молибден, мышьяк, медь / частично /, сурьма, ванадий,хром и кремневая кислота, переходящие в раствор вместе с вольфрамом при щелочном разложении пробы.

При применении в качестве восстановителя трехвалентного титана молибден VI сначала восстанавливается до пятивалентного состояния и окрашивает раствор в интенсивный карминово- красный цвет. Затем, при добавлении избытка восстановителя молибден V переходит в трехвалентное состояние с образованием окрашенного в очень слабый зеленовато-желтый

---

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

цвет роданидного комплекса. Окраска молибденового и вольфрамового комплексов идентична, но интенсивность окраски молибденового комплекса приблизительно в 50 раз слабее, чем вольфрамового . Чтобы обеспечить образование желто- зеленого молибденового комплекса, необходимо вводить в раствор следующее количество I% - ного раствора треххлористого титана[9]:

при содержании молибдена до 2% - I мл;
при содержании молибдена от 2 до 4% -2 мл;
при содержании молибдена от 4 до 6% -3 мл;

Если при навеске 0,5 г брать вдвое меньшую аликвотную часть испытуемого раствора или уменьшить навеску пробы до 0,25 г, то предельное содержание молибдена можно повысить до IO- I2%.

При прибавлэнии треххлористого титана в растворе может появиться фиолетовая окраска, вызываемая избытком восстановителя, влияние которой устраняется применением при фотометрировании светофильтров № 2 или № 3.

Содержание трехокиси вольфрама при одновременном присутствии молибдена x/ рассчитывают по формуле:

$$C_{ист} = C_{изм} - K \cdot C_{Mo} \qquad /I/$$

где : $C_{ист}$ - истинное содержание WO_3, % ;
$C_{изм}$ - измеренное содержание WO_3, % ;
C_{Mo} - содержание молибдена, %;
K - коэффициент, величина которого зависит от содержания вольфрама в растворе [9].

$C_{изм}$	K
0,0I- 0,25	0,0I8
0,25- 0,75	0,0I4
0,75- I,0	0,0I0
>I,0	0,005

x/ Содержание молибдена определяют из отдельной навески или из аликвотной части раствора/см.примечание на стр.9 /

Мышьяк по предлагаемому методу частично удаляется при предварительном прокаливании исследуемого материала. Оставшийся после обжига мышьяк / до I% / не мешает определению. При прокаливании окисляется также сульфидная сера, удаляются органические вещества и частично молибден.

Медь, перешедшую в раствор, осаждают формалином в виде закиси меди.

Трехвалентная сурьма не мешает определению вольфрама. Пятивалентная сурьма при содержании ее до 6 мг в 50 мл раствора в присутствии I мл I% - ного раствора треххлористого титана также не мешает определению вольфрама. При большем содержании пятивалентной сурьмы снижается оптическая плотность окрашенного раствора вследствие недостатка треххлористого титана, который расходуется на восстановление сурьмы. В таком случае в раствор следует ввести двойное количество раствора треххлористого титана[8].

Присутствие ванадия вызывает дополнительную зеленую окраску раствора, обусловленную образованием комплексного роданида трехвалентного ванадия. Молярный коэффициент светопогашения этого соединения приблизительно в десять раз меньше , чем вольфрамо-роданового комплекса. Содержанием пятиокиси ванадия до 0,I - 0,2% при приблизительно таком же содержании вольфрама можно пренебречь.

Переходный коэффициент от V_2O_5 к WO_3 близок к 0,I, поэтому в присутствии ванадия содержание вольфрама следует рассчитывать по формуле:

$$C_{ист.} = C_{изм.} - 0,I \cdot C_{V_2O_5} \qquad /2/$$

где $C_{ист.}$ - истинное содержание WO_3, %;

$C_{изм.}$ - измеренное содержание WO_3, %;

$C_{V_2O_5}$ - содержание пятиокиси ванадия, %.

Влияние ванадия можно также исключить компенсацией, вводя равное количество его в нулевой раствор[9].

Мешающее влияние хрома заключается в том, что шести - валентный хром, если содержание его превышает 0,5 мг в 50 мл раствора, окисляет роданид, и раствор мутнеет от выделяющейся элементарной серы. Чтобы устранить это, хром предварительно

восстанавливают в подкисленном растворе перекисью водорода и только после этого прибавляют треххлористый титан и роданид[9]. Роданидный комплекс хрома Ш в свою очередь мешает определению , так как придает раствору дополнительную зеленую окраску с иной, чем у вольфамороданидного комплекса, спектральной характеристикой. Молярный коэффициент светопогашения этого соединения в 100 раз меньше, чем у вольфамороданидного комплекса. Присутствием в пробе 0,5% окиси хрома можно пренебречь , а при бо́льших содержаниях следует внести поправку в результаты анализа по формуле:

$$C_{ист} = C_{изм} - K \cdot C_{Cr_2O_3} \qquad /3/$$

где : $C_{ист}$ - инстинное содержание WO_3,%;
$C_{изм}$ - измеренное содержание WO_3 %;
$C_{Cr_2O_3}$ -содержание окиси хрома, % ,
К - коэффициент, величина которо́го зависит от содержания хрома в растворе:

$C_{Cr_2O_3}$, %	К
0,5 - 10	0,005
10	0,01

Влияние хрома можно компенсировать, вводя в нулевой раствор приблизительно такое же количество его, какое содержится в испытуемом растворе.

Если в пробе присутствуют селен и теллур, то при восстановлении вольфрама трехвалентным титаном они выпадают в осадок в элементарном состоянии, что мешает определению вольфрама. Селен и теллур можно удалить прокаливанием навески перед сплавлением ее со щелочью [1].

Кремневая кислота, присутствуя в больших количествах, мешает определению вольфрама, так как она выпадает в осадок при подкислении щелочного раствора соляной кислотой. Во избежание этого следует брать навеску не более 0,5 г.

Небольшие количества фосфора и фтора не мешают определению [5].

Метод рекомендуется для определения вольфрама в горных породах при содержании от 0,05 до 2,0% трехокиси вольфрама.

Таблица I.

Допустимые расхождения [3]

Содержание вольфрама, %	В пересчете на трехокись вольфрама, %	Допустимые расхождения, отн.%
I,0 - I0	I,3 - I3	I5 - 8
0,25- I,0	0,33- I,3	20 - I5
0,05- 0,25	0,06- 0,33	30 - 20

Реактивы и материалы.

I. Кислота соляная d I,19[x], не содержащая азотной кислоты.

2. Натр едкий или кали едкое.

3. Натр едкий, 2%-ный водный раствор, или кали едкое, 3% - ный водный раствор. Если нужно, раствор фильтруют через сухой фильтр, обработанный содой для удаления красящих веществ[6].

4. Калий марганцевокислый, 4%-ный раствор.

5. Калий или аммоний роданистый, 25%-ный раствор. Роданистые соли должны быть белого цвета.

6. Титан треххлористый, I%-ный свежеприготовленный раствор. I мл. продажного I5%- ного раствора треххлористого титана доливают солянной кислотой I:I до I5 мл. Готовят в день применения[xx].

В отсутствие треххлористого титана можно пользоваться свежеприготовленным раствором сульфата трехвалентного титана. Для приготовления этого раствора сплавляют I,0 г двуокиси титана с десятикратным количеством пиросульфата калия,

x/ d - относительная плотность.

xx/ Продажный треххлористый титан, частично окислившийся, можно, отфильтровав осадок, пропустить через колонку с амальгамированным цинком / см. ниже /, установить содержание в растворе треххлористого титана, оттитровав его раствором железо-аммонийных квасцов с индикатором роданистым калием, и разбавить до содержания I%.

сплав выщелачивают 100 мл серной кислоты 1:4 и доливают раствор водой до 200 мл. Перед колориметрированием небольшую часть раствора восстанавливают амальгамированным цинком следующим образом: 200-250 г гранулированного цинка помещают в стакан, промывают серной кислотой 1:19 и затем водой. Промытые гранулы заливают 2-3%-ным раствором нитрата закиси ртути и перемешивают в течение шести минут. Затем жидкость сливают, гранулы тщательно промывают водой и насыпают в редуктор Джонса [4] или в бюретку слоем 20-25 см. Пропускают 5-6 раз раствор сульфата четырехвалентного титана: титан восстанавливается до трехвалентного состояния, и раствор приобретает темно- фиолетовый цвет. Раствор хранят в склянке из темного стекла или покрытой снаружи черным лаком.

7. Перекись водорода, 1%- ный раствор.

8. Спирт этиловый, 96°.

9. Формалин, 40% - ный раствор

10. Стандартный раствор вольфрама. Раствор А. 1,000 г трехокиси вольфрама х.ч. / полученной умеренным прокалива - нием чистой вольфрамовой кислоты / растворяют при нагревании в небольшом объеме воды, в которой растворено 20 г едкого натра или 30 г едкого кали, и доливают водой до 1 л. 1 мл раствора А содержит 1,0 мг трехокиси вольфрама. Раствор Б. 10 мл раствора А помещают в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки 2%-ным раствором едкого натра или 3%-ным раствором едкого кали. 1 мл раствора Б содержит 0,1 мг трехокиси вольфрама. Раствор В. 10 мл раствора Б помещают в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки 2%-ным раствором едкого натра или 3%-ным раствором едкого кали. 1 мл раствора В содержит 0,01 мг трехокиси вольфрама.

Ход анализа

Навеску 0,25-0,5 г тонкоизмельченной пробы помещают в фарфоровый тигель и прокаливают при 700°С до прекращения запаха сернистого ангидрида / приблизительно 20 мин/. Остывшую прокаленную пробу помещают в железный тигель [х/], вносят в него, в зависимости от величины навески, от 1 до 2 г

х/ Партия железных тиглей должна быть проверена выборочно на содержание вольфрама при помощи глухого опыта. Тигли, полученные в разное время, проверяют каждый отдельно.

едкого натра / или от I,5 до 3 г едкого кали/ и нагревают на краю открытой муфельной печи или на электроплитке до полного обезвоживания и расплавления щелочи. Затем тигель передвигают в горячую зону муфеля / 650-700°С/. Сплав перемешивают вращательным движением тигля. Сплавление продолжается 20-25 минут. Если сплавляют на паяльной горелке, то после прекращения вспучивания продолжают сплавление еще 5 минут, перемешивая содержимое тигля вращательным движением и равномерно распределяя пробу в расплавленной щелочи, чтобы не было комков и корок, приставших ко дну и к стенкам тигля.

Остывший сплав выщелачивают в тигле небольшим количеством горячей воды и раствор вместе с осадком переносят в коническую колбу емкостью I00 мл. Можно также тигель с затвердевшим , но еще не остывшим сплавом поместить в стакан емкостью 300-400 мл, в который налито 20-25 мл горячей воды. После выщелачивания сплава тигель вынимают и обмывают горячей водой. Объем раствора должен составлять 40-60 мл. Прибавляют несколько капель этилового спирта для восстановления манганата и кипятят в течение 5 минут. Если в раствор перешла медь, что заметно по фиолетовому оттенку раствора, прибавляют несколько капель формалина и кипятят для осаждения закиси меди и для удаления избытка формалина.

Щелочной раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу на 50 мл / если сплавляли с I г едкого натра или I,5 г едкого кали / или на I00 мл/ если сплавляли с 2 г едкого натра или 3 г едкого кали /. В обоих случаях раствор получается 2%- ным по едкому натру / 3% - ным по едкому кали/[х/]. Раствор фильтруют через сухой фильтр, обработанный содой [6], в сухой стакан и первые порции фильтрата отбрасывают. При массовой работе растворы обычно не фильтруют , а оставляют на несколько часов, чтобы дать осадку

х/ Если одновременно нужно определить содержание молибдена и вольфрама, то ход анализа несколько меняется: пробу разлагают сплавлением с едкими щелочами, но навеску предварительно не прокаливают. Для восстановления манганатов к раствору после выщелачивания сплава прибавляют несколько капель пергидроля, который также окислит сульфиды и переводит молибден в шестивалентное состояние. Раствор кипятят 5-I0 минут, охлаждают, переносят в мерную колбу и доливают водой до метки. Для определения молибдена и вольфрама отбирают аликвотные части раствора / по опыту работы ЦЛ Министерства Геологии Узбекской ССР /.

осесть, а затем сливают часть прозрачного раствора в сухой стакан.

Отбирают пипеткой 20 мл щелочного раствора и переносят в мерную колбу на 50 мл. При значительном содержании вольфрама берут 5 или 10 мл раствора и доводят его объем до 20 мл 2%-ным раствором едкого натра / или 3%-ным раствором едкого кали/.

Если в руде присутствует более 0,5% хрома, то к полученному раствору прибавляют 2 мл соляной кислоты d 1,19 и 0,5 - 1,0 мл 1%-ного раствора перекиси водорода, избыток которой разрушают добавлением по каплям 4%-ного раствора перманганата калия до устойчивой розовой окраски. Затем уничтожают эту окраску одной-двумя каплями роданистого калия или аммония.

К раствору в мерной колбе прибавляют 2,5 мл 25%- ного раствора роданистого калия или аммония, перемешивают ,приливают из цилиндра 15 мл соляной кислоты d 1,19 / или 13 мл, если ранее восстанавливали шестивалентный хром / и снова перемешивают. Раствор охлаждают в кристаллизаторе с холодной водой, прибавляют 1 мл свежеприготовленного 1%- ного раствора трехвалентного титана и перемешивают. Во избежание длительных интервалов в последовательном прибавлении реактивов одновременно следует обрабатывать не более пяти- шести проб. Если в пробе содержится 2-4% молибдена, то при навеске 0,5 г и аликвотной части раствора 20 мл из 100 мл прибавляют 2 мл 1%-ного раствора треххлористого титана; при содержании 4-6% молибдена прибавляют 3 мл раствора треххлористого титана. При содержании сурьмы более 5-6% также вносят 2 мл раствора треххлористого титана.

Раствор доливают водой до метки и перемешивают. Через 20 мин, но не позже чем через 5 часов / а в присутствии значительных количеств ванадия, хрома или молибдена не позже чем через 2 часа/, измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭК-Н-57 с синим светофильтром № 3 в кювете с толщиной слоя 20 мм или при низком содержании вольфрама с фиолетовым светофильтром № 2 в кювете с толщиной слоя 50 мм по отношению к нулевому раствору.

Нулевой раствор содержит 20 мл раствора едкой щелочи и все те реактивы, что и испытуемый раствор. В нулевой раст-

вор во всех случаях прибавляют только I мл раствора титана.

По ходу анализа ведут глухой опыт на реактивах.

Содержание вольфрама в растворе определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочных графиков. Для построения графиков приготовляют две серии растворов. Первая серия : в мерные колбы на 50 мл помещают 0; 0,5; I,0; 2,0; 3,5; 5,0; 6,5; 8,0; I0,0; I2,0; I4,0 мл стандартного раствора Б,содержащего 0,I мг трехокиси вольфрама в I мл/ 0; 0,05; 0,I; 0,2; 0,35; 0,50; 0,65; 0,80; I,0; I,2; I,4 мг трехокиси вольфрама/. Вторая серия: в мерные колбы на 50 мл помещают 0; I,0; 5,0; I0,0; I5,0; 20,0;25,0 мл стандартного раствора В, содержащего 0,0I мг трехокиси вольфрама в I мл / 0; 0,0I; 0,05; 0,I0; 0,I5; 0,20; 0,25 мг трехокиси вольфрама /. Доводят объем раствора во всех колбах до 20 мл 2% - ным раствором едкого натра / или 3% -ным раствором едкого кали / и прибавляют по 2,5 мл 25% - ного раствора роданистого аммония, по I5 мл соляной кислоты d I,I9 и по I мл I%- ного свежеприготовленного раствора треххлористого титана, перемешивая растворы после прибавления каждого реактива. Доливают водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57 /для первой серии- со светофильтром № 3 в кювете с толщиной слоя 20 мм, для второй серии - со светофильтром № 2 в кювете с толщиной слоя 50 мм/ по отношению к нулевому раствору.

Строят графики, откладывая по оси абсцисс содержание трехокиси вольфрама в мг в 50 мл раствора, а по оси ординат - величину оптической плотности.

Вычисление результатов анализа. Содержание трехокиси вольфрама в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$\% \ WO_3 = \frac{А \cdot Б}{В \cdot Н \cdot I0^3} \cdot I00,$$

где А - количество трехокиси вольфрама, найденное по калибровочному графику, мг;

Б - общий объем испытуемого раствора, мл;

В - объем аликвотной части раствора, взятой для определения , мл;

Н - навеска ,г.

Чтобы внести поправку на молибден, его определяют в аликвотной части испытуемого раствора, связывая вольфрам винной кислотой, с которой он образует бесцветное комплексное соединение, не реагирующее с роданидом / см. инструкцию НСАМ № 13 - Х / Для этого к аликвотной части щелочного раствора прибавляют 25% - ный раствор винной кислоты из расчета 3 г винной кислоты на 1 г трехокиси вольфрама и определяют молибден. Истинное содержание вольфрама в присутствии молибдена вычисляют по формуле /1/. Поправки на содержание ванадия и хрома вносят по формулам /2/ и /3/ после их определения.

Для пересчета трехокиси вольфрама на вольфрам полученный результат умножают на коэффициент 0,793.

Литература

1. Анализ минерального сырья. Госхимиздат ,1956г., стр. 822 .

2. Вознесенский А.Т. Колориметрическое определение вольфрама в присутствии молибдена в рудах. Зав.лаб.9,1,25 / 1940/.

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. Гиллебранд В.Ф.,Лендель Г.Э., Брайт Г.А.,Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.,Госхимиздат. 1957, стр. 708.

5. Лебова Р.Г. Колориметрические методы определения вольфрама в рудах. Методические указания по сокращенным анализам. М.,Госгеолиздат, 1950.

6. Методы химического анализа минерального сырья. Вып.3,ВИМС, М.,Госгеолтехиздат,1957 г.

7. Файнберг С.Ю.,Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. М.Металлургиздат, 1963, стр. 404,410.

8. Финкельштейн Д.Н. Об условиях образования и фотоколориметрирования вольфрамо-роданидного комплекса. Зав. лаб. 22,8,911 / 1956 /

9. Финкельштейн Д.Н.,Борецкая В.А. Методы анализа минерального сырья. Госгеолтехиздат. 1958, стр. 83.

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