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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 86-Х

ГАЛЛИЙ

МОСКВА
1969

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 I 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 № 86-Х

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ С РОДАМИНОМ-С В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 86-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 14 от 26 декабря 1968 г.)

Председатель НСАМ	В.Г. Сочеванов
Председатель секции химико-аналитических методов НСАМ	К.С. Пахомова
Ученый секретарь	Р.С. Фридман

Инструкция № 86-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 14 от 26 декабря 1968 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 августа 1969 г.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ С РОДАМИНОМ-С В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ[x)]

Сущность метода

Анион хлоридного комплекса галлия образует с катионом основного красителя родамина С окрашенное флуоресцирующее соединение хлоргаллат родамина С [12,13], которое экстрагируется смесью бензола с диэтиловым эфиром[6,7,10] или бензола с бутилацетатом [8] из 6н. солянокислой среды.

При содержании 1 мкг галлия в 6,5 мл водной фазы и при однократном извлечении хлоргаллата родамина С равным объемом смеси бензола с эфиром (60:9) в экстракт переходит около 90% галлия . Ошибка, вызываемая неполным извлечением хлоргаллата, компенсируется тем, что калибровочный график строят в тех же условиях.

Если в водной фазе содержится больше 1 мкг галлия, то его определяют фотоколориметрически по красно-фиолетовой окраске органического слоя; если меньше 1 мкг- то флуорометрически по красно-оранжевой флуоресценции экстракта. Флуоресценция развивается очень быстро и не меняется в тече-

---

x) Внесена в НСАМ Центральной лабораторией Министерства Геологии Уз.ССР, 1968 г.

ние 3-4 часов. Максимум в спектре возбуждения флуоресценции эфиробензольного экстракта хлоргаллата родамина С находится около 565 ммк, максимум излучения -около 590 ммк [9].

Прямолинейная зависимость интенсивности флуоресценции от содержания галлия соблюдается в интервале от 0,01 до 1,0 мкг галлия в 6,5 мл водной фазы.

При фотоколориметрическом определении галлия (560 ммк) изменение оптической плотности раствора подчиняется закону Бугера-Бера в интервале содержаний галлия от 1 до 8,0 мкг в 6,5 мл водной фазы. Молярный коэффициент светопоглощения окрашенного соединения в бензоле при λ 656 ммк равен 60000.

Кроме галлия в указанных условиях флуоресцирующие соединения образуют ионы золота Ш, сурьмы У, таллия Ш[12]; более слабое свечение дают теллур IУ и молибден УI[9].

Железо Ш окрашивает экстракт в ярко-красный цвет [9] и мешает как флуорометрическому, так и фотоколориметрическому определению галлия. В присутствии мышьяка У родамин С переходит в экстракт, что вызывает увеличение оптической плотности раствора. 10 мкг мышьяка принимаются за 1-2 мкг галлия [4,10,11].

Мешающее влияние золота Ш, сурьмы У, таллия Ш, теллура IУ, молибдена УI, мышьяка У, железа Ш устраняют предварительным восстановлением их треххлористым титаном [5,7,12,13] Таллий Ш на холоду восстанавливается медленно, поэтому в его присутствии раствор после добавления треххлористого титана нагревают до начала кипения [2].

Медь при ее содержании более 0,5 мг в испытуемом растворе мешает определению галлия посторонней фиолетово-розовой окраской. Медь удаляют, цементируя ее на металлическом кадмии. При этом из раствора одновременно частично удаляются в элементарном состоянии олово, мышьяк, сурьма, свинец и ряд других элементов [1,6].

Степень извлечения галлия в органическую фазу уменьшается при содержании цинка и алюминия более 10мг в аликвотной части раствора [9,10].

Галлий определяют из аликвотной части раствора, соответствующей навеске не более 20 мг, и поэтому при анализе

обычных видов минерального сырья , в частности бокситов, и при использовании достаточного количества неокислившегося трихлорида титана можно предварительно не выделять галлий [9]. Если необходимо отделить галлий от мешающих элементов, его экстрагируют из раствора, 6 н. по соляной кислоте, бутилацетатом [4]. При этом медь также отделяется от галлия.

В зависимости от состава исследуемого материала применяют различные способы разложения.

Сульфидные руды вскрывают смесью соляной и азотной кислот. Если сульфидные руды содержат силикатную часть, то нерастворимый остаток отфильтровывают, дополнительно разлагают фтористоводородной и серной кислотами и остаток сплавляют с пиросульфатом калия.

Силикаты и бокситы разлагают упариванием с фтористоводородной и серной кислотами, остаток сплавляют с пиросульфатом калия.

При определении галлия в углях их озоляют при 500-550°С и затем поступают как при анализе силикатов[6].

Метод рекомендуется для определения галлия в силикатах, бокситах, сульфидных рудах и углях при содержании галлия от 0,0001% до 0,2%.

Интервал содержаний галлия, определяемых флуорометрически, при исходной навеске 0,25 г, объеме раствора 25 мл и аликвотной части 5 мл составляет от 1.10^{-4}% x) до 2.10^{-3}%.

Интервал содержаний галлия, определяемых фотоколориметрически, при навеске 0,25 г, объеме раствора 50 мл и аликвотной части 5-1 мл составляет от 2.10^{-3}% до $1,6.10^{-1}$%.

---

x) В варианте с предварительным отделением мешающих элементов метод позволяет определять от 5.10^{-5}% галлия.

Таблица I

Допустимые расхождения[3]

Содержание галлия, %	Допустимые расхождения отн.%
0,I - 0,I99	20
0,05 - 0,099	25
0,02 - 0,049	28
0,0I - 0,0I9	30
0,005 - 0,0099	38
0,002 - 0,0049	52
0,00I - 0,00I9	58
0,0005 - 0,00099	7I
0,0002 - 0,00049	89
0,000I - 0,000I9	98

Реактивы и материалы

I. Азотная кислота х.ч., d [x] I,40.

2. Серная кислота, х.ч., разбавленная I:I.

3. Соляная кислота, х.ч., d I,I9, разбавленная I:I (6н.) и I:3 (3н.).

4. Фтористоводородная кислота, ч.д.а., 40%-ный раствор.

5. Калий пиросернокислый (пиросульфат калия), ч.д.а.

6. Натрий хлористый, х.ч.

7. Титан треххлористый или сернокислый закисный, ч.д.а. I5%-ный раствор соли титана разбавляют равным объемом соляной кислоты d I,I9. Частично окислившийся треххлористый титан для работы не пригоден.

8. Кадмий металлический губчатый или кадмий марки КО, не содержащий галлия, в виде мелкой тонкой стружки.

9. Бутилацетат, ч.

I0. Родамин С (импортный родамин В), 0,5%-ный раствор в 6 н. соляной кислоте. Навеску 0,5г родамина С растворяют

x) d — относительная плотность.

при нагревании на водяной бане в 6 н. соляной кислоте, переносят раствор в мерную колбу на 100 мл, доливают той же кислотой до метки и фильтруют.

11. Смесь перегнанного бензола с бутилацетатом в отношении 4:1[8].

12. Смесь перегнанного бензола с диэтиловым эфиром в отношении 60:9.

13. Стандартные растворы галлия.

Раствор А - Навеску металлического галлия 0,1000г растворяют в 10 мл соляной кислоты, разбавленной 1:1, с добавкой нескольких капель пергидроля. Выпаривают досуха, остаток растворяют в 25 мл 6 н. соляной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки соляной кислотой той же концентрации. 1 мл раствора А содержит 1 мг галлия.

Раствор Б - 10 мл раствора А переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают 6 н. соляной кислотой до метки.1 мл раствора Б содержит 100 мкг галлия.

Раствор В - 10 мл раствора Б переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают 6 н.соляной кислотой до метки.1 мл раствора В содержит 10 мкг галлия.

Раствор Г - 10 мл раствора В переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают 6 н. соляной кислотой до метки.1 мл раствора Г содержит 1 мкг галлия.

Раствор Д - 10 мл раствора Г переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают 6 н. соляной кислотой до метки.1 мл раствора Д содержит 0,1 мкг галлия.

Растворы Г и Д готовят в день колориметрирования.

Аппаратура и специальная посуда

1. Флуориметр ФО-1

Стеклянные светофильтры:

а) Первичные - ЖС-16 (или 17) толщиной 3 мм + СЗС-22 толщиной 9 мм;

б) вторичные - ЖС-4 + ОС-13 + ОС-14 толщиной до 3 мм каждое.

Жидкостные светофильтры:

а) первичные -70%-ный раствор нитрата меди при толщине слоя 10 мм + 3%-ный раствор хромата калия при толщине слоя 10 мм.,

б) вторичные -36%-ный раствор бихромата натрия при толщине слоя 20 мм.

При анализе проб пользуются кюветой с толщиной слоя 10 мм.

2. Флуориметр ФАС-I с цилиндрическими кюветами. Первичный светофильтр - λ 546 ммк, вторичный - λ 610 ммк / № 4 /.

Флуориметр АНАЛИЗ-I Первичный светофильтр - λ 546 ммк, вторичный - λ 590 ммк / № 06 /;

3. Спектрофотометр СФ-4, установленный на длину волны 565 ммк. Кюветы от фотоколориметра обычные с толщиной слоя 10 или 20 мм.

4. Фотоколориметр ФЭК-56. Источник света - лампа накаливания или ртутная лампа.

Светофильтры № 6 зеленый - λ при лампе накаливания - 540 ммк; λ при ртутной лампе - 546 ммк и № 7 - λ при лампе накаливания - 582 ммк; λ при ртутной лампе- 578 ммк.

5. Фотоколориметр ФЭК-М

Светофильтры : сине-зеленый- λ 500 ммк, зеленый - λ 530 ммк. Могут быть также использованы жидкостные светофильтры 56-57[14]

6. Фотоколориметр ФЭКН-57

Светофильтры № 5 зеленый - λ 536 ммк и № 6 желтый - λ 584 ммк. Кюветы с толщиной слоя 10 мм.

7. Делительные воронки емкостью 100 мл.

8. Набор пробирок с пришлифованными пробками. Длина пробирки 25 см, внутренний диаметр 1,5 см.

ХОД АНАЛИЗА

Разложение материала

Силикатные породы и бокситы. Навеску 0,1-0,25 г истертого до 200 меш материала помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 5 мл фтористоводородной кислоты, 1-2 мл серной кислоты 1:1, тщательно перемешивают и упари -

вают на плитке с умеренным нагреванием до удаления фтористоводородной кислоты, затем на плитке с более сильным нагреванием до удаления избытка серной кислоты.

К сухому остатку прибавляют 2 г пиросульфата калия и сплавляют до получения прозрачного сплава. Сплав растворяют при слабом нагревании в 5 мл соляной кислоты I:I и, в зависимости от предполагаемого содержания галлия, разбавляют до объема IO, 25 или 50 мл той же кислотой.

Сульфидные руды. Навеску истертого до I00 меш материала помещают в стакан емкостью I00 мл, смачивают водой, приливают I0-I5 мл соляной кислоты I:I, медленно нагревают до кипения и осторожно кипятят в течение I0 минут. К остывшему раствору приливают 3-5 мл азотной кислоты d I,40 и закрывают стакан часовым стеклом. По окончании бурной реакции раствор нагревают на плитке до кипения и кипятят до прекращения выделения пузырьков газа. Упаривают досуха на водяной бане. Приливают 3 мл соляной кислоты d I,I9 и снова упаривают досуха. Эту операцию повторяют еще два раза. Сухой остаток растворяют при слабом нагревании в 5 мл соляной кислоты I:I и, в зависимости от предполагаемого содержания галлия, доводят до объема I0, 25 или 50 мл той же кислотой.

Смешанные материалы. Если исследуемый материал кроме сульфидов содержит и силикатную часть, то после разложения навески соляной и азотной кислотами нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой. Остаток вместе с фильтром озоляют в платиновой чашке и разлагают как при анализе силикатов. Фильтрат упаривают на водяной бане досуха, два раза обрабатывают соляной кислотой и снова упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в соляной кислоте I:I и присоединяют к раствору, полученному при разложении нерастворимого остатка. Объединенный раствор переносят в мерную колбу на 25 или 50 мл и доливают до метки соляной кислотой I:I.

Угли. Навеску I-5 г / в зависимости от предполагаемого содержания галлия / озоляют в муфеле при 500-550°С при достаточном доступе воздуха и выдерживают до полного

выгорания углерода. Золу переносят в платиновую чашку, смачивают водой и обрабатывают, как при анализе силикатных пород, доводя объем раствора до 10, 25 или 50 мл.

Определение галлия без отделения его от мешающих элементов экстракцией

Из раствора, полученного одним из описанных способов, отбирают аликвотную часть 1-5[x] мл в сухую пробирку с притертой пробкой. Если аликвотная часть меньше 5 мл, то доливают до 5 мл соляной кислотой 1:1, прибавляют 1,0 мл раствора треххлористого титана, нагревают до начала кипения и дают остыть до комнатной температуры. Прибавляют 0,5 мл 0,5%-ного раствора родамина С, перемешивают, приливают 6,5 мл смеси бензола с бутилацетатом или 6,5 мл эфиро-бензольной смеси, взбалтывают в течение 1 минуты и оставляют для разделения фаз на 45 минут. Затем с помощью пипетки с грушей осторожно переносят органический слой в сухую пробирку с притертой пробкой и, в зависимости от интенсивности окраски, измеряют флуоресценцию экстракта в кювете на 10 мл или поглощение на спектрофотометре или фотоколориметре при толщине слоя 10 мм.

Примечание: При анализе материала, содержащего более 0,5 мг меди в навеске, медь отделяют цементацией ее на металлическом кадмии. Для этого сухой остаток, полученный после разложения пробы одним из описанных способов, растворяют в 6 мл соляной кислоты 1:3. К холодному раствору прибавляют при перемешивании 1,5-2 г металлического кадмия. Чтобы проконтролировать полноту выделения меди, добавляют новую порцию кадмия; поверхность металла при этом не должна покрываться темным налетом. Бесцветный раствор фильтруют, промывают два раза соляной кислотой 1:3, упаривают на водяной бане досуха, остаток растворяют в соляной кислоте

х) При определении галлия в породах, содержащих более 40% окиси алюминия, аликвотная часть раствора должна соответствовать навеске не более 20 мг.

I:I, переносят в мерную колбу на 25 или 50 мл, доливают той же кислотой до метки, отбирают необходимую аликвотную часть, прибавляют родамин С и продолжают как указано выше.

Определение галлия после отделения его от мешающих элементов экстракцией бутилацетатом

Раствор, полученный одним из описанных способов, переносят в делительную воронку объемом I00 мл, прибавляют раствор треххлористого титана сначала до обесцвечивания, затем до появления фиолетовой окраски. Через 2-3 минуты приливают равный объем бутилацетата и экстрагируют хлорид галлия в течение одной минуты. После расслоения нижний слой отбрасывают, экстракт промывают один раз 5 мл соляной кислоты I:I, встряхивая 30 сек. Водную фазу сливают, а галлий, находящийся в верхнем органическом слое, дважды реэкстрагируют водой по I0 мл, взбалтывая в течение одной минуты. Водные реэкстракты сливают в стакан емкостью 50 мл, прибавляют 0,I г хлористого натрия и упаривают на водяной бане досуха. Отбирают аликвотную часть в пробирки, приливают 0,5 мл 0,5% -ного раствора родамина С и далее поступают так же, как при определении галлия с родамином С без отделения мешающих элементов.

Построение калибровочного графика

В пробирки для экстракции отбирают 0; 0,I; 0,4; I,0; 2,0; 4,0 мл раствора Д и 0,6; 0,8; I,0; I,2 мл раствора Г (0; 0,0I; 0,04; 0,I; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; I,0; I,2 мкг галлия) для флуорометрического определения или 0; 0,I; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мл раствора В (0; I,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 мкг галлия) для фотоколориметрического определения. Объем в пробирках доводят соляной кислотой I:I до 5 мл, прибавляют I мл треххлористого титана и оставляют на 3-5 минут. Добавляют 0,5 мл 0,5% -ного раствора родамина С, перемешивают, приливают 6,5 мл смеси бензола с бутилацетатом или эфиро -

бензольной смеси и экстрагируют I минуту. Через 45 минут отделяют органический слой и измеряют флуоресценцию или поглощение, как указывалось раньше.

Строят графики, откладывая по оси абсцисс содержание галлия, по оси ординат - интенсивность флуоресценции или поглощения, выраженную в показаниях шкалы гальванометра /за вычетом показания для нулевого раствора/.

По всему ходу анализа ведут глухой опыт.

Вычисление результатов анализа. Содержание галлия вычисляют по формуле:

$$\%Ga = \frac{/A-a/.Б}{В.Н.10^{-6}} \cdot 100,$$

где: А- содержание галлия в аликвотной части испытуемого раствора, найденное по калибровочному графику,мкг;

а- содержание галлия в аликвотной части раствора глухого опыта, мкг;

Б- общий объем испытуемого раствора, мл;

В- объем аликвотной части испытуемого раствора,взятой для определения,мл;

Н- навеска, г.

Литература

I. Васильев П.И, Воронкова М.А. К вопросу определения галлия с родамином С в материалах с высоким содержанием меди. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюллетень № 5 (205), 22,1960 г.

2. Васильев П.И, Подвальная Р.Л, Воронкова М.А. Флуоресцентное определение галлия с родамином С в рудах. Журн. Минеральное сырье, вып.I, 302 /1960 /

3. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности /воспроизводимости/ результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства геологии СССР, 1968 г.

4. Кучмистая Г.И. Флуорометрическое определение галлия в цинке. Зав.лаб.27, № 4, 377 /I96I /.

5. Методы определения и анализа редких элементов. М. Изд-во АН СССР, 234,I96I.

6. Методы химического анализа минерального сырья. Вып.8,ВИМС, Госгеолтехиздат,стр.35,I965.

7. Салтыкова В.С, Фабрикова Е.А.Определение галлия в минералах при помощи родаминового фотометрического метода. Журн.Анал.химия I3, № I, 63, I958.

8. Черкашина Т.В, Владимирова В.М. Современное состояние аналитической химии галлия, индия и таллия. Зав.Лаб.25, II,I307,I959.

9. Щербов Д.П. Флуорометрия в химическом анализе минерального сырья. М.Недра, стр.220,I965.

IO.Щербов Д.П, Кагарлицкая Н.В. О влиянии больших количеств некоторых элементов на флуорометрическое определение галлия с родамином С. Зав.лаб.28, № I,30, I962.

II.Щербов Д.П, Миркин В.А. Узкополосные жидкостные свето - фильтры для видимой области спектра. Зав.лаб.26, № IO, II59,I960.

12.Culkin F., Riley J.P. The spectrophotometric determination of gallium in rocks and minerals. Analyst 83, N985,208 (1958).

13.Onishi H.Detection of gallium with rhodamine B. Analyt. Chem. vol. 27, N5,832 (1955).

14. Onishi H.,Sandell E.Photometric determination of gallium with rhodamine B. Analyt. chim.Acta vol. 13, N 2, 159 (1955).

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