

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



Научный совет по аналитическим
методам

Химические методы
Инструкция № 195-Х

БАРИЙ

Москва
1982

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных сожжений разрешается только фотографическим или электротрафическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Химические методы
Инструкция № 195-Х

Согласовано
Зам. начальника
Технического управления
Мин geo СССР
И.И.Малков

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ В БАРИТОВЫХ РУДАХ
И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1982

В соответствии с приказом Мингэо СССР № 496 от 29.Х.76
инструкция № 195-Х рассмотрена и рекомендована Научным сове-
том по аналитическим методам для анализа рядовых проб - III
категория.

(Протокол № 36 от 14.1.81 г.)

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции
химических методов

Л.Н.Любимова

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 195-Х рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.Х.81 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 36 от 14.1.81) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 марта 1982 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ В БАРИТОВЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ^{*)}

Сущность метода

В методике, предложенной Л.Д.Долаберидзе, К.А.Жгенти, Д.К.Камкадзе и А.Г.Джалиашвили², барий определяют весовым методом в виде сульфата после отделения от мешающих элементов.

Вместе с сульфатом бария осаждается сульфат сопутствующего ему стронция. При повышенном относительном содержании стронция (от 2 до 15% отн.) в результаты определения бария вносят соответствующую поправку.

Для отделения кислоторасторимых соединений кальция, свинца, железа и других элементов навеску обрабатывают соляной и азотной кислотами. Для связывания свинца добавляют хлористый натрий⁶. При разложении проб, содержащих флюорит, добавляют борную кислоту³.

Нерастворимый остаток после обработки соляной и азотной кислотами разлагают фтористоводородной и серной кислотами. Далее, в зависимости от объекта анализа, остаток сплавляют с пиросульфатом калия (первый вариант) или с углекислым натрием (второй вариант). В последнем случае осадок карбонатов отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте и осаждают барий в виде сульфата.

Осадок сульфата бария, полученный любым вариантом, очищают от примесей мешающих элементов, растворяя его в концен-

^{*)} Внесено в НСАМ химико-аналитической лабораторией КИМСа

трированной серной кислоте и вливая полученный раствор в холодную воду¹.

Первый вариант анализа менее трудоемок и менее длителен. Кроме того, при сплавлении баритовой руды с пиросульфатом калия платиновая посуда не деформируется, как это происходит при сплавлении с содой, и служит значительно дольше⁷.

Некоторые минералы не разлагаются полностью при обработке навески кислотами и сплавлением с пиросульфатом калия. К таким минералам относятся кассiterит, циркон, топаз, ставролит, турмалин. Не разлагаются полностью и некоторые блеклые руды³. Присутствие неразложившихся минералов легко заметить по мутноте, оставшейся после растворения осадка сульфата бария в концентрированной серной кислоте. Мутнота легко заметна даже если содержание неразложившихся минералов не превышает 0,1% а.б.с. Хотя эти минералы редко встречаются в баритовых рудах, возможность применения первого варианта хода анализа следует уточнять для руд каждого нового месторождения, лучше всего на пробах с низким содержанием бария или на хвостах обогащения. При определении бария в рудах, содержащих значимые количества минералов, не разлагающихся сплавлением с пиросульфатом калия, следует применять второй вариант хода анализа.

По воспроизводимости и правильности результатов оба варианта равнозначны.

Стронций количественно сопутствует барию в ходе анализа, и 1,0% окиси стронция эквивалентен 1,2% окиси бария. В большинстве случаев содержание окиси стронция в баритовых рудах не превышает 1-3% от содержания бария, и поправкой на стронций можно пренебречь, так как вызываемая этим систематическая ошибка незначима на фоне случайной ошибки, допустимой при анализах III категории. При повышенном содержании стронция (но не более 15% от содержания бария) его определяют и вводят поправку; если же содержание окиси стронция превышает 15% от содержания окиси бария, методику применять не рекомендуется, так как ошибка, допущенная при определении стронция, может существенно повлиять на правильность результатов определения бария по разности. В ходе ана-

тиза стронций не теряется, и его можно определить как в осадке сульфатов, так и в отдельной навеске, например, пламенно-фотометрическим методом.

Первый вариант хода анализа рекомендуется для определения 0,5-65,0% окиси бария в баритовых и барито-полиметаллических рудах, а также продуктах обогащения этих руд, содержащих незначительные количества минералов, не разлагающихся фтористоводородной кислотой и сплавлением с пиросульфатом калия.

Второй вариант хода анализа рекомендуется для определения 0,5-65,0% окиси бария в баритовых рудах сложного состава.

Навеску пробы рассчитывают таким образом, чтобы содержание окиси бария в ней не превышало 300-330 мг; при анализе хвостов обогащения навеска должна содержать не менее 10 мг окиси бария.

В табл. I приведены допустимые расхождения между основными и повторными определениями бария⁵ ($\Delta_{\text{доп}}$), расхождения, полученные авторами инструкции ($\Delta_{\text{эксп}}$), и запас точности ($Z = \frac{\Delta_{\text{доп}}}{\Delta_{\text{эксп}}}$).

$\Delta_{\text{эксп}}$

Таблица I

Допустимые расхождения⁵ ($\Delta_{\text{доп}}$), фактические расхождения ($\Delta_{\text{эксп}}$) и запас точности (Z)

Содержание BaO, %	$\Delta_{\text{доп}}, \text{отн. \%}$	$\Delta_{\text{эксп}}, \text{отн. \%}$	Z
60	- 69,99	-	1,5
50	- 59,99	-	1,7
40	- 49,99	8	1,9
30	- 39,99	11	2,2
20	- 29,99	15	2,8
10	- 19,99	20	4,2
5	- 9,99	25	6,1
2	- 4,99	30	10,5
1	- 1,99	36	15,5
0,5	- 0,99	44	23

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная $d^{*}) = 1,40$
2. Кислота борная
3. Кислота серная $d = 1,84$ и разбавленная 1:1
4. Кислота соляная $d = 1,19$ и разбавленная 1:2 и 1:3
5. Кислота фтористоводородная 40%-ная
6. Калий пиросернокислый (пиросульфат калия)
7. Натрий углекислый безводный и 1%-ный раствор
8. Натрий хлористый

Ход анализа

Навеску истертой до-200 меш пробы 0,5000-2,000 г помещают в стакан емкостью 200 мл, смачивают водой и приливают 15 мл соляной кислоты $d 1,19$. Если в пробе содержится флюорит, добавляют 0,5 г борной кислоты ^{вес}). Кипятят 10-15 мин, приливают 5 мл азотной кислоты $d 1,14$, 5-8 капель серной кислоты 1:1 и продолжают нагревать раствор до тех пор, пока нерастворимый остаток станет белым или светлосерым. Раствор упаривают до 1-2 мл, приливают 5 мл соляной кислоты $d 1,19$ и снова упаривают до 1-2 мл.

К остатку прибавляют 2 г хлористого натрия, 10 мл соляной кислоты 1:2, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на водяной бане в течение 5-10 мин. Приливают около 50 мл горячей воды, кипятят несколько минут и отфильтровывают нерастворившийся остаток через плотный фильтр (с синей лентой) с фильтробумажной массой. Первые порции фильтрата пропускают через фильтр повторно. Осадок на фильтре промывают теплой водой, содержащей 3-4 капли серной кислоты 1:1 в 100 мл.

^{*)} d - относительная плотность.

^{вес}) 0,5 г борной кислоты достаточно для разложения до 0,6 г фтористого кальция.

І варіант ходу аналіза
 (баритові, баріто-поліметаллическі руди,
 продукти обогащення)

Фільтр з нерастворившимся остатком переносять в платинову чашку, озоляють і сжигають. К остатку приливають 8-10 капель серної кислоти 1:1 і 10-15 мл фтористоводородної кислоти. Чашку осторожній нагрівають на електроплитці, періодично перемішуючи місткість вращатальним рухом, до видалення густих парів серної кислоти. В остившій чашці приливають близько 5 мл фтористоводородної кислоти і знову нагрівають до повного видалення парів серної кислоти. К остатку додають 4-5 г піросульфата калію, чашку поміщають в слабо нагрету муфельну піч і поступово підвищують температуру, поки дно муфеля не накалиться до темно-чорного кольору. Сплавлення продовжують, перемішуючи місткість вращатальним рухом, до отримання прозорого та гладкого сплава над осадком сульфата барію. Остивши сплав вищелачують в стакані ємністю 200 мл горячою водою, місткість якої в 100 мл містить 2-3 каплі серної кислоти 1:1. Отриманий розчин розбавляють до 100 мл, кипятят декілька хвилин і залишають до наступного дні.

Осадок сульфата барію отримують через плотний фільтр з фільтробумажної масою (перші порції фільтрату пропускають через фільтр повторно) і промивають 5-6 раз теплою водою, слегка підкисленою серної кислотою 1:1 (2-3 каплі на 100 мл). Фільтр з осадком переносять в платиновий тигель, сушат, озоляють при температурі не вище 550°C і прокаливають при 700-800°C.

ІІ варіант ходу аналіза
 (баритові руди складного складу)

Фільтр з нерастворившимся остатком поміщають в платиновий тигель, сушат і озоляють при можливо низькій температурі. К остатку приливають 8-10 капель серної кислоти 1:1 і 10-15 мл фтористоводородної кислоти. Випарюють до повного видалення парів серної кислоти, приливають 5 мл фтористоводородної кислоти і випарюють досуха. Сухий остаток сплавляють з 6-8 г углекислого натрію. Сплав вищелачують в стакані ємністю

300 мл горячей водой (100 мл). Полученный раствор нагревают до полного разложения сплава, фильтруют через плотный фильтр и промывают осадок горячим 1%-ным раствором углекислого натрия до отрицательной реакции на сульфат-ион. Осадок смывают с фильтра водой в тот же стакан, фильтр промывают теплой соляной кислотой 1:3 (12-15 мл), а затем теплой водой, собирая промывные воды в стакан с осадком, и кипятят несколько минут. Если в растворе останутся нерастворившиеся частицы или муть, раствор фильтруют через тот же фильтр и промывают фильтр водой, слегка подкисленной соляной кислотой. Фильтрат разбавляют водой до 200 мл и нагревают до кипения. Медленно, при перемешивании приливают 10 мл серной кислоты 1:3 и оставляют стакан на 2-3 часа на теплой плитке.

На следующий день осадок сульфата бария отфильтровывают через плотный фильтр с фильтробумажной массой (первые порции фильтрата пропускают через фильтр повторно) и промывают 5-6 раз теплой водой, слегка подкисленной серной кислотой 1:1 (2-3 капли на 100 мл).

Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, сушат, озолят при температуре не выше 550⁰С и прокаливают при 700-800⁰С.

Полученный по I или II варианту осадок сульфата бария очищают от примесей переосаждением. В остывший тигель вносят 5-8 мл серной кислоты с 1,84 и нагревают до полного растворения осадка. Остывший раствор выливают в стакан емкостью 200 мл, в который предварительно наливают 50-70 мл холодной воды. Тигель тщательно обмывают водой, сливая ее в тот же стакан, и протирают внутри кусочком фильтровальной бумаги, который присоединяют к фильтру с осадком при последующем озолении. Раствор разбавляют до 100-150 мл, кипятят несколько минут (или выдерживают 2 часа на теплой плитке) и оставляют до следующего дня. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр с фильтробумажной массой и промывают 5-6 раз слегка подкисленной теплой водой (2-3 капли серной кислоты 1:1 на 100 мл). Фильтр с осадком озолят при температуре не выше 550⁰С и свободном доступе воздуха, а затем прокаливают при 800⁰С до постоянного веса, охлаждают и взвешивают.⁴

Вычисление результатов определения

Содержание окиси бария в пробе (С, %) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot 1,772 \cdot B \cdot H}{100} \cdot \frac{0,657 \cdot 100}{H} \%,$$

где: А - вес осадка сульфатов бария и стронция, г;

В - содержание окиси стронция, % абр.;

Н - навеска, г;

1,772 - фактор пересчета окиси стронция на сульфат стронция;

0,657 - фактор пересчета сульфата бария на окись бария.

Если присутствием стронция можно пренебречь, содержание окиси бария рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{A \cdot 0,657 \cdot 100}{H} \%,$$

Литература

1. Гровс А. Анализ силикатов М., изд. иностр. лит-ры, 1953, стр. 101.

2. Долаберидзе Л.Д., Камкамидзе Д.К., Жгенти К.А., Тауглих П.А. Ускоренные методы определения бария в рудах и продуктах обогащения. Труды Кавказского института минерального сырья (КИМС), В.У. (7) серия технологическая. Тбилиси, 1963, стр. 57-79.

3. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов М., Мир, 1968.

4. Лайтинен Г.А. Химический анализ, М., Химия, 1966, стр. 218.

5. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, М., ВИМС, 1975.

6. Файнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов М., Металлургиздат, 1963, стр. 650.

7. Хухия В.Л. Изучение применимости ускоренного метода анализа барита к различным рудам. В сб. "Химические и физико-химические методы анализа минерального сырья". Госгеолтехиздат, М., 1955, стр. 69.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х	№ I03-Х
№ 53-Х	
№ 92-Х	№ II3-Х
№ 90-Х	№ II5-Х
№ 9-ЯФ	№ II6-ЯФ
№ I3-Х	№ II9-Х
№ I07-С	№ I4I-С
№ 8-С	№ I50-С
№ 95-ЯФ	№ I58-ЯФ
№ 69-Х	№ I63-Х
№ 78-Х	№ I74-Х
№ I02-С	№ I77-С

Инструкция № 195-Х

Заказ № 31. Л-85746. Подписано к печати 11/Ш-82г.
Объем 0,5 уч.-изд.п. Тираж 1000

Ротапринт ОЭП ВИМСа

БИБЛИО
Научным советом по
аналитическим методам
1. III. 1974 г.

"УГЛЕГАЗ"
Бюро по управлению научно-
исследовательских организаций
Мингэо СССР, член коллегии
25 декабря 1974 г. Н.П.ЛАЗЕРОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрьлабораторного контроля ¹⁾ (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержаниях каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,5 \pm 1,5\%$ Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержаниях каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 1,5\%$ Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	I
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
IV	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
V	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
VI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
VII	Полуколичественный анализ	Воспроизводимость определяемых 4-10 параметров (интервалов) на один норматив содержаний с доверительной вероятностью 68%	
VIII	Качественный анализ	Точность определения не контролируется	

¹⁾ См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВНИС, 1975г.