

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 - 1966 г.

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

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, гидрологическим управлением и управлением геологии и охраны недр при Совете Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеокома 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 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

Химико-аналитические методы
Инструкция № 35 - X

О П Р Е Д Е Л Е Н И Е Ц И Н К А В Р У Д АХ И
Г О Р Н YХ П О Р О Д АХ П Р И Е Г О Н И З К О М
С О Д Е Р Ж А Н И И И Л И П Р И А Н А Л И З Е
О С О Б Е Н Н О С Л О Ж Н YХ О Б Ъ Е К Т О В

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

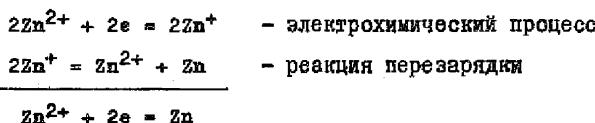
Р.С. Фридман

Инструкция № 35 - X рассмотрена в
соответствии с приказом Государствен-
ного геологического комитета № 229
от 18.У.64г. Научным Советом по
аналитическим методам (протокол № 4 от
21.ХII.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 ^{Х)}

Сущность метода

Ионы двухвалентного цинка при восстановлении на
ртутном капельном электроде дают одноэлектронную поляро-
графическую 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-

^{Х)} Внесена в НСАМ 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 амиака и небольшие количества желатины для подавления максимума³. В 1 М 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 мешают растворенный кислород, который удаляют, пропуская через раствор инертный газ или, при массовых определениях, добавляя в раствор сульфит цинка.

Определению цинка в рудах мешают многие элементы: кобальт, хром~~ом~~, 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 потенциальному полуволны восстановления цинка, что может исказить его полярограмму. Мешают также большие количества меди, оказывающие специфическое влияние на форму полярографической волны цинка³. 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 15 мкг/мл

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

В инструкции, предложенной Л.Т. Мартыновой и В.Г. Сочеваковым 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 ЭДЭ-10п 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, абр. %	Допустимые расхождения, отн. %
1,0 - 10	10 - 8
0,5 - 0,1	15 - 10
0,05 - 0,5	50 - 15

Реактивы и материалы

1. Кислота соляная $d\ 1,19^X$) 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 ЭДЭ - 10 л

8. Хелатина (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 (3-5 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 кремнекислоты остаток смачивает небольшим количеством соляной кислоты 1,19 и снова упаривает 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 ^{х)}.

Фильтрат охлаждают и количественно переносят в колонку с анионитом ЭДЭ-10 л, предварительно промытым соляной кислотой 1:1200 (200 мл) и переведенным в хлоридную форму соляной кислотой 1:3 (50 мл). Высота слоя анионита

х) 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 явно выраженной реакции ионов железа III с роданистым 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)^{x)}, 2-3 капли 1%-ного раствора желатины, 100-150 мг сульфита 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 концентрацией цинка.

x) 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 биретки 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 (пилеткой).

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№	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;

H - навеска пробы, г.

Дополнение
Отделение свинца
Дополнительные реагенты

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 внутрilaбораторному контролю МГ и ОН СССР", 1962.
2. Коильгоф И.М., Сендел Е.Б. Количественный анализ. Госхимиздат, 1941.
3. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. Госхимиздат, 1959.

№ 35 - X

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., Самоловова 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. Heyrovsky J., Forejt. Oseilografická Polarografie Praha, 1958.

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

Сдано в печать 28.II.66г. Подписано к печати 7.II.66 г.
Заказ № 54 181419 Тираж 900 экз.

Москва , Старомонетный пер., 29 - ОЭП ВИМСа

КЛАССИФИКАЦИЯ
**лабораторных методов анализа минерального сырья по их наз-
нечению и достигаемой точности**

Кате- гория анали- за	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрила- бораторного контроля	Коэффи- циент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,99
II.	Полный анализ	Полные анализы гор- ных пород и минера- лов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пре- делах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядо- вых проб	Массовый анализ гео- логических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контроле анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IV.	Анализ техноло- гических продук- тов	Текущий контроль тех- нологических процес- сов	Ошибки анализа могут ук- ладываться в расширение допусков по особой до- говорности с заказчиком.	I-2
V.	Особо точный анализ геохи- мических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутни- ков" при близких к кларковым содержани- ях.	Ошибка определения не должна превышать полови- ны допуска для низких со- держаний, для которых до- пуски отсутствуют, - по договоренности с заказчи- ком.	0,5
VI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при гео- химических и других исследованиях с по- вышенной чувствитель- ностью и высокой про- изводительностью.	Ошибка определения долж- на укладываться в удво- енный допуск для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчи- ком.	2
VII.	Полуколичествен- ный анализ	Качественная харак- теристика минераль- ного сырья с ориен- тировочным указани- ем содержания эле- ментов, применяемая при металлометриче- ской съемке и др. поисковых геологи- ческих работах	При определении со- держания элемента допускают- ся отклонения на 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное опреде- ление присутствия элемента в минераль- ном сырье.	Точность определения из- меряется нормируется	