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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 117-Х

ГЕРМАНИЙ

МОСКВА
1973

gost.e-ecolog.ru

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 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

Химико-аналитические методы
Инструкция № 117-Х

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ С РЕЗАРСОНОМ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва , 1973

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 117-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - II категория.

(Протокол № 20 от 30 ноября 1971 г.)

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов НСАМ К.С.Пахомова

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 117-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 20 от 30 ноября 1971 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 августа 1972г.

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ С РЕЗАРСОНОМ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ[x)]

Сущность метода

В кислой среде резарсон взаимодействует с четырехвалентным германием в соотношении 1:1 с образованием красно-оранжевого соединения, флуоресцирующего розовым светом. Наибольшая оптическая плотность и яркость свечения развиваются в растворе, 3 М по фосфорной, 0,5 М по соляной кислоте и 0,2 микромолярном по резарсону. Большой избыток реагента препятствует образованию комплекса[3]. Максимальная интенсивность флуоресценции развивается через 40 минут после добавления реактива и не изменяется по меньшей мере в течение суток.

Максимум поглощения раствора реагента находится при 430 нм (ε = 2 200), его комплекса с германием - около 500 нм (ε = 26 500)[2]. Спектр флуоресценции комплекса представляет собой бесструктурную полосу в пределах длин волн 520-760 нм с максимумом около 610 нм. При измерении яркости свечения на флуориметре ФО-1 со светофильтрами, имеющими границу скрещения около 590 нм, можно определить от 0,05 до 10 мкг германия в 10 мл конечного раствора[6] (при бо́льших его содержаниях можно заканчивать анализ абсорбциометрическим путем).

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией КазИМСа, 1972г.

Резарсон не является специфичным реактивом на германий. Алюминий при стократном избытке, цезий, индий и цинк при тысячекратном избытке по отношению к германию усиливают флуоресценцию анализируемых растворов[3]. Гасят флуоресценцию I мкг ниобия, I00 мкг меди, I0 мг железа[6]. Кроме того, по литературным данным[2] известно, что в растворе, 3,2 М по фосфорной кислоте, на определение германия влияет ряд других элементов. Таким образом, при анализе минерального сырья определение германия с резарсоном невозможно без предварительного отделения его от сопутствующих элементов[6]. При этом следует иметь ввиду, что при содержании германия 0,05 мкг в анализируемом растворе определению его не мешает ни один катион, если содержание его в растворе не превышает десятикратного избытка по отношению к германию.

Чтобы отделить германий от сопутствующих элементов, его экстрагируют четыреххлористым углеродом в виде тетрахлорида из 9 н. соляной кислоты[4]; равновесие достигается в течение I минуты, коэффициент распределения - около I75. При соотношении водной и органической фаз 5:I и однократной экстракции извлечение германия превышает 97%, при соотношении I0:I составляет около 95%. Реэкстракцию можно совместить с образованием комплекса; для этого экстракт германия встряхивают с солянофосфорнокислым раствором резарсона. Образовавшийся в водной фазе комплекс флуориметрируют после отстаивания и просветления раствора[6] (в зависимости от качества реактивов это может продолжаться от I5-20 мин. до I-2 часов).

Силикатные породы разлагают смесью азотной, фтористоводородной и фосфорной кислот при упаривании до получения густой сиропообразной массы. Сульфидные породы предварительно обжигают при 500-600°С, угли - при 500-550°С; остаток после обжига или золу разлагают смесью кислот, как силикатные породы. Если уголь содержит хлориды, то золу предварительно выщелачивают серной кислотой [4,5].

При навеске от I,0 до 0,I г можно определять германий при содержании его от 5.10^{-5} до $I.10^{-2}$%. При более высоком содержании германия раствор, полученный после разложения навески, разбавляют и берут такую аликвотную часть его, чтобы содержание германия в ней было в пределах 0,05-I0,0 мкг.

Расхождения между повторными определениями при содержании германия от 0,05 до 0,0005% укладываются в допустимые расхождения "Инструкции по внутрилабораторному контролю ..."[1]. При содержании германия от 0,0005 до 0,00005% расхождения между повторными определениями по данным авторов не превышают 83% отн.

Допустимые расхождения[1]

Содержание германия, %	Допустимые расхождения, отн.%
0,02 - 0,049	30
0,01 - 0,019	38
0,005- 0,0099	46
0,002- 0,0049	56
0,001- 0,0019	66
0,0005-0,00099	74

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная, d [x] 1,40.
2. Кислота борная, 2%-ный раствор.
3. Кислота серная, разбавленная 1:1.
4. Кислота соляная, х.ч. d 1,19 и 9 н. раствор (750 мл соляной кислоты d 1,19 смешивают с 250 мл воды).
5. Кислота фосфорная (орто), d 1,7 и разбавленная 1:1.
6. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.
7. Натрий сернистокислый (сульфат натрия) или кислый сернистокислый (метабисульфит натрия), 10%-ный раствор.
8. Резарсон, 0,005%-ный раствор. К навеске резарсона 0,005г приливают 50 мл воды и нагревают почти до кипения; после охлаждения добавляют 50 мл ацетона и перемешивают.
9. Четыреххлористый углерод.
10. Смесь фтористоводородной и азотной кислот в отношении 1:1.
11. Раствор, 0,6 М по соляной и 3,7 М по фосфорной кислотам. Смешивают 52 мл соляной кислоты d 1,19 и 250 мл фосфорной d 1,7 и доливают водой до 1 л.

[x] d - относительная плотность.

12. Стандартные растворы германия. Навеску 0,1441 г сухой двуокиси германия растворяют в 5-10 мл воды, в которую добавлено несколько капель разбавленного раствора едкого натра. Прибавляют две капли фенолфталеина, нейтрализуют слабой соляной кислотой с избытком в две капли и разбавляют водой до 100 мл. Раствор содержит 1 мг/мл германия. В день употребления 10 мл этого раствора разбавляют до 100 мл водой; разбавление повторяют еще два раза и получают рабочий раствор, содержащий 1 мкг германия в 1 мл.

Аппаратура и оборудование

1. Объективный флуориметр типа ФО-1.

2. Стеклянные пробирки с притертыми пробками диаметром 15-20 мм, высотой 200-220 мм.

3. Скрещенные светофильтры. Стеклянные: "первичный" - стекло марки СЗС-22 толщиной 6 мм + ЖС-12 толщиной 3 мм; "вторичный" — стекло марки КС-11 толщиной 3 мм. Жидкостные: "первичный", содержащий 40 г нитрата меди в 100 мл раствора, толщина слоя 10 мм; "вторичный", содержащий 90 г бихромата натрия в 100 мл раствора; толщина слоя 20 мм.

Ход анализа

Разложение проб

Силикатные породы. Навеску 0,1-1,0 г тонкоистертой (-200 меш) пробы помещают в платиновую чашку, приливают 15-20 мл смеси фтористоводородной и азотной кислот и упаривают на водяной бане досуха. Обмывают стенки чашки водой, добавляют 5-10 мл разбавленной 1:1 фосфорной кислоты, нагревают в течение 20-30 минут на водяной бане, затем до удаления воды на умеренно нагретой песчаной бане. Разложение заканчивают на электроплитке, доводя остаток до сиропообразного состояния[x]. Если анализируемый материал разложился неполностью, повторяют обработку его смесью азотной и фтористо-

[x] Во избежание перегревания раствора и превращения ортофосфорной кислоты в труднорастворимую метафосфорную, в раствор перед нагреванием можно добавить около 0,5 мл серной кислоты d 1,84. Появление белых паров служит сигналом к прекращению нагревания.

водородной кислот и снова упаривают содержимое чашки до сиропообразного состояния. Если остаток окрашен в интенсивный фиолетовый цвет (в присутствии высших соединений марганца), то прибавляют немного воды и небольшими порциями раствор кислого сернистокислого натрия (0,3 - 0,5 мл) до обесцвечивания и вновь упаривают до сиропообразного состояния. Если необходимо, еще раз добавляют кислый сернистокислый натрий. По охлаждении должна получиться сиропообразная густая вязкая масса.

Сульфидные породы. Навеску 0,I - I,0 г тонкоистертой (-200 меш) пробы насыпают тонким слоем в широкую фарфоровую лодочку, помещают в холодный муфель, медленно повышают температуру до 500-600°С и прокаливают при достаточном доступе воздуха в течение 2-3 часов (до выгорания сульфидной серы). Остаток переносят в платиновую чашку и разлагают азотной, фтористоводородной и фосфорной кислотами так же, как силикатные породы.

Угли. Навеску от I до 5 г угля (в зависимости от его зольности и от содержания в нем германия) насыпают тонким слоем в фарфоровую лодочку и озоляют в муфеле при медленном повышении температуры до 500-550°С при достаточном доступе воздуха. После полного сгорания углекислого вещества золу переносят в платиновую чашку и разлагают азотной, фтористоводородной и фосфорной кислотами так же, как силикатные породы[x)].

Экстракция и флуориметрирование германия

Сиропообразный остаток после разложения навески переносят с помощью 25 мл горячего 2%-ного раствора борной кислоты в стакан емкостью 50 мл. Раствор охлаждают, обмывают чашку 5 мл соляной кислоты d I,I9, присоединяют жидкость к основному раствору и переливают в делительную воронку

x) Если в угле содержатся хлориды, то золу обрабатывают 0,5%-ной серной кислотой, отфильтровывают нерастворимый остаток и разлагают его смесью кислот как силикаты. Фильтрат, содержащий хлориды, подщелачивают аммиаком, упаривают до небольшого объема и присоединяют к жидкости, полученной при разложении кислотами нерастворимого остатка[4].

объемом 200 мл, которую предварительно ополаскивают 9 н. соляной кислотой.

Приливают 70 мл соляной кислоты d 1,19 и 10 мл четыреххлористого углерода и взбалтывают в течение I мин. После разделения слоев органическую фазу переносят в другую делительную воронку и промывают в течение I мин. 5 мл 9 н. соляной кислоты. Если промывная жидкость сильно окрашена, экстракт снова промывают, затем сливают в пробирку, добавляют 8 мл смеси соляной и фосфорной кислот и 2 мл 0,005%-ного раствора резарсона. Взбалтывают в течение I мин. и после полного разделения фаз флуориметрируют водный слой.

Параллельно анализу ведут глухой опыт на реактивах.

Содержание германия в растворе определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочных графиков. Делительные воронки ополаскивают 9 н. соляной кислотой и помещают в них 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 мл стандартного раствора германия (0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 мкг германия), разбавляют водой до 25мл, приливают 75 мл соляной кислоты d 1,19 и продолжают по ходу анализа, начиная с экстракции четыреххлористым углеродом. По результатам флуориметрирования растворов строят калибровочный график в координатах: яркость свечения, выраженная в микроамперах фототока, и содержание германия в растворе.

При определении относительно высоких содержаний германия в делительные воронки помещают 0; 1; 3; 5; 10 мл стандартного раствора (1; 3; 5; 10 мкг германия) и продолжают, как указано выше.

Содержание германия в исследуемых пробах вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Ge} = \frac{A}{H \cdot 10^{-6}} \cdot 100 = \frac{A}{H \cdot 10^{-4}},$$

где A - количество германия, найденное по калибровочному графику, мкг,

H - навеска, г.

Если содержание германия должно быть пересчитано на абсолютно сухое вещество, полученный результат (%) умножают на величину $\frac{100}{100-a}$,

где а - содержание гигроскопической воды (%), определенное высушиванием отдельной навески при 105°С.

Литература

I. "Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства геологии СССР", 1968г.

2. Лукин А.М., Ефременко О.А., Подольская Б.Л. "О фотометрическом определении германия с применением резарсона", Ж.аналит.химии 21, в.8, 970(1966).

3. Лукин А.М., Серебрякова Г.В., Божевольнов Е.А., Заварихина Г.Б. "Новый реагент для люминесцентного определения германия - резарсон. В книге "Химические реактивы и препараты" М.,Труды ИРЕА, 1967, вып.30, стр.161.

4. Назаренко В.А., Лебедева Н.В., Равицкая Р.В. "Методы определения германия в рудах, углях и промышленных отходах" Зав.лаб., 24, № I,9 (1958).

5. Химико-аналитические методы. Инструкция НСАМ № 70-Х. "Фотометрическое определение германия с фенилфлуороном", М., ВИМС, 1968.

6. Щербов Д.П., Плотникова Р.Н., Астафьева И.Н. "Флуориметрическое определение германия с резарсоном в минеральном сырье", Зав.лаб., 36, № 5, 528 (1970).

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 - Х № 98 - Х	№ I03 - Х
№ 92 - Х	№ II3 - Х
№ 90 - Х	№ II5 - Х
№ 9 - Яф	№ II6 - Яф

Сдано в печать 3.УП.72г. Подписано к печати I5.XП.72г.
Л-II2825 Заказ № 69 Тираж I000

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
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	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
УП.	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.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru