

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



Научный совет по аналитическим
методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 89-Х

СВИНЕЦ

МОСКВА
1969

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 ВИСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИСом, 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

**Химико-аналитические методы
Инструкция № 89-Х**

**КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СВИНЦА В СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ И ДРУГИХ
ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУДАХ**

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

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 89-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 16 от 14.VI.69 г.)

Председатель НСАМ

В.Г. Сочеванов

Председатель секции
химико-аналитических методов

К.С. Пахомова

Ученый секретарь

Р.С. Фридман

Инструкция № 89-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № 16 от 23 июня 1969 г. / и утверждена ВЦМСом с введением в действие с 1 сентября 1969 г.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ И ДРУГИХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУДАХ^{х)}

Сущность метода

Метод основан на способности свинца образовывать с комплексом III прочное растворимое внутрикомплексное соединение: $Pb^{2+} + H_2\tilde{C}^{2-} = [Pb\tilde{C}]^{2-} + 2H^+$.

Свинец титруют комплексом III при pH = 5-6. В качестве буфера применяют раствор ацетата аммония, подкисленный уксусной кислотой^{2,4}. Индикатором служит ксиленоловый крахмальный, образующий со свинцом окрашенное соединение. Это соединение, менее прочное, чем комплекс свинца с комплексом III, разрушается, и в точке эквивалентности окраска раствора переходит от красно-фиолетовой к чисто желтой.

Определению свинца мешают цинк, кадмий, медь, марганец, никель, кобальт, так как эти элементы титруются комплексом III в тех же условиях, что и свинец.

Определению свинца мешают также железо III, алюминий и другие элементы, которые в условиях титрования свинца образуют осадки гидроокисей.

Для отделения от мешающих элементов свинец выделяют в виде труднорастворимого сульфата вместе с нерастворимым остатком². Сульфат свинца извлекают из осадка раствором ацетата аммония.

х) Внесена в НСАМ химико-аналитическими лабораториями ЦНИТРИ [REDACTED], 1968 г.

Если в пробе присутствует барий, то в растворе вместо сульфата свинца может образоваться двойная сернокислая соль свинца и бария, из которой раствором ацетата аммония сульфат свинца полностью не извлекается^{5,6}. В этом случае нужно сначала отделить барий в виде сульфата, удержав свинец в солянокислом растворе. Поэтому при разложении сульфидных руд, содержащих сульфат бария, в раствор вводят хлорид натрия³: двойная соль сульфата бария и свинца не образуется, и сульфат бария отделяется от свинца^{4,5}. Если в руде присутствует растворимый в слабых кислотах карбонат бария /витерит/, то кроме хлорида натрия в раствор добавляют несколько капель разбавленной серной кислоты.

Метод рекомендуется для анализа свинцово-цинковых и других полиметаллических руд с содержанием свинца от 2% и выше.

Таблица I

Допустимые расхождения^I

Содержание свинца, %	Допустимые расхождения, отн. %
5 - 9,99	8
2 - 4,99	13

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная, d 1,40^{x)}
2. Кислота серная, разбавленная 1:1 и 2%-ный раствор.
3. Кислота соляная, d 1,19 и 1-2%-ный раствор.
4. Аммиак, разбавленный 1:1.
5. Аммоний роданистый, 10%-ный раствор.
6. Аммоний уксуснокислый, 20%-ный раствор, подкисленный уксусной кислотой.
7. Натрий хлористый

x) d - относительная плотность.

8. Раствор свинца, 0,02 М. Навеску 4,1442 г металлы - ческого свинца растворяют при нагревании в 50 мл азотной кислоты 1:1. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 100-150 мл и кипятят до удаления окислов азота. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу на 1 л и доливают водой до метки. 1 мл раствора содержит 0,0041442 г свинца.

9. Комплексон Ш /трилон Б/, 0,02 М раствор. Навеску 8 г комплексона Ш растворяют в 200-250 мл воды, если нужно фильтруют, переносят в мерную колбу на 1 л и доливают водой до метки.

Для установки титра 0,02 М раствора комплексона Ш от - бирают в стаканы аликвотные части /25 мл/ 0,02 М раствора свинца, прибавляют по 10 мл серной кислоты 1:1 и упаривают до выделения паров серной кислоты. Охладив, обмывают стен - ки стаканов водой, снова упаривают и далее поступают как в ходе анализа.

10. Вода сероводородная.

11. Ксиленоловый оранжевый, 1%-ная смесь с нитратом калия.

Ход анализа

Разложение пробы

Руды, не содержащие бария. Навеску 0,5 - 1 г помещают в стакан на 300 мл, приливают 15-20 мл соляной кислоты d 1,19 и кипятят до тех пор, пока объем раствора сократится до 5-7 мл. К остывшему раствору прибавляют 7-10 мл азотной кислоты d 1,40 и нагревают до прекращения выделения окислов азота. Раствор охлаждают, прибавляют 10 мл серной кислоты 1:1 и упаривают до появления паров серной кислоты. После охлаждения обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают.

Руды, содержащие барий. Навеску 0,5-1 г помещают в стакан на 300 мл, приливают 15-20 мл соляной кислоты d 1,19 и кипятят до тех пор, пока объем раствора уменьшится до 5-7 мл. К остывшему раствору прибавляют 7-10 мл азотной кислоты d 1,40, 2-3 г хлористого натрия и выпаривают почти досуха. Прибавляют 5-6 мл соляной кислоты d 1,19 и кипятят не -

сколько минут. Если проба содержит не тяжелый шпат, а углекислый барий / окисленные руды/, то прибавляют несколько капель серной кислоты 1:1.

Раствор, содержащий не более 5-6 мл соляной кислоты d_{1,19}, разбавляют горячей водой до 100 мл и кипятят до полного растворения хлористого свинца. Горячий раствор фильтруют через плотный фильтр и промывают горячей водой, содержащей 1-2% соляной кислоты, до исчезновения реакции на свинец / проба с сероводородной водой/. Фильтрат выпаривают до небольшого объема / несколько мл/, прибавляют 10 мл серной кислоты 1:1 и продолжают выпаривание до появления паров серной кислоты. Обмывают стенки стакана водой и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты.

Выделение и определение свинца

К сернокислому остатку, полученному одним из указанных выше способов, приливают 70 мл воды и кипятят 15-20 минут. Стакан с раствором помещают в ванночку с проточной водой на 2-3 часа или оставляют до следующего дня. Осадок сульфата свинца (в рудах, не содержащих бария, вместе с нерастворимым остатком) отфильтровывают через плотный фильтр (с синей лентой) с добавкой фильтробумажной массы.

Осадок промывают 2%-ной серной кислотой до исчезновения реакции на железо / проба с раствором роданистого аммония/ и два раза водой. Промытый осадок вместе с фильтром переносят обратно в стакан, в котором осаждали свинец, воронку промывают 35-40 мл 20%-ного раствора уксуснокислого аммония и раствор нагревают до температуры, близкой к кипению. При этой температуре раствор оставляют на бане на 15-20 мин, периодически перемешивая его вращательным движением.

Раствор охлаждают, разбавляют водой до 150-200 мл и добавляют на кончике шпателя индикатор ксиленоловый оранжевый. Цвет раствора должен быть красно-фиолетовым: если он розового цвета, то добавляют по каплям аммиак 1:1 до появления красно-фиолетовой окраски.

Раствор титруют 0,05 М раствором комплексона III до перехода окраски в чисто желтую.

Вычисление результатов анализа. Содержание свинца в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$\% \text{Pb} = \frac{\text{T} \cdot \text{A}}{\text{H}} \cdot 100,$$

где Т - титр раствора комплексона Ш, выраженный в г/мл свинца;

А - объем раствора комплексона Ш, израсходованного на титрование, мл;

Н - навеска, г.

Литература

1. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности /воспроизводимости / результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства геологии СССР. ВИСМ.М.1968.
2. Каролев А.Н., Койчев М.К. Комплексометрическое определение свинца с применением индикатора ксиленолоранжа и метилтимолблау. Завод.лаборат. 25,5,546 (1959).
3. Лурье Ю.Ю., Тараторин Г.А. Определение свинца в присутствии больших количеств бария. Зав.лаборатор.9, 5-6,522, 1940.
4. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. Из-во ИЛ,М. 1960 г.
5. Файнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат,М.1963.
6. Meidel J. Die Trennung des Bleis von Ba, Sr und Ca mit Ammonacetat. Z. anal. Chemie, Bd 83, H.1-2, S. 36(1931).

Сдано в печать 22/УП-69г. Подп. к печ. 15/Х-69 г.
Л42135 Заказ 69. Тираж 1000 экз

Ротапринт ОЭП ВИМСа

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	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 содержаниям.	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 допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	