

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



Научный совет по аналитическим  
методам

Химические методы

Инструкция № 121-Х

СВИНЕЦ

МОСКВА  
1973

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлением 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

Химические методы  
Инструкция № 121-Х

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ  
И РУДАХ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ОЛОВА, МЕТОДОМ  
ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ**

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья  
(ВИИМС)

Москва , 1973

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 121-Х рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для особо точного анализа - I категории.

(Протокол № 23 от 12 апреля 1978 г.)

Председатель НСАМ

В.Г.Сочеванов

Председатель секции  
химических методов НСАМ

К.С.Пахомова

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 121-Х 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 сентября 1973 г.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ОЛОВА, МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ<sup>х)</sup>

### Сущность метода

Комплексные хлоридные ионы свинца II восстанавливаются на капельном ртутном электроде в 1 М растворе соляной кислоты и дают одну полярографическую волну, соответствующую следующему электрохимическому процессу:  $Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb (Hg)$ .

Процесс восстановления свинца обратим, что позволяет использовать для его определения полярограф переменного тока. Графическое изображение зависимости величины переменной составляющей электролитического тока от постоянного поляризующего напряжения, приложенного к электродам полярографической ячейки, называется переменнотоковой полярограммой.

Переменнотоковая полярограмма имеет форму пика. Для обратимых процессов потенциал пика совпадает с потенциалом полуволны классической полярограммы, а высота пика пропорциональна концентрации восстанавлившихся ионов.

На фоне 1 М раствора соляной кислоты пик свинца хорошо выражен<sup>3</sup>: потенциал пика равен -0,46 в /НКЭ/.

Чувствительность электрохимической реакции составляет 0,04 мкг свинца в 1 мл раствора.

Полярограмма свинца в 1 М растворе соляной кислоты представлена на рис. I.

В 1 М растворе соляной кислоты на ртутном капельном электроде кроме свинца восстанавливаются ионы олова II и IV, таллия I, титана IV, хрома III, сурьмы III, мышьяка III, висмута, кадмия, ин-

<sup>х)</sup> Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1973 г.

дия, меди, урана VI, молибдена VI, ванадия V и IV, железа III.

Олово и таллий мешают определению свинца, так как потенциалы пиков этих элементов совпадают с потенциалом пика свинца. Отделение олова от свинца не предусмотрено в ходе анализа, поэтому метод применим для анализа материалов, не содержащих олова. Таллий в условиях определения свинца восстанавливается с участием одного электрона, и чувствительность реакции его восстановления в два раза ниже, чем реакции восстановления свинца. При концентрации таллия приблизительно в десять раз меньшей, чем концентрация свинца, результаты определения не исказаются.

Титан, хром, сурьма, висмут не мешают определению свинца на фоне I M соляной кислоты, так как потенциалы пиков этих элементов и свинца различны.

Кадмий, индий и медь не мешают определению свинца при соотношении концентраций  $Pb: Cd = 1:2000$ ;  $Pb: Sn = 1:2000$ ;  $Pb: Cu = 1:200$ .

Уран VI и молибден VI не мешают определению свинца. Они восстанавливаются необратимо в две стадии: уран с потенциалами пиков -0,18 в и -1,0 в, молибден с потенциалами пиков -0,15 в и -0,76 в (НКЭ).

Ванадий V в I M растворе соляной кислоты восстанавливается необратимо в две стадии: один плохо выраженный пик лежит около нуля приложенного напряжения и отвечает восстановлению ионов  $VO_4^{2-}$ , образующихся при окислении ртути ионами ванадия V, второй пик ванадия IV лежит при -0,5 в и совпадает с потенциалом восстановления свинца. Электрохимическая реакция второй стадии восстановления ванадия мало чувствительна, и наличие в растворе 10 мг ванадия не влияет на определение свинца. При одновременном присутствии в растворе урана VI и ванадия V в результате реакции диспропорционирования резко увеличивается высота второго пика ванадия<sup>4</sup>. Для устранения влияния ванадия в раствор фоне вводят аскорбиновую кислоту в количестве 2 г на 50 мл раствора. При этом устраняется также влияние железа III и кислорода. При анализе материалов, не содержащих ванадия, количество аскорбиновой кислоты уменьшают до 0,2-0,25 г.

Мышьяк III восстанавливается при потенциалах  $-0,46$  в и  $-0,7$  в ( НКЭ ) и мешает определению свинца. Мышьяк II не восстанавливается в I М растворе соляной кислоты и не мешает определению. Поэтому мышьяк III в ходе анализа окисляют до пятивалентного состояния.

Определению свинца мешают ионы фтора, так как они образуют труднорастворимый фторид свинца, не участвующий в электрохимическом процессе, а поэтому результаты определения свинца снижаются.

Для переведения свинца в раствор анализируемый материал разлагают одним из следующих способов: сплавлением с бифторидом аммония или бурой с последующей обработкой сплава хлорной и соляной кислотами, обработкой смесью фтористоводородной, хлорной и соляной кислот, а также смесью азотной и соляной кислот.

Метод позволяет определять свинец в природных объектах разнообразного состава при содержании его от  $5 \cdot 10^{-4}\%$  до 2-3% из навесок I-0,05 г с относительной погрешностью 10-25%.

Метод неприменим для анализа объектов, содержащих олово: содержание таллия при определении свинца в интервале его концентраций от  $10^{-3}$  до  $10^{-4}\%$  в этих условиях должно быть в 10-15 раз меньше содержания свинца.

Расхождения между повторными определениями укладываются в допустимые расхождения инструкции по внутрилабораторному контролю<sup>2</sup> ( см.табл. I ).

#### Реактивы и материалы<sup>x)</sup>

1. Азотная кислота с I,40<sup>XX)</sup> ос.ч., перегнанная.
2. Соляная кислота с I,I9 ос.ч.
3. Фтористоводородная кислота ос.ч., 40%-ный раствор.
4. Хлорная кислота ос.ч. или х.ч., 57%-ный раствор.
5. Аскорбиновая кислота.
6. Бифторид аммония х.ч.
7. Бура ( обезвоженная ) х.ч.

<sup>x)</sup> Все реактивы должны быть проверены на отсутствие свинца.

<sup>XX)</sup> с - относительная плотность.

Таблица 1  
Допустимые расхождения<sup>2</sup>

Содержание свинца, %	Допустимые расхождения, отн. %
2	13
I	19
0,5	25
0,2	32
0,1	40
0,05	49
0,02	59
0,01	70
0,005	83
0,002	83
0,001	83
0,0005	83

8. Хлорное железо, 1%-ный раствор.

9. Спирт метиловый.

10. Стандартные растворы свинца. Раствор А. Навеску 1,0 г металлического свинца ос.ч. в виде тонкой стружки помещают в стакан емкостью 250 мл, растворяют при нагревании в 15–20 мл перегнанной азотной кислоты и переносят в мерную колбу на 1 л. Прибавляют 10 мл азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора А содержит 1 мг свинца.

Раствор Б. 10 мл раствора А переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 1 мл азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора Б содержит 0,1 мг свинца. Раствор В. 25 мл раствора Б переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 2–3 капли азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора В содержит 25 мкг свинца.

#### Аппаратура

I. Полярограф переменного тока (ШПТ-1 или вектор-полярограф).

Ход анализа<sup>х)</sup>

## Разложение пробы

Разложение смесью кислот применяется при анализе проб с большим содержанием кремнекислоты. Навеску 0,1-1,0 г (в зависимости от предполагаемого содержания свинца) помещают в небольшую платиновую чашку. Приливают 15-20 мл фтористо-водородной кислоты и 7-10 мл хлорной кислоты и нагревают на плитке до выделения паров хлорной кислоты. Чашку снимают с плитки, охлаждают, затем стенки чашки тщательно обмывают водой и снова нагревают до паров хлорной кислоты. Эту операцию повторяют трижды (до полного удаления ионов фтора), затем полностью удаляют хлорную кислоту. Охлаждают, приливают 10-15 мл соляной кислоты и нагревают на плитке до влажных солей. Обработку соляной кислотой повторяют дважды. Затем приливают 4-5 мл соляной кислоты, 5-10 мл воды и слегка нагревают до растворения солей.

Разложение сплавлением с бифторидом аммония или с бурой применяется, при анализе проб, содержащих цирконий, торий, ниобий, тантал, редкоземельные элементы и др.

а) При сплавлении с бифторидом аммония навеску 0,1-0,25 г помещают в платиновую чашку, добавляют 10-15-кратное по отношению к весу пробы количество бифторида аммония и нагревают на газовой горелке. Сплавлять следует при невысокой температуре и в течение короткого времени. Чашку охлаждают, приливают 5 мл хлорной кислоты и нагревают на плитке до появления паров хлорной кислоты. Чашку снимают с плитки, охлаждают, стенки чашки тщательно обмывают водой и снова нагревают до паров хлорной кислоты. Это повторяют трижды, затем хлорную кислоту удаляют полностью. Охлаждают, приливают 5-10 мл соляной кислоты и нагревают на плитке до влажных солей. Обработку соляной кислотой повторяют дважды. Затем прибавляют 4-5 мл соляной кислоты, 5-10 мл воды и слегка нагревают до растворения солей.

х) При анализе материалов, содержащих органические вещества, навеску пробы предварительно обжигают в муфеле при 400-450°С. Одновременно по ходу анализа ведут два-три холостых опыта со всеми реагентами.

б) При сплавлении с бурой<sup>I</sup> 6-8-кратное по отношению к навеске количество обезвоженной буры помещают в небольшую платиновую чашку, всыпают навеску анализируемой пробы и нагревают в пламени паяльной горелки (1000°С) в течение 30 мин. Сплавление заканчивают, когда сплав станет прозрачным и в нем не останется неразложившихся частиц пробы. В остыший сплав для отгонки основной массы бора добавляют 5 мл соляной кислоты и 5 мл метилового спирта, прикрывают чашку неплотно часовым стеклом и нагревают на водяной бане. Раствор выпаривают досуха, приливают еще 5 мл соляной кислоты и 5 мл метилового спирта и снова выпаривают досуха. Упаривание с соляной кислотой и спиртом повторяют три-четыре раза. После отгонки бора часовое стекло снимают, смывают его и стенки чашки водой, приливают 10-15 мл соляной кислоты и упаривают содержимое чашки до влажных солей. Затем приливают 4-5 мл соляной кислоты, 5-10 мл воды и слегка нагревают до растворения солей.

#### Полярографирование раствора

Раствор, полученный после разложения анализируемого материала одним из описанных способов, переносят в мерную колбу на 50 мл, добавляют 0,2-0,25 г аскорбиновой кислоты<sup>x</sup>), доливают до метки водой и перемешивают. Часть раствора сливают в алектролизер и полярографируют в интервале 0,25-0,75в (НКЭ). Одновременно полярографируют растворы двух-трех ходовых опытов.

#### Измерение высоты пиков

На рис. I показаны полярограммы свинца в 1 М растворе соляной кислоты. При концентрации свинца 20 мкг в 1 мл пик имеет симметричную форму (кривая а). Высотой пика является перпендикуляр, опущенный из вершины пика на касательную к его ветвям (при симметричном пике эта касательная

<sup>x</sup>) При анализе материалов, содержащих одновременно уран и ванадий, количество аскорбиновой кислоты увеличивают до 2 г. Столько же аскорбиновой кислоты вводят в стандартный раствор свинца.

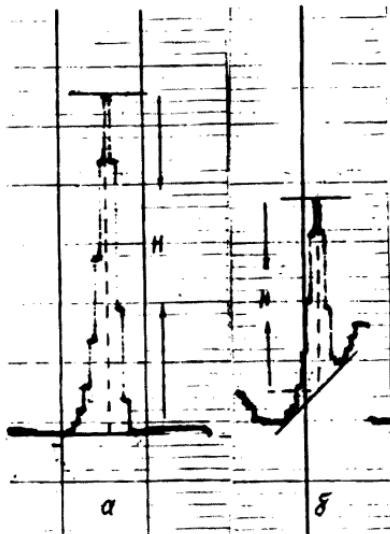


Рис. I. Переменнотоковая полярограмма свинца в 1 М растворе соляной кислоты  
 а - концентрация свинца 20 мкг в 1 мл;  
 б - концентрация свинца 0,5 мкг в 1 мл.

представляет собой горизонтальную линию). При низких концентрациях свинца симметрия нарушается, и в этом случае высотой пика считают отрезок вертикальной линии от вершины пика до пересечения ее с касательной к ветвям пика (наклонная линия, см.кривая б).

#### Вычисление результатов анализа

Содержание свинца в пробе рассчитывают методом сравнения с эталонными растворами. Высоту пика свинца сравнивают с высотой пика эталонных растворов. Эталонные растворы готовят следующим образом: в две мерные колбы на 50 мл вводят стандартный раствор свинца с таким расчетом, чтобы высота пика была близкой к высоте пика анализируемого раствора. В обе колбы добавляют по 5 мл соляной кислоты, 1 мл 1%-ного раствора хлорного железа, 0,2-0,25 г аскорбиновой

кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Эталонные растворы полярографируют в тех же условиях, в которых полярографировались анализируемые растворы ( такие же параметры полярографа ).

Содержание свинца рассчитывают по формуле:

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

где  $a$  - содержание свинца в эталонном растворе, мкг;

$n_1$  - высота пика свинца в эталонном растворе, мм;

$n_2$  - высота пика свинца в анализируемом растворе

за вычетом высоты пика свинца в растворе холостого опыта ( среднее из двух-трех определений), мм;

$H$  - навеска пробы, г.

Если содержание свинца должно быть пересчитано на абсолютно сухое вещество, полученный результат (%) умножают на величину  $\frac{100}{100-a}$ , где  $a$  - содержание гигроскопической влаги (%), определенное высушиванием отдельной навески при  $105^{\circ}\text{C}$ .

#### Литература

1. Долежал Н., Повондра П., Щульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. Изд-во "Мир", Москва, 1968.

2. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Москва, 1973.

3. Пахомова К.С., Волкова Л.И. Определение микропримесей. Издание Моск. Дома научно-технич. пропаганды (МДНП). Сб. № 2, 50, 1968.

4. Сочеванов В.Г., Шмакова Н.В., Мартынова Л.Т., Волкова Г.А. ЖАХ, № 3, 362, 1961.

Извъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 - X } № 53 - X }	№ 108 - X
№ 92 - X	№ 113 - X
№ 90 - X	№ 115 - X
№ 9 - ЯФ	№ 116 - ЯФ
<b>№ 13 - X</b>	<b>№ 113 - X</b>

Сдано в печать 2.УП.73г. Подписано к печати 27.ХI.73г.  
Л-72718 Заказ № 50 Тираж 1000

**КЛАССИФИКАЦИЯ**  
**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
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 кляровым 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.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускается отклонение на 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	