

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



Научный совет по аналитическим  
методам

**ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

ИНСТРУКЦИЯ № 23 - X

**КАДМИЙ**

МОСКВА - 1966 г.

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

1. 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 ВМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВМСом, 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 № 23 - X

О П Р Е Д Е Л Е Н И Е Н И З К И Х С О Д Е Р Ж А Н И Й  
К А Д М И Я В Р У Д А Х П О С Л Е О Т Д Е Л Е Н И Я  
Н А А Н И О Н И Т Е ЭДЭ-Юп

Всесоюзный научно-исследовательский институт мине-  
рального сырья (В И М С)

Москва, 1966

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 23 - X рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (III категория).

Протокол № 4 от 21.XII-65г.

Зам.председателя ИСАМ

И.Д. Соколов

Председатель секции  
химико-аналитических методов

К.С. Пахомова

Ученый секретарь

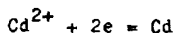
Р.С. Фридман

Инструкция № 23-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от 18.V.64г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 4 от 21.XП.65г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/III-66 г.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ КАДМИЯ В РУДАХ ПОСЛЕ ЕГО ОТДЕЛЕНИЯ НА АНИОНИТЕ ЭДЭ-10п<sup>х</sup>)

### Сущность метода

Полярграфическое определение кадмия основано на том, что ионы кадмия как в слабокислых, так и в аммиачных растворах, восстанавливаясь на капельном ртутном электроде, дают хорошо выраженную обратимую двухэлектронную волну



Характерный вид полярграммы кадмия показан на рисунке.

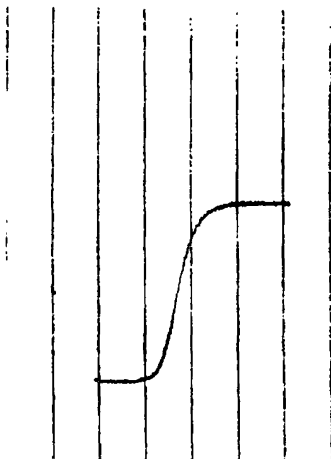


Рис. Полярграфическая волна кадмия в хлоридно-аммиачном растворе, содержащем сульфит и желатину. Концентрация кадмия 20 мкг/мл

х) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1965.

Для полярографического определения кадмия в рудах наибольшее распространение получили методы, в которых в качестве полярографического фона используются растворы хлорида аммония, содержащие избыток аммиака и небольшие количества желатинны (подавитель максимума)<sup>2</sup>.

В 1 М хлоридно-аммиачном растворе волна восстановления кадмия имеет потенциал полуволны ППВ = -0,81 в (НКЭ). Волна кадмия расположена в пределах приложенного напряжения от 0,7 до 0,9 в (НКЭ).

Полярографическому определению кадмия мешает растворенный кислород, который должен быть удален продуванием раствора инертным газом или при массовых анализах введением в раствор сульфита натрия.

В методе, предложенном Л.Т. Мартыновой и В.Г. Сочевановым в 1960 г.<sup>3</sup>, кадмий отделяется от всех мешающих элементов с помощью ионного обмена на колонке с анионитом ЭДЭ-10 из раствора, 2 М по соляной кислоте, с последующей десорбцией (элюированием) поглощенного кадмия 0,05 М раствором соляной кислоты<sup>3</sup>.

Из 2 М раствора соляной кислоты полифункциональным анионитом ЭДЭ-10 одновременно с кадмием поглощаются цинк, свинец и висмут. Цинк десорбирует 0,1 М раствором соляной кислоты, свинец - 0,01 М раствором соляной кислоты<sup>4</sup>, висмут - теплым 0,7 М раствором азотной кислоты<sup>3</sup>. Остальные элементы, механически захваченные смолой, отмывают 1,0 М раствором соляной кислоты.

Описываемому в настоящей инструкции методу определения кадмия мешают большие количества свинца (больше 10%), который, связываясь с анионитом прочнее, чем кадмий, мо-

жет при больших содержаниях насытить все активные центры смолы (емкость поглощения смолы ограничена) и не оставить места для кадмия, который, таким образом, окажется поглощенным и уйдет в фильтрат. Поэтому при анализе проб, содержащих более 10% свинца, основное его количество выделяют в виде хлорида (см. дополнение).

При анализе проб, содержащих более 1% свинца, следует избегать применения серной кислоты, так как выпадающий в осадок сульфат свинца способен захватывать заметные количества кадмия.

Для разложения пробы навеску обрабатывают соляной кислотой.

Метод рекомендуется для определения кадмия в рудах и горных породах при содержании кадмия от 0,0005 до 0,5%, свинца - до 10%, сурьмы - до 5%.

Погрешность определения при содержании кадмия от 0,5 до 0,01% укладывается в допустимые расхождения (см. табл. I). Для содержаний от 0,01 до 0,0005% расхождение между параллельными определениями не превышает 50% от средней величины содержания кадмия.

Таблица I

Допустимые расхождения <sup>I</sup>	
Содержание Cd, абс. %	Допустимые расхождения, отн. %
0,5 - 3,0	10 - 5
0,1 - 0,5	20 - 10
0,01 - 0,1	50 - 20

#### Реактивы и материалы

1. Кислота соляная  $d_{4,19^x}$  и разбавленная 1:1, 1:5, 1:10 и 1:250.

2. Аммоний роданистый.

x)  $d$  - относительная плотность.

3. Натрий сернистоокислый (сульфит) кристаллический или безводный

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

5. Хлоридно-аммиачный фон. Навеску хлористого аммония 50 г помещают в колбу емкостью 1 л, добавляют 75 мл 25%-ного раствора аммиака, доводят объем раствора до 1 л 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 хлористого кадмия, содержащий 50мкг кадмия в 1 мл. Навеску металлического кадмия 1 г растворяют в небольшом объеме смеси соляной  $d$  1,19 и азотной  $d$  1,40 кислот и дважды упаривают досуха с соляной кислотой  $d$  1,19. Остаток смачивают соляной кислотой (несколько мл), добавляют воды, кипятят до растворения солей, количественно переносят в мерную колбу на 1 л и доливают до метки водой. Перед употреблением полученный раствор разбавляют в 20 раз.

7. Желатина, 1%-ный раствор. 1,0 г желатины (пищевой) растворяют в 100 мл воды при нагревании.

8. Аннионит ЭДЭ-10 п.

#### Ход анализа

Навеску тонко истертой пробы 0,5-2,0 г помещают в стакан емкостью 100 мл, добавляют 15-20 мл соляной кислоты 1:1, накрывают стеклом и кипятят до прекращения выделения сероводорода (3-5 мин). Затем осторожно (под стеклом) приливают 5-10 капель перекиси водорода и продолжают кипятить еще 5-10 мин. Снимают стекло, ополоснув его водой, и выпаривают раствор досуха.



К охлажденному сухому остатку прибавляют 20-30 мл соляной кислоты 1:5, нагревают, кипятят 1-2 мин и отфильтровывают нерастворимый остаток (фильтр с белой лентой)<sup>х)</sup>. Остаток промывают 4-5 раз соляной кислотой 1:5 и вместе с фильтром отбрасывают.

Фильтрат и промывные воды охлаждают и количественно переносят в колонку с анионитом ЭД9-10п (высота слоя анионита 12-15 см, диаметр - 0,8-1,0 см), предварительно промытым соляной кислотой 1:250 (200 мл) и переведенным в хлоридную форму соляной кислотой 1:5 (50 мл).

По окончании прохождения раствора через смолу колонку промывают несколько раз соляной кислотой 1:5 (25 мл) и затем соляной кислотой 1:10 (100-150 мл). Последние капли элюата должны давать отрицательную реакцию на железо с роданистым аммонием. Элюат, содержащий Cu, Mn, Ni, Fe, Al и другие элементы, отбрасывают. Поглощенный анионитом кадмий десорбируют соляной кислотой 1:250 (250 мл), собирая элюат в стакан емкостью 500 мл. Солянокислый раствор упаривают досуха, избегая перегревания остатка. К сухому остатку прибавляют 2-3 капли соляной кислоты и 1, 19 и 10 или 25,0 мл хлоридно-аммиачного фона (пипеткой). При анализе единичных проб прибавляют 3-5 капель 1%-ного раствора желатин и 0,1-0,2 г сульфата натрия. Раствор перемешивают и через 10-15 мин (после достижения комнатной температуры) полярографируют в пределах приложенного напряжения поляризации от 0,7 до 0,9 в (НКЭ).

---

х) Если проба содержит много свинца, ход анализа изменяют согласно дополнению.

Высоту полярографической волны измеряют по вычерченной полярограмме х).

Содержание кадмия находят по градуировочному графику, построенному по данным полярографирования серии эталонных растворов с заданной концентрацией кадмия.

Для приготовления серии эталонных растворов в 7 стаканов емкостью по 100 мл вводят с помощью калиброванной микробретки определенные объемы свежеприготовленного типового раствора, содержащего 50 мкг кадмия в 1 мл, упаривают на водяной бане досуха, прибавляют 2-3 капли соляной кислоты и 1, 19, 25,0 мл хлоридно-аммиачного фона ( пипеткой ) и перемешивают.

Таблица 2  
Эталонные растворы для построения графика

№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание кадмия 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

х) Обычно в том же конечном растворе может быть определен и цинк, если его содержание не более 10%. Высоту полярографической волны цинка определяют в пределах приложенного напряжения поляризации от 1,2 до 1,6 в (НКЭ).

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

Содержание кадмия вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Cd} = \frac{X \cdot V}{N \cdot 1000000} \cdot 100 = \frac{X \cdot V}{N} \cdot 10^{-4} ,$$

где X - найденная по калибровочному графику искомая концентрация кадмия, мкг/мл;

V - объем раствора, подготовленного к полярографированию, мл;

N - навеска пробы, г.

#### Дополнение

##### Отделение больших количеств свинца

Если проба содержит много свинца, то поступают следующим образом: к высушенному и охлажденному остатку добавляют 10-15 мл соляной кислоты 1:5, накрывают стакан стеклом, нагревают раствор до кипения, охлаждают в проточной воде до возможно более низкой температуры и отфильтровывают (фильтр с белой лентой) нерастворимый остаток и выпавший осадок хлорида свинца. Осадок на фильтре промывают 3-5 раз небольшим количеством соляной кислоты 1:5 и отбрасывают. Далее продолжают по ходу анализа.

#### Литература

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

2. Крюкова Т.А., Сняжкова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. Госхимиздат, 1959.

3. Мартынова Л.Т., Сочеванов В.Г. Полярографическое определение кадмия в рудах, содержащих мешающие элементы, Зав. лаб. № 7, 92, 1960.

4. Сочеванов В.Г., Шмакова Н.В., Мартынова Л.Т., Волкова Г.А. Перспектива применения анионного обмена к полярографическому анализу минерального сырья. Зав. лаб. № 4, 422, 1960.

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

---

Сдано в печать 28.П.66г. Подписано к печати 21.У.66 г.  
Заказ № 42 Л81362 Тираж 900 экз.

---

Москва, Старомонетный пер.,29 - ОЭП ВИМСа