

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



Научный совет по аналитическим
методам

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ИНСТРУКЦИЯ № 35 - X

ЦИНК

МОСКВА - 1988 г.

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

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Совете 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 ВНИИОи.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВНИИОи, разрешить временно применение методов, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораторией установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размещение 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 № 35 - X

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В РУДАХ И
ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПРИ ЕГО НИЗКОМ
СОДЕРЖАНИИ ИЛИ ПРИ АНАЛИЗЕ
ОСОБЕННО СЛОЖНЫХ ОБЪЕКТОВ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1966

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229
от 18 мая 1964 г. инструкция № 35 - X рассмотрена и
рекомендована Научным Советом по аналитическим методам
к применению для анализа рядовых проб (III категория).

Протокол № 4 от 21.XII.65 г.

Зам.председателя НСАМ	И.Ю.Соколов
Председатель секции химико-аналитических методов	К.С. Пахомова
Ученый секретарь	Р.С. Фридман

Инструкция № 35 - X рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от 18.V.64г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 4 от 21.XII.65 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/III-66 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПРИ ЕГО НИЗКОМ СОДЕРЖАНИИ ИЛИ ПРИ АНАЛИЗЕ ОСОБЕННО СЛОЖНЫХ ОБЪЕКТОВ ^{x)}

Сущность метода

Ионы двухвалентного цинка при восстановлении на ртутном капельном электроде дают одноэлектронную полярографическую волну, хотя общий расход электронов при этом соответствует восстановлению ионов цинка до металла. Согласно Я. Гейровскому⁶ процесс восстановления ионов цинка протекает в две стадии:



В аммиачной среде процесс восстановления ионов цинка необратим, поэтому для определения цинка лучше применять полярографию постоянного тока, при которой степень обратимости процесса меньше отражается на чувствитель-

^{x)} Внесена в ИСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1965г.

ности определения, чем при полярографии переменного тока.

Для полярографического определения цинка в рудах наиболее распространены методы, в которых в качестве полярографического фона используют растворы хлорида или сульфата аммония, содержащие избыток аммиака и небольшие количества желатины для подавления максимума³. В I M хлоридно-аммиачном растворе волна восстановления цинка (см. рис.) лежит в пределах приложенного напряжения поляризации от 1,2 до 1,6 в (НКЭ). Потенциал полуволны равен - 1,40 в (НКЭ). Чувствительность полярографического определения цинка составляет 0,5 - 1,0 мкг/мл.

Полярографическому определению цинка мешает растворенный кислород, который удаляют, пропуская через раствор инертный газ или, при массовых определениях, добавляя в раствор сульфит натрия.

Определению цинка в рудах мешают многие элементы: кобальт, хром, теллур, селен, германий, волна восстановления которых почти полностью совпадает с волной восстановления цинка, а также повышенные содержания марганца, ванадия и никеля, потенциал полуволны восстановления которых близок к потенциалу полуволны восстановления цинка, что может исказить его полярограмму. Мешают также большие количества меди, оказывающие специфическое влияние на форму полярографической волны цинка⁵. Определению цинка мешает также высокое содержание в пробе железа и алюминия, с гидроокисями которых заметно соосаждаются ионы



Рис. Полярографическая волна восстановления цинка в хлоридно-аммиачном растворе. Концентрация цинка 16 мкг/мл

цинка как, по-видимому, за счет их сорбции, так и за счет химического взаимодействия ионов цинка с гидроокисями. При этом образуются труднорастворимые соединения типа шпинелей², вследствие чего даже многократное переосаждение осевших окислов аммиаком почти не уменьшает потери цинка за счет поглощения его осадком.

В инструкции, предложенной Л.Т. Мартыновой и В.Г. Сочевановым в 1960 г., цинк определяют полярографически в хлоридно-аммиачном растворе после его отделения практически от всех мешающих элементов с помощью ионного обмена на колонке с анионитом ЭДЗ-Юп из 2-3 М раствора соляной кислоты с последующей десорбцией поглощенного цинка 0,1 М раствором соляной кислоты⁴.

При содержании свинца более 10% основную его часть отделяют в виде хлорида. Определению цинка мешает сурьма при ее содержании более 5%.

В быту и в технике цинк применяется чрезвычайно широко, поэтому почти невозможно найти материалы, реактивы и водопроводную воду, не загрязненные цинком. Вследствие этого при определении низких содержаний цинка необходимо всегда ставить глухой опыт и вносить соответствующую поправку в результаты анализа.

Для вскрытия пробы применяют разложение соляной кислотой.

Метод рекомендуется для определения цинка в рудах цветных и черных металлов и в горных породах при содержании:

цинка - от 0,003 до 5,0%,

свинца - до 10%,

сурьмы - до 5%.

Погрешность определения при содержании от 0,05 до 5% укладывается в допустимые расхождения (см. табл.). Для содержаний от 0,05 до 0,003% расхождение между параллельными определениями не превышает 50% от средней величины содержания цинка.

Таблица I

Допустимые расхождения^I

Содержание цинка, абс. %	Допустимые расхождения, отн. %
1,0 - 10	10 - 3
0,5 - 0,1	15 - 10
0,05 - 0,01	50 - 15

Реактивы и материалы

1. Кислота соляная d_{4}^{15} и разбавленная 1:1, 1:3, 1:100 и 1:1200 (5 мл соляной кислоты 1:5 доливают водой до 1 л).

2. Аммоний роданистый, 25%-ный раствор

3. Натрий сернистокислый (сульфит натрия), кристаллический или безводный.

4. Перекись водорода, 30%-ный раствор (пергидроль).

5. Хлоридно-аммиачный фон. Навеску 50 г хлористого аммония помещают в колбу на 1 л, добавляют 75 мл 25%-ного раствора аммиака, доливают до метки водой и перемешивают. При массовой работе на каждый литр раствора добавляют 40 г кристаллического или 20 г безводного сульфита натрия и 20 мл 1%-ного раствора желатины.

6. Типовой раствор солянокислого цинка, содержащий 50 мг цинка в 1 мл. Навеску 1 г металлического цинка растворяют при нагревании в небольшом количестве соляной кислоты 1:1, переносят в мерную колбу на 1 л и доливают водой до ^{x)} d - относительная плотность.

метки. Полученный раствор, содержащий 1 мг цинка в 1 мл, разбавляют в 20 раз.

7. Анионит ЭЦЭ - 10 п

8. Желатина (пищевая), 1%-ный раствор

Ход анализа

Навеску пробы 0,5-2,0 г помещают в стакан емкостью 100 мл, прибавляют 15-20 мл соляной кислоты 1:1, накрывают стеклом и кипятят до прекращения выделения сероводорода (5-5 минут). Осторожно (под стеклом) приливают 5-10 капель перекиси водорода и продолжают кипятить еще 5-10 минут. Затем снимают стекло, смывают его и выпаривают раствор досуха.

Для более полной коагуляции кремниевой кислоты остаток смачивают небольшим количеством соляной кислоты 1:1,9 и снова упаривают досуха.

К охлажденному сухому остатку прибавляют 20-30 мл соляной кислоты 1:3 и кипятят в течение 1-2 минут. Нерастворимый остаток отфильтровывают (фильтр с белой лентой), осадок на фильтре промывают 4-5 раз соляной кислотой 1:3 и отбрасывают ^{x)}.

Фильтрат охлаждают и количественно переносят в колонку с анионитом ЭЦЭ-10 п, предварительно промытым соляной кислотой 1:200 (200 мл) и переведенным в хлоридную форму соляной кислотой 1:3 (50 мл). Высота слоя анионита

x) Если в пробе содержится много свинца, в ход анализа вносят изменения согласно дополнению.

12-15 см, диаметр 0,8 - 1,0 см.

По прохождении всего раствора через смолу колонку промывают соляной кислотой 1:3 (100-150 мл). Последние капли вытекающего из колонки промывного раствора не должны давать ясно выраженной реакции ионов железа III с роданк-
-тм аммонием.

Прошедший через колонку раствор, содержащий медь, марганец, никель, кобальт, железо, алюминий и другие элементы, отбрасывают.

Поглощенный анионитом цинк элюируют соляной кислотой 1:100 (150-200 мл). Элюат собирают в широкий стакан емкостью 400-450 мл и упаривают досуха, избегая перегревания.

К сухому остатку прибавляют 2-3 капли соляной кислоты 1:1, 10,0 или 25,0 мл хлоридно-аммиачного фона (пипеткой)^{х)}, 2-3 капли 1%-ного раствора желатины, 100-150 мг сульфата натрия (кристаллического), перемешивают раствор и через 15-20 мин. полярографируют в пределах приложенного напряжения поляризации от 1,2 до 1,6 в (НКЭ).

Высоту полярографической волны измеряют по вычерченной полярограмме.

Содержание цинка находят по градуировочному графику, построенному по данным полярографирования серии эталонных растворов с заданной концентрации цинка.

х) При содержании цинка более 1% прибавляют 50 или даже 100 мл хлоридно-аммиачного фона.

Для приготовления серии эталонных растворов в 7 стаканов емкостью по 100 мл вводят с помощью калиброванной бюретки определенные объемы свежеприготовленного типового раствора, содержащего 50 мкг цинка в 1 мл, выпаривают на водяной бане досуха, прибавляют по 2-3 капли соляной кислоты 1:1 и по 25 мл хлоридно-аммиачного фона (пипеткой).

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№ п/п	Объем типового раствора, мл	Содержание цинка в эталоне	
		мкг/мл	% (при пересчете на навеску 1,000 г)
1	0,00	0,0	0,0000
2	0,20	0,4	0,0010
3	0,50	1,0	0,0025
4	1,00	2,0	0,0050
5	2,00	4,0	0,0100
6	4,00	8,0	0,0200
7	10,00	20,0	0,0500

При полярографировании температура испытуемых растворов должна быть одинакова с температурой, при которой полярографировались эталонные растворы.

Содержание цинка вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Zn} = \frac{X \cdot V}{H \cdot 1000000} \cdot 100 = \frac{X \cdot V}{H \cdot 10000} = \frac{X \cdot V}{H} \cdot 10^{-4},$$

где: X - найденная по графику искомая концентрация цинка, мкг/мл;

V - объем раствора, подготовленного к полярографированию, мл;

N - навеска пробы, г.

Дополнение
Отделение свинца
Дополнительные реактивы

I. Кислота соляная, разбавленная 1:5

Ход анализа

К охлажденному сухому остатку добавляют 10-15 мл соляной кислоты 1:5, накрывают стакан стеклом, нагревают до кипения, затем охлаждают до возможно низкой температуры и отфильтровывают (фильтр с белой лентой) нерастворимый остаток и выпавший осадок хлорида свинца. Осадок на фильтре промывают 3-5 раз небольшим количеством холодной соляной кислоты 1:5. Фильтр с осадком отбрасывают и далее продолжают по основному ходу анализа.

Литература

1. Изменения и дополнения к "Временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР", 1962.

2. Колытгоф И.М., Сендэл Е.Б. Количественный анализ. Госхимиздат, 1941.

3. Крюкова Т.А., Сияикова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. Госхимиздат, 1959.

4. Мартынова Л.Т., Сочеванов В.Г. Полярографическое определение малых содержаний цинка в железных и медных рудах. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций, вып. I, 1960 г.

5. Сочеванов В.Г., Самоловova К.В. Ускоренный полярографический метод определения цинка в рудах, содержащих большое количество меди. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций, вып. 2, 1952г.

6. Neugrovsky J., Forejt. Oszillografická Polarografie Praha, 1958.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Л.Д.Шалина

Сдано в печать 28.П.66г. Подписано в печати 7.УІ.66 г.
Заказ № 54 Л81419 Тираж 900 экз.

Москва , Старомоетный пер.,29 - ОЭП ВНИИСа

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	1
IV.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	1-2
V.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к планковым 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	