

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



Научный совет по аналитическим
методам

Химические методы

Инструкция №123-Х

ОЛОВО

МОСКВА
1973

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 С.С.С.Р

Научный Совет по аналитическим методам при ВНИМС

**Химические методы
Инструкция № 123-Х**

**УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В
ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ ПРОСТОГО
СОСТАВА МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ
ПОЛЯРОГРАФИИ**

**Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВНИМС)**

Москва , 1973

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 123-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рудовых проб - III категория.

/ Протокол № 23 от 12 апреля 1973 г./

Председатель НСАМ

В.Г.Сочеванов

Председатель секции
химических методов НСАМ

К.С.Пахомова

Ученый секретарь

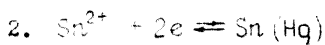
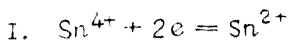
Р.С.Фридман

Инструкция № I23-У рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 23 от 12 апреля 1973 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 октября 1973г.

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ ПРОСТОГО СОСТАВА МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ^{х)}

Сущность метода

Комплексные хлоридные ионы олова IV восстанавливаются на капельном ртутном электроде в 4-6 М растворе соляной кислоты и дают две полярографические волны, отвечающие следующим электрохимическим реакциям¹:



В основу известных полярографических методов положен второй процесс, протекающий обратимо с участием двух электронов. Обратимость процесса позволяет использовать для определения олова полярограф переменного тока. Графическое изображение зависимости величины переменной составляющей электролитического тока от постоянного поляризующего напряжения, приложенного к электродам полярографической ячейки, называется переменноточковой полярограммой.

Переменноточковая полярограмма имеет форму пика. Для обратимых процессов потенциал пика совпадает с потенциалом полуволны классической полярограммы, а высота пика пропор-

х) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1973 г.

циональна концентрации восстанавливающихся ионов.

Если предварительно восстановить ионы олова IV до ионов олова II химическим способом, то на полярограмме останется одна хорошо выраженная волна с потенциалом полуволны $-0,51$ в (НКЭ).

В данном варианте метода в качестве фона К.С.Пахомовой и Л.П.Волковой в 1968 г. рекомендуется раствор, 3 М по соляной кислоте и 1 М по хлористому натрию. Полярограмма олова II на фоне этого раствора представлена на рис. 1.

Чувствительность электрохимической реакции составляет 0,04 мкг олова в 1 мл раствора. Воспроизводимость результатов при этой концентрации олова не превышает 20-25%.

В 4-6 н. растворе соляной кислоты восстанавливаются многие элементы: свинец, таллий, титан IV, хром III, железо III, сурьма III, мышьяк III, висмут, кадмий, индий, молибден VI, вольфрам VI, ванадий V и IV и др.

П.А.Гурин³ предложил метод определения олова (инструкция НСАМ № 93-Х) на переменноточковом полярографе КАП-225. При анализе сложных объектов (с высоким содержанием свинца, вольфрама, молибдена и др.) олово отделяется от мешающих элементов сорбцией⁶ его на анионите ЭДЭ-10П.

Круг объектов, для анализа которых рекомендуется описываемый в настоящей инструкции метод, ограничен, что позволило разработать ускоренный вариант определения олова в природных объектах с применением полярографа переменного тока ШПТ-1 или вектор-полярографа⁵.

В растворе, 3 М по соляной кислоте и 1 М по хлористому натрию, на капельном ртутном электроде восстанавливаются ионы железа III (около $-0,1$ в), висмута ($-0,11$ в), сурьмы III ($-0,2$ в), меди II (около $-0,3$ в), селена ($-0,24$ и $-0,40$ в), ванадия V ($-0,48$ в), свинца ($-0,50$ в), таллия ($-0,51$ в), мышьяка III ($-0,63$ в), вольфрама VI ($-0,64$ в), кадмия ($-0,66$ в), индия III ($-0,69$ в), теллура ($-0,73$).

Таллий и свинец мешают определению олова, так как потенциалы их пиков практически совпадают с потенциалом пика олова. Отделение таллия не предусмотрено в ходе анализа,

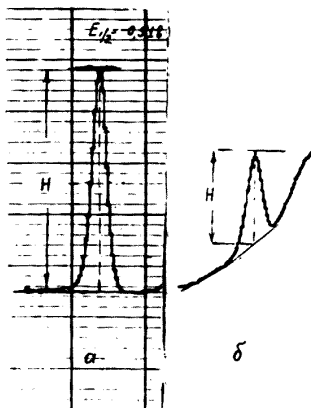


Рис. 1. Переменнотоковая поляграмма олова в растворе,
3 М по соляной кислоте и 1 М по хлористому натрию.

а - концентрация олова 20 мкг в 1 мл;

б - концентрация олова 0,5 мкг в 1 мл.

однако его присутствие в растворе обнаруживается по увеличению полуволновой ширины пика олова: 5 мкг таллия в растворе могут быть приняты за 1 мкг олова. Свинец отделяют, осаждая его в виде двойной соли — сульфатов бария и свинца. Свинец осаждают из раствора с высокой концентрацией хлористого натрия (после сплавления с перекисью натрия), что значительно повышает растворимость двойной соли. Свинец осаждается полностью при содержании его в растворе не более 5 мг.

Кадмий мешает определению олова при соотношении концентраций $Cd : Sn$ более 500:1. Несмотря на то, что потенциал пика кадмия значительно отличается от потенциала пика олова ($-0,66$ в).

Ионы железа III, мышьяка III, ванадия V, вольфрама VI, селена IV, а также кислород могут мешать определению олова.

Железо III восстанавливают до железа II порошком металлического железа². При этом устраняется и влияние кислорода.

При разложении пробы сплавлением с перекисью натрия мышьяк III и сурьма III окисляются до пятивалентного состояния, а при восстановлении металлическим железом восстанавливаются до металла и не мешают определению олова.

До металла восстанавливаются также медь II и селен IV. При этом устраняется влияние ванадия и вольфрама, которые восстанавливаются до более низких степеней окисления.

Для перевода олова в раствор пробу сплавляют в корундовых или цирконовых тиглях с перекисью натрия или со смесью перекиси натрия и едкого натра.

При определении низких содержаний олова в природных объектах с большим содержанием кремниевой кислоты рекомендуется предварительно обработать пробу в платиновых чашках фтористоводородной и серной кислотами, а затем сплавить с бурой.

Ускоренный полярографический метод рекомендуется для определения олова при содержании его от 0,0005 до 2-3% из навесок 0,1-1,0 г в природных объектах — силикатных породах, песках, железных рудах. Метод не применим для опре-

деления олова в материалах, содержащих более 0,5% свинца.

Расхождения между повторными определениями олова укладываются в допустимые расхождения инструкции по внутрилабораторному контролю⁴ (см.табл. I).

Таблица I

Допустимые расхождения⁴

Содержание олова, %	Допустимые расхождения, отн. %	
2	- 4,99	12
1	- 1,99	16
0,5	- 0,99	21
0,2	- 0,499	27
0,1	- 0,199	35
0,05	- 0,099	45
0,02	- 0,049	55
0,01	- 0,019	67
0,005	- 0,0099	83
0,002	- 0,0049	83
0,001	- 0,0019	83
0,0005	- 0,00099	83

Реактивы и материалы

1. Кислота серная, разбавленная 1:1.
2. Кислота соляная d^x) 1,19 ос.ч. или х.ч. и перегнанная (6 н).
3. Кислота фтористоводородная, 40%-ная, ос.ч. или х.ч.
4. Едкий натр.
5. Барий хлористый, 20%-ный раствор.

х) d - относительная плотность.

6. Бурa (моногидрат). Кристаллическую бурa ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) х.ч. насыпают очень тонким слоем в платиновую чашку, помещают в холодный муфель и постепенно повышают температуру. Соль сначала растворяется в кристаллизационной воде, а затем, теряя воду, превращается во вспученную пористую массу. Остывшую массу растирают и помещают в плотно закрывающиеся банки.

7. Натрий хлористый ос.ч. или перекристаллизованный.

8. Перекись натрия.

9. Железо металлическое в виде порошка, восстановленное водородом и не содержащее свинца. Содержание свинца в порошке проверяют следующим образом: навеску 0,5 г порошка растворяют в 10-15 мл соляной кислоты d_4^{19} при нагревании, упаривают до влажных солей, приливают еще 5 мл соляной кислоты, 10-15 мл воды, слегка подогревают, переносят в мерную колбу на 50 мл и доливают водой до метки. Перемешивают, добавляют 100-150 мг аскорбиновой кислоты и полярографируют в интервале напряжений -0,3-0,7 в. При содержании свинца более 0,01% железо не пригодно к употреблению.

10. Стандартные растворы олова. Раствор А. Навеску металлического олова ос.ч. 0,1 г растворяют в 5-7 мл серной кислоты 1:1 и упаривают до появления паров серной кислоты. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 200 мл, добавляют 100 мл перегнанной соляной кислоты и доливают водой до метки. 1 мл раствора А содержит 500 мкг олова. Раствор Б. 20 мл раствора А помещают в мерную колбу на 200 мл, приливают 80 мл перегнанной соляной кислоты и доливают до метки водой. 1 мл раствора Б содержит 50 мкг олова.

Аппаратура

1. Полярограф переменного тока ППТ-1 или другой марки.

Ход анализа^{x)}Разложение пробы и подготовка раствора
к полярографированию

а) Материалы, содержащие не более 30% SiO_2 . Навеску пробы 0,1-1,0 г смешивают в корундовом или циркононом тигле с 3-6 г перекиси натрия или с 3-6 г смеси перекиси натрия и едкого натра 1:1 и сплавляют в предварительно нагретом муфеле в течение 10-15 мин. до получения однородной массы^{xx)}. Тигель с остывшим сплавом помещают в стакан емкостью 100 мл, наливают в тигель 10-15 мл горячей воды, прикрывают стакан часовым стеклом и оставляют на 15-20 мин. Тигель вынимают из стакана щипцами и обмывают соляной кислотой d 1,19 (из капельницы). Образовавшиеся гидроокиси осторожно растворяют, прибавляя небольшими порциями соляную кислоту (без избытка). Общий объем раствора после выщелачивания и растворения гидроокисей не должен превышать 30-35 мл. Раствор переносят в мерную колбу на 50 мл.

б) Материалы, содержащие более 30% SiO_2 . Навеску пробы 0,1-1,0 г обрабатывают в платиновой чашке смесью фтористоводородной и серной кислот. Фтористоводородной кислотой обрабатывают дважды для полного удаления кремнекислоты. Следы фтор-иона удаляют, выпаривая раствор с серной кислотой. Затем раствор выпаривают досуха и удаляют остатки серной кислоты, прокаливая чашку на горелке. К осадку в чашке прибавляют 2 г буры и сплавляют на горелке или в муфеле до получения прозрачного однородного сплава. Приливают 10 мл серной кислоты 1:1, накрывают чашку стеклом,

x) Параллельно партии проб ведут два-три холостых опыта по ходу анализа.

xx) Сульфидные материалы или материалы, содержащие органические вещества, предварительно обжигают при 450-500°C.

помещают на плитку, нагревают до выделения паров серной кислоты и выдерживают при этой температуре (не допуская улетучивания H_2SO_4) 30–40 мин. Охлаждают, сливают густую сиропообразную массу (или кристаллы) в стакан, в который предварительно наливают 50 мл воды. В стакане вторично обрабатывают остаток серной кислотой 1:1 (10 мл). Этого, как правило, достаточно для полного растворения сплава. Избыток серной кислоты удаляют выпариванием, прибавляют 10–15 мл воды, нагревают под стеклом на плитке и переносят в мерную колбу на 50 мл, в которую предварительно наливают 5 мл перегнанной соляной кислоты.

В растворе, полученном тем или иным способом, осаждают свинец. К раствору в колбе приливают 2 мл серной кислоты 1:1 и по каплям 2 мл 20%-ного раствора хлористого бария при постоянном перемешивании. Доливают водой до метки, перемешивают и оставляют для отстаивания и созревания осадка на полтора–два часа.

Полярнографирование раствора

Часть отстоявшегося раствора отфильтровывают через двойной фильтр с белой лентой. Аликвотную часть раствора 25 мл помещают в мерную колбу на 50 мл, приливают 20 мл перегнанной соляной кислоты, добавляют 0,5 г хлористого натрия, перемешивают и доливают водой до метки. Прибавляют 100–200 мг порошка металлического железа и оставляют на 20–30 мин. Раствор фильтруют через тампон из ваты, переливают в электролизер и снимают полярнограмму в интервале напряжений $-0,35-0,86$ в.

В качестве электрода сравнения применяют обязательно выносной анод: донная ртуть непригодна.

Измерение высоты пиков

На рис. 1 показана полярнограмма олова в растворе, 3 М по соляной кислоте и 1 М по хлористому натрию. При концентрации олова 20 мкг в 1 мл пик имеет симметричную форму

(кривая а). Высотой пика в этом случае является перпендикуляр, опущенный из вершины пика на касательную к его ветвям (при симметричной форме пика эта касательная представляет собой горизонтальную линию). При меньших содержаниях олова симметрия нарушается (кривая б), и в этом случае высотой пика считают отрезок вертикальной линии от вершины пика до пересечения ее с касательной к ветвям пика (касательная представляет собой наклонную линию).

Вычисление результатов анализа

Высоту пика олова сравнивают с высотами пиков эталонных растворов. Эталонные растворы готовят следующим образом: в две-три мерные колбы на 50 мл вводят различные количества стандартного раствора олова с таким расчетом, чтобы высоты пиков эталонных растворов были близки к высоте пика анализируемого раствора. Приливают 25 мл перегнанной соляной кислоты, добавляют 3 г хлористого натрия и доливают водой до метки. Прибавляют 100-200 мг порошка металлического железа и оставляют на 15-20 минут. Раствор отфильтровывают через тампон из ваты и полярографируют в интервале напряжений -0,35-0,3 в (НХЭ). Эталонные растворы полярографируют в тех же условиях, в каких полярографировались анализируемые растворы (те же параметры полярографа).

Содержание олова рассчитывают по формуле:

$$\% \text{ Sn} = \frac{n_2 \cdot A}{n_1 \cdot H} \cdot 10^{-4},$$

- где А - содержание олова в эталонном растворе, мкг;
 n_1 - высота пика олова в эталонном растворе, мм;
 n_2 - высота пика олова в анализируемом растворе за вычетом высоты пика в растворе холостого опыта, мм;
 Н - навеска пробы, пересчитанная на объем аликвотной части раствора, г.

Если содержание олова должно быть пересчитано на абсолютно сухое вещество, то полученный результат (%) умножают на величину $\frac{100}{100-a}$, где а - содержание гигроскопической воды (%), определенное высушиванием отдельной навески при 105-110°C.

Литература

1. Алимарин И.П., Иванов-Эмин Б.Н., Певзнер С.М. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, т.П. Изд. АН СССР, 1943, стр.471.

2. Анализ минерального сырья. Госхимиздат, Ленинград, 1956, стр.556.

3. Гурин П.А. Вопросы геологии и изучение вещественного состава руд. Научные труды Иргиредмета, вып.14, 1966.

4. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Москва, ВИМС, 1973.

5. Пахомова К.С., Волкова Л.П. Материалы четвертого Всесоюзного совещания по полихрографии. Алма-Ата, 1969, стр.216.

6. Сочеванов В.Г., Шмакова Н.В., Мартынова Л.Т., Волкова Т.А. Перспективы применения ионного обмена к полихрографическому анализу минерального сырья. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюллетень № 4, 192, 1959.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 - X } № 53 - X }	№ 103 - X
№ 92 - X	№ 113 - X
№ 90 - X	№ 115 - X
№ 9 - ЯФ	№ 116 - ЯФ

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достижимой 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
IV.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
V.	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
VI.	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
VII.	Подуколичественный 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 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	