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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 70-Х

ГЕРМАНИЙ

МОСКВА
1968

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от I8 мая I964 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 I954 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 № 70-Х

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ С ФЕНИЛФЛУОРОНОМ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
/ВИМС/
Москва, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 70-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

/Протокол № II от 27.VI.67 г./

Зам.председателя НСАМ — В.Г.Хитров

Зам.председателя секции химико-аналитических методов НСАМ — Л.Н.Любимова

Ученый секретарь — Р.С.Фридман

Инструкция № 70-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам /протокол № 11 от 27 июня 1967 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 сентября 1967 г.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ С ФЕНИЛФЛУОРОНОМ[x/]

Сущность метода

Фенилфлуорон в кислом растворе образует с четырехвалентным германием малорастворимое комплексное соединение красного цвета[9,11]. При низком содержании германия образуется суспензия, которую стабилизируют добавлением защитного коллоида. Окраска полученного коллоидного раствора изменяется при этом от желтой в отсутствие германия через оранжевую до розово-красной при значительном содержании германия. Скорость образования окрашенного комплекса зависит от концентрации кислоты и фенилфлуорона: в 0,5-1,5 н. солянокислых растворах при содержании фенилфлуорона 0,003% окраска раствора развивается в течение 15-20 минут и лишь при очень малых количествах германия /0,25-2 мкг в 25 мл/ в течение 30 минут. Окраска устойчива 12-14 часов[8,11,12].

Максимум светопоглощения коллоидного раствора германиевого комплекса с фенилфлуороном находится в области 504-505 ммк.

Изменение интенсивности окраски растворов фенилфлуороната германия, стабилизированных желатином, несмотря на их коллоидный характер, подчиняется закону Бугера-Беера, если оптическую плот-

---

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1967 г.

ность измеряют на спектрофотометре в узком интервале длин волн.

Если оптическую плотность измеряют на фотоколориметре ФЭКН-57 со светофильтром № 4 / λ = 508 мкк/, то зависимость оптической плотности от концентрации германия отклоняется от прямой.

Чувствительность реакции позволяет из навески 0,5-1,0 г определять десятитысячные доли процента и выше.

При измерении оптической плотности на колориметре ФЭК-М с жидкостными узкополосными светофильтрами калибровочный график выпрямляется и чувствительность определения повышается[9,10]. При измерении оптической плотности на спектрофотометрах СФ-4, СФ-5 чувствительность определения германия может быть повышена до стотысячных долей процента.

В кислых растворах с фенилфлуороном таким же образом реагируют многие элементы: титан, цирконий, гафний, олово IУ, ниобий, тантал, сурьма Ш, молибден, вольфрам. Железо Ш дает с раствором фенилфлуорона красно-бурую окраску. Окислители ванадий У, хром УI, небольшие количества элементарного хлора /выделяющегося в солянокислом растворе в присутствии высших соединений марганца/ окисляют фенилфлуорон, вызывая окраску, сходную с окраской германиевого комплекса. Большие количества хлора разрушают фенилфлуорон и обесцвечивают раствор. Фтор связывает германий в прочный комплекс и этим мешает его определению[8].

Германий отделяют от мешающих элементов двумя способами.

По первому способу хлорид германия IУ экстрагируют четыреххлористым углеродом из 9 н. соляной кислоты. Мельчайшие капельки водной фазы, эмульгированные в экстракте, удаляют промыванием экстракта той же кислотой. Из четыреххлористого углерода германий реэкстрагируют водой[8].

По второму способу германий IУ отделяют дистилляцией в виде четыреххлористого германия из раствора, 6 н. по соляной кислоте[3,11]. Если концентрация соляной кислоты выше 6 н., то сначала летит хлористый водород и лишь затем перегоняется анизотропная смесь соляной кислоты и воды. Если концентрация соляной кислоты ниже 6 н., то сначала отгоняется вода, а затем анизотропная смесь. В обоих случаях нормальные условия перегонки нарушаются, о чем судят по содержанию соляной кислоты в дистилляте. В случае резкого отклонения условий перегонки от нормальных определение повторяют. Кроме того, определение соляной кислоты в дистилляте дает возможность в дальнейшем правильно регулировать кислотность раствора при проведении реакции германия с фенилфлуороном.

Трехвалентные мышьяк и сурьма отгоняются вместе с германием, поэтому при перегонке германия они должны присутствовать в нелетучей пятивалентной форме. Для этого в солянокислый раствор прибавляют перманганат калия. Выделяющийся хлор исключает возможность восстановления пятивалентных мышьяка и сурьмы в более летучие трехвалентные соединения. Тем не менее, сурьма при высоком ее содержании может в заметных количествах переходить в дистиллят. Для предотвращения этого в приборе сделана специальная насадка с каплеуловителем[3]. Олово IУ и молибден удерживают при перегонке в растворе, связывая их в комплексные соединения фосфорной кислотой[8].

Элементарный хлор, присутствуя в дистилляте, препятствует непосредственному определению германия с фенилфлуороном, поэтому для восстановления хлора в дистиллят добавляют сульфит натрия в небольшом избытке, который не мешает определению германия.

При содержании десятитысячных долей процента германия предпочтительнее пользоваться экстракционным способом отделения его от мешающих элементов, так как в этом случае определение может быть выполнено из всего объема раствора.

Силикатные породы разлагают смесью азотной, фтористоводородной и фосфорной кислот при упаривании раствора до получения густой сиропообразной массы. Упаривать с кислотами следует на водяной бане, так как при быстром удалении избытка фтористоводородной кислоты на электроплитке возможна потеря части германия в виде фторида. При высоком содержании марганца остаток после упаривания может быть окрашен в интенсивный фиолетовый цвет. В таком случае после разбавления водой высшие соединения марганца восстанавливают сульфитом натрия и повторяют выпаривание. Так как упаривание раствора не гарантирует полного удаления фтора, остатки его связывают борной кислотой[2,6].

Если проба содержит хлориды /золы углей/, то ее предварительно выщелачивают разбавленной серной кислотой[8].

Силикатные породы можно разлагать также смесью азотной, фтористоводородной и серной кислот. После выпаривания и полного удаления азотной и фтористоводородной кислот остаток серной кислоты нейтрализуют содой.

При анализе природных материалов, содержащих значительные количества германия, когда определение можно выполнить из небольшой навески /0,1-0,2 г/, материал разлагают сплавлением с перекисью натрия в никелевых или корундовых тиглях. Железные тигли применять не следует, так как в них содержится германий. Этот метод разложения можно применять также при анализе материалов с низким содержанием германия, бедных кремнекислотой, когда навеску можно увеличить

до 0,5-1 г при 3-4 г флюса, а также при анализе проб, содержащих хлориды. Сплав выщелачивают водой и избыток щелочи нейтрализуют серной кислотой.

В присутствии в растворе большого количества натриевых солей применяют дистилляционный метод отделения германия от мешающих элементов.

Большие количества кремнекислоты мешают дистилляции тетрахлорида германия. В таком случае используют кислотные методы разложения.

При определении германия в сульфидных рудах навеску обжигают при 500-600°С до выгорания сульфидной серы, затем разлагают остаток одним из указанных выше способов.

При анализе углей навеску сначала озоляют в открытом муфеле при достаточном доступе воздуха, постепенно повышая температуру до 500-550°С[x]. Если для озоления угля нужна более высокая температура или если в состав его входят хлориды, то во избежание потерь германия навеску озоляют в платиновом тигле в смеси с содой, а затем разлагают сплавлением[II].

При определении германия в железных рудах, бедных кремнекислотой, применяют упрощенный метод: германий дистиллируют в виде тетрахлорида в процессе разложения руды соляной и фосфорной кислотами /магнетитовые и гидрогематитовые руды/ или после предварительного разложения одной фосфорной кислотой /гематитовые и мартитовые руды/[I,4].

---

[x] В.А.Назаренко и Н.В.Лебедева[7] указывают, что простой способ озоления угля пригоден не для всех его разновидностей, и как общий способ рекомендуют озоление его со смесью окиси и нитрата магния.

Метод применим для определения германия в горных породах и в золах углей при его содержании от 0,0003 до 0,1%.

Допустимые расхождения[5]

Содержание германия, %	Допустимые расхождения, отн.%
0,01 - 0,05	25 - 15
0,001 - 0,01	40 - 25
0,0003 - 0,001	60 - 40

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная d 1,40[x/].

2. Кислота борная, 2 %-ный раствор.

3. Кислота серная, разбавленная 1:1.

4. Кислота соляная d 1,19; разбавленная 1:1; 9 н. раствор /750 мл соляной кислоты d 1,19 смешивают с 250 мл воды/; 1 н. раствор /82,3 мл соляной кислоты d 1,19 доливают водой до 1 л/.

5. Кислота фосфорная /орто/ d 1,7.

6. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.

7. Натр едкий, 6 н. раствор /24 г едкого натра растворяют в воде и объем раствора доводят до 100 мл/.

8. Калий марганцевокислый.

9. Натрий сернистокислый или метабисульфит натрия.

10. Натрий углекислый безводный.

11. Перекись натрия.

[x/] d – относительная плотность

I2. Желатина, I%-ный свежеприготовленный раствор. I г желатины растворяют в I00 мл дистиллированной воды, нагретой до 70°С, фильтруют и охлаждают.

I3. Фенилфлуорон, 0,05%-ный раствор. 0,25 г фенилфлуорона растворяют при нагревании на водяной бане и при перемешивании в 450 мл 96%-ного этилового спирта, в который добавлено 3 мл соляной кислоты I:I. Раствор переносят в мерную колбу на 500 мл и оставляют на ночь. Фильтруют в колбу того же объема и доливают спиртом до метки.

I4. Четыреххлористый углерод.

I5. Стандартные растворы германия.

Раствор А. 0,I44I г сухой двуокиси германия растворяют при нагревании в дистиллированной воде. Раствор переносят в мерную колбу на I00 мл и доливают водой до метки. I мл раствора А содержит I мг германия.

Раствор Б. I0 мл раствора А переносят в мерную колбу на I00мл и доливают водой до метки. I мл раствора Б содержит I00 мкг германия.

Раствор В. 5 мл раствора Б переносят в мерную колбу на I00мл и доливают водой до метки. I мл раствора В содержит 5 мкг германия. Раствор В готовят в день колориметрирования.

I6. Бумага йодкрахмальная. Если бумага со временем теряет реакционную способность, ее смачивают слабым раствором йода.

I7. Бумага лакмусовая.

I8. Фенолфталеин, 0,I%-ный спиртовой раствор.

I9. Тальк природный, порошкообразный.

Аппаратура

I. Прибор для дистилляции четыреххлористого германия. Прибор /см.рис./ состоит из круглодонной колбы емкостью 100 мл с отметкой объема 25 мл. Колба с помощью резиновой пробки соединяется с насадкой, играющей роль дефлегматора и снабженной каплеуловителем и отводной трубкой. Последняя посредством трубки из черной резины плотно присоединяется к изогнутому форштоссу шарикового холодильника. Другой конец форштосса опускают в мерный цилиндр-приемник емкостью 50 мл. Конец форштосса доходит до дна цилиндра. Приемник помещен в стакан, наполненный холодной водой.

2. Колбы конические жаростойкие емкостью 130-150 мл.

Определение германия с предварительным отделением его экстракцией четыреххлористым углеродом

Ход анализа

Разложение пробы

Силикатные породы. Навеску 0,5-1,0 г тонкоистертой пробы помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 5 мл азотной кислоты d 1,40 и упаривают на водяной бане досуха. Прибавляют 5 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты и снова упаривают досуха. Добавляют 10 мл фтористоводородной кислоты и 5 мл фосфорной кислоты d 1,7 и, изредка перемешивая, нагревают на водяной бане в течение 1-1,5 часов для удаления избытка фтористоводородной кислоты, а затем на умеренно нагревающейся электроплитке до полу-

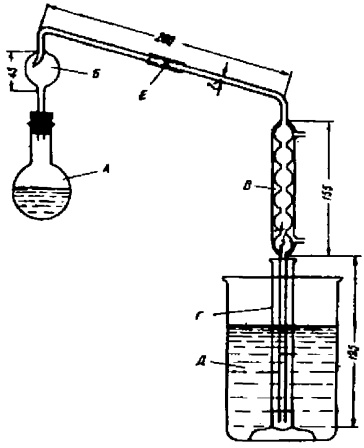


Рис. Прибор для дистилляции четыреххлористого германия.

А – перегонная колба; Б – насадка с каплеуловителем;

В – шариковый холодильник; Г – мерный цилиндр; Д – стакан;

Е – соединительная трубка из черной резины.

чения сиропообразного остатка[x]. Если материал разложился неполностью, добавляют еще 5 мл фтористоводородной кислоты и снова упаривают до сиропообразного состояния. Если остаток окрашен в интенсивный фиолетовый цвет /в присутствии высших соединений марганца/, то прибавляют немного воды и небольшими порциями кислый сернистокислый натрий /0,3-0,5 мл/ 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 0,5-1,0 г тонкоистертой пробы насыпают тонким слоем на фарфоровый противень и обжигают в муфеле при достаточном доступе воздуха при температуре 500-600°С до выгорания сульфидной серы. Остаток переносят в платиновую чашку и разлагают азотной, фтористоводородной и фосфорной кислотами, как при разложении силикатных пород.

Угли. Навеску 1-5 г угля /в зависимости от его зольности и содержания германия/ насыпают тонким слоем на фарфоровый противень и озоляют в муфеле при медленном повышении температуры до 500-550°С при достаточном доступе воздуха. После полного сгорания углистого вещества золу переносят в платиновую чашку и разлагают азотной, фтористоводородной и фосфорной кислотами, как при разложении силикатных пород.

Если в углях содержатся хлориды, то золу обрабатывают 0,5%-ной серной кислотой, отфильтровывают нерастворимый остаток

---

[x] Во избежание перегревания раствора и превращения ортофосфорной кислоты в труднорастворимую метафосфорную по предложению И.А.Блюма перед нагреванием добавляют около 0,5 мл серной кислоты d 1,84. Появление белых паров серной кислоты служит сигналом к прекращению нагревания.

и разлагают его смесью кислот как при разложении силикатов. Фильтрат, содержащий хлориды, подщелачивают аммиаком, упаривают до небольшого объема и присоединяют к жидкости, полученной при разложении кислотами нерастворимого остатка[8].

Экстракция четыреххлористого германия

Сиропообразный остаток после разложения навески переносят в стакан емкостью 50 мл с помощью 25 мл горячего 2%-ного раствора борной кислоты и, закрыв стеклом, нагревают до растворения остатка. При анализе свинцовых проб может остаться большой белый осадок фосфата свинца, на что не следует обращать внимания. Раствор охлаждают, обмывают чашку 5 мл 12 н. соляной кислоты, присоединяют жидкость к основному раствору и вновь его охлаждают. Раствор переносят в делительную воронку /делительные воронки предварительно ополаскивают 9 н. соляной кислотой/. Приливают 70 мл соляной кислоты d 1,19, добавляют 20 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют, взбалтывая 2 минуты. После разделения слоев четыреххлористый углерод сливают во вторую делительную воронку емкостью 100мл, а водный слой еще раз экстрагируют 20 мл четыреххлористого углерода, сливая органическую фазу во вторую воронку. Водный слой отбрасывают.

Соединенные экстракты во второй делительной воронке три раза промывают 9 н. соляной кислотой по 10 мл, взбалтывая каждый раз в течение 1 минуты /используя при этом третью делительную воронку емкостью 100 мл/.

Промытый экстракт реэкстрагируют дистиллированной водой в чистой делительной воронке, взбалтывая его в течение одной минуты с 6 мл воды. После разделения слоев органическую фазу сливают

в другую воронку, а водную – в мерную колбу на 25 мл. Реэкстракцию повторяют еще два раза, прибавляя каждый раз по 6 мл воды. Водные вытяжки собирают в ту же мерную колбу. Четыреххлористый углерод отбрасывают.

Фотоколориметрическое определение германия

К объединенным водным вытяжкам объемом 20 мл в мерной колбе прибавляют 2 мл соляной кислоты d I,I9, немного кристаллического сульфита натрия /на конце шпателя/ и I мл I%-ного свежеприготовленного раствора желатины, перемешивая раствор после добавления каждого реактива. Добавляют I,5 мл 0,5%-ного раствора фенилфлуорона, перемешивают, доливают водой до метки, снова перемешивают и оставляют на I час. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре ФЭКН-57 со светофильтром № 4, в кювете с толщиной слоя 50 или 20 мм по отношению к нулевому раствору, содержащему 2 мл соляной кислоты d I,I9, I мл раствора желатины и I,5 мл раствора фенилфлуорона в объеме 25 мл[x/].

При содержании германия более 25 мкг для определения берут аликвотную часть раствора: к объединенным водным вытяжкам в мерной колбе на 25 мл прибавляют 2 мл соляной кислоты d I,I9, несколько кристаллов сульфита натрия, воды до метки, перемешивают, отбирают пипеткой 2-I0 мл раствора, переносят в мерную колбу на 25 мл, приливают I н. соляную кислоту до объема 20 мл, добавляют I мл раствора желатины, перемешивают, приливают I,5 мл раствора фенилфлуорона, снова перемешивают, оставляют на I час и измеряют оптическую плотность раствора.

---

x/ При содержании германия порядка п.10^{-5}% оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре СФ-4 или СФ-5 при длине волны 505 ммк, в кювете с толщиной слоя 50 мм.

По ходу анализа ведут глухой опыт на реактивах.

Содержание германия в растворе определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочных графиков. Строят два графика:

I. В мерные колбы на 25 мл отмеривают 0; 0,2; 0,6; I,0; I,4; I,8; 2,0 мл стандартного раствора В, содержащего 5 мкг германия в I мл /0; I,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; I0,0 мкг германия/. Приливают воду до объема 20 мл, 2 мл ссляной кислоты d I,19, перемешивают, прибавляют I мл I%-ного свежеприготовленного раствора желатины, перемешивают, добавляют I,5 мл 0,05%-ного раствора фенилфлуорона и снова перемешивают. Доливают водой до метки, еще раз перемешивают и оставляют на час. Измеряют оптическую плотность растворов на ФЭКН-57 со светофильтром № 4 в кювете с толщиной слоя 50 мм по отношению к нулевому раствору.

2. В мерные колбы на 25 мл отмеривают 0; I,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора В, содержащего 5 мкг германия в I мл /0; 5; I0; 15; 20; 25 мкг германия/, добавляют те же реактивы, что и для построения первого графика, и измеряют оптическую плотность растворов на ФЭКН-57 со светофильтром № 4 в кювете с толщиной слоя 20 мм.

Строят графики, откладывая по оси абсцисс количество микрограммов германия, по оси ординат – величину оптической плотности. Графики периодически проверяют, в частности, при приготовлении нового раствора фенилфлуорона.

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

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

где: А - количество германия в испытуемом растворе, найденное по калибровочному графику, мкг;

а - количество германия в растворе глухого опыта, найденное по калибровочному графику, мкг;

Н - навеска, г.

Если германий определяют в аликвотной части раствора, результат определения соответственно увеличивают.

Определение германия с предварительным отделением его дистилляцией в виде тетрахлорида

Ход анализа

Разложение материала

Силикатные породы. Навеску 0,5-1,0 г тонкоистертого материала в платиновой чашке смачивают водой, приливают 5 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты и упаривают досуха. Добавляют 10 мл фтористоводородной кислоты, 4 мл серной кислоты 1:1 и, изредка перемешивая, упаривают на водяной бане до удаления избытка фтористоводородной кислоты. Затем помещают чашку на плитку и при умеренном нагревании продолжают упаривание до выделения густых паров серной кислоты в течение 3-5 минут. Смывают стенки чашки водой и снова упаривают до выделения паров серной кислоты. Обработку водой и упаривание повторяют трижды. Влажный остаток переносят в колбу прибора для дистилляции, избыток кислоты нейтрализуют сухой содой, охлаждают колбу холодной водой, подкисляют раствор серной кислотой 1:1 по лакмусу и доливают воду до объема 25 мл /по метке, нанесенной на стенке колбы/.

Породы с низким содержанием кремния. Навеску тонкоистертого материала 0,1-1,0 г в никелевом или корундовом тигле сплавляют с 1-4 г перекиси натрия. Сплав выщелачивают водой, переносят в колбу прибора для дистилляции /см.рис./, щелочной раствор нейтрализуют при охлаждении серной кислотой 1:1 по лакмусу и доводят раствор водой до объема 25 мл /по метке, нанесенной на стенке колбы/.

Угли. Навеску 0,5 г угля смешивают в платиновом тигле с 1,5 г тонкоистертой соды, покрывают смесь слоем воды /0,5 г/ и при хорошем доступе воздуха постепенно нагревают в муфеле до 550-600°С. При этой температуре выдерживают 1,5 часа. Когда присутствие углистого вещества становится мало заметно, содержимое тигля перемешивают и снова выдерживают при той же температуре до полного сгорания органического материала, а затем сплавляют при температуре 1000°С. Сплав охлаждают, приливают в тигель воду, осторожно нагревают до разложения сплава и переносят содержимое тигля в колбу прибора для дистилляции. По каплям при охлаждении прибавляют серную кислоту 1:1 до нейтрализации раствора и доливают воду до объема 25 мл /по метке, нанесенной на стенке колбы/.

Дистилляция германия

К раствору в колбе, полученному одним из перечисленных методов, прибавляют на конце шпателя порошок талька /для равномерного кипения жидкости/, приливают 25 мл соляной кислоты d 1,19, 0,5 мл фосфорной кислоты d 1,7, всыпают 0,5 г заранее отвешенного марганцевокислого калия, быстро присоединяют колбу к насадке прибора для дистилляции, перемешивают содержимое колбы вращательным движением и нагревают раствор до кипения. Перегонку ведут

с такой скоростью, чтобы в минуту отгонялось 2 мл дистиллята. Дистиллят собирают в приемник, в который предварительно налит I мл воды, следя за тем, чтобы конец форштосса был погружен в воду Приемник охлаждают холодной водой. По мере перегонки цилиндр постепенно опускают, не вынимая конца форштосса из дистиллята. Получив 22-23 мл дистиллята, приемник отнимают и перегонку прекращают. Раствор из цилиндра переносят в мерную колбу на 25 мл, смывая цилиндр небольшим количеством соляной кислоты I:I.

Не доводя объем раствора в колбе до метки, прибавляют небольшими порциями кристаллический сульфит натрия для восстановления элементарного хлора. Полноту восстановления проверяют следующим образом: к горлу колбы подносят смоченную водой йод-крахмальную бумажку - синяя окраска должна обесцвечиваться выделяющимся из колбы сернистым газом. Небольшой избыток сульфита натрия в дальнейшем не мешает. Раствор доливают водой до метки и перемешивают.

Фотоколориметрическое определение германия

От полученного раствора отбирают пипеткой по 5 мл в мерную колбу на 25 мл и в небольшой стакан. К раствору в стакане прибавляют 5 мл воды, I-2 капли раствора фенолфталеина и из пипетки по каплям 6 н. раствор едкого натра до появления розовой окраски. Установив таким образом, какое количество 6 н. соляной кислоты содержится в 5 мл испытуемого раствора, приливают в колбу, в которой находится другая аликвотная часть дистиллята, такое количество 6 н. соляной кислоты, чтобы довести ее содержание в растворе до 5 мл. Если на нейтрализацию раствора в стакане идет больше 5 мл раствора едкого натра, то в колбу добавляют такое количество едкого натра, чтобы нейтрализовать избыток кислоты. Если на нейтрали-

зацию раствора в стакане идет меньше 3 мл раствора едкого натра, то это служит указанием на большой недостаток кислоты при перегонке четыреххлористого германия. В таком случае перегонку повторяют, соблюдая нужную кислотность в растворе, подготовленном для перегонки /6 н. соляная кислота/.

К раствору в колбе прибавляют воду до объема 20 мл, I мл свежеприготовленного I%-ного раствора желатины, перемешивают, приливают I,5 мл 0,05%-ного раствора фенилфлуорона, снова перемешивают, доливают водой до метки и оставляют на час.

Одновременно в мерной колбе на 50 мл готовят раствор, содержащий I0 мл 6 н. соляной кислоты и все другие реактивы в двойном количестве /нулевой раствор/.

Оптическую плотность испытуемых растворов измеряют на фотоколориметре ФЭКН-57 со светофильтром № 4, в кюветах с толщиной слоя 50 или 20 мм по отношению к нулевому раствору.

Если содержание германия в 5 мл раствора превышает 25 мкг, определение повторяют, беря соответственно меньшую аликвотную часть, в которую добавляют до 5 мл соляную кислоту I:I, I5 мл воды, I мл I%-ного свежеприготовленного раствора желатины. Раствор перемешивают, прибавляют I,5 мл 0,05%-ного раствора фенилфлуорона, перемешивают, доливают водой до метки, снова перемешивают и оставляют на час.

Параллельно анализу ведут глухой опыт на реактивах.

Содержание германия в растворе определяют по тому же калибровочному графику, что и при определении германия с экстракцией четыреххлористым углеродом.

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

$$\% \ Ge = \frac{/A - a/ \cdot 25}{B \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100,$$

где: А – количество германия в аликвотной части испытуемого раствора, найденное по калибровочному графику, мкг;

а – количество германия в растворе глухого опыта, найденное по калибровочному графику, мкг;

В – объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

Н – навеска, г.

Ускоренное определение германия в железных рудах

Ход анализа

Навеску 1 г в широком фарфоровом тигле или лучше в фарфоровом противне помещают в холодную муфельную печь и, не закрывая дверцы, доводят температуру в течение часа до 500–550°С. При этой температуре продолжают обжиг еще не менее часа.

Магнетитовые и гидромагнетитовые руды. Обожженную навеску переносят в коническую жаростойкую колбу емкостью 130–150 мл с таким диаметром отверстия, чтобы ее можно было присоединить к прибору для дистилляции, приливают 10 мл фосфорной кислоты, добавляют 5–10 мг перманганата калия и тщательно перемешивают содержимое колбы вращательным движением. Когда навеска равномерно распределится в фосфорной кислоте, приливают 25 мл соляной кислоты 1:1 и присоединяют колбу к прибору для дистилляции. В приемник для дистиллята заранее вливают несколько капель воды. Перегонку ведут со скоростью 2 мл в минуту, опуская постепенно приемник вниз, но не вынимая конца форштосса из дистиллята. Когда соберется 25 мл жидкости, перегонку прекращают и раствор из цилиндра переносят в сухую колбу с пробкой.

Гематитовые и мартитовые руды. Обожженную навеску переносят в коническую жаростойкую колбу, подогнанную к прибору для перегонки, приливают 10 мл фосфорной кислоты, добавляют 5–10 мг перманганата калия, тщательно перемешивают, помещают на слабонагретую плитку и, не доводя до кипения, осторожно нагревают до удаления воды и до полного разложения материала. Чтобы еще не разложившийся материал не оседал на дне колбы, содержимое ее возможно чаще взбалтывают. Так как концентрированная фосфорная кислота разъедает стекло, обогащая раствор кремнекислотой, нагревать нужно не дольше, чем это необходимо для разложения руды.

По окончании разложения навески колбу с содержимым охлаждают, приливают 3 мл воды, 30 мл соляной кислоты 1:1, добавляют 5 мг перманганата калия, присоединяют колбу к прибору и ведут дистилляцию до тех пор, пока соберется 25 мл жидкости. Раствор переносят в сухую колбу с пробкой.

К раствору в колбе, полученному одним из указанных выше способов, прибавляют кристаллический сульфит натрия и проверяют полноту восстановления хлора с помощью йод-крахмальной бумаги.

Отбирают 5 мл раствора в мерную колбу на 25 мл с притертой пробкой. Если при большом содержании германия берут меньшую аликвотную часть, то добавляют до объема 5 мл соляную кислоту 1:1. Приливают 15 мл воды, 1 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора желатины, перемешивают, прибавляют 1,5 мл 0,05%-ного раствора фенилфлуорона, воды до метки, вновь тщательно перемешивают и оставляют на ~~ночь~~ час.

Измеряют оптическую плотность растворов на ФЭКН-57 со светофильтром № 4. При содержании германия в аликвотной части раствора до 9 мкг пользуются кюветой с толщиной слоя 50 мм, при большем содержании - кюветой с толщиной слоя 20мм.

Параллельно анализу ведут глухой опыт на реактивах.

Содержание германия в растворе определяют по тому же калибровочному графику, что и при определении германия с экстракцией четыреххлористым углеродом, и вычисляют по формуле содержание германия в исследуемом материале.

Литература

I. Васильев П.И., Подвальная Р.Л., Воронкова М.А. Упрощенный метод массового определения германия в железных рудах. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюллетень № 8 /I96/, 8, I959.

2. Васильев П.И., Подвальная Р.Л., Воронкова М.А. Устранение мешающего действия фтора при подготовке раствора для колориметрического определения германия с фенилфлуороном. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюллетень № II /2II/, 40, I960.

3. Гинзбург Л.Б., Гурьев С.Д., Шибаренкова А.П. Фотоколориметрическое определение германия с фенилфлуороном в пылях свинцового и цинкового производства. Сборник научных трудов № I0 Гинцветмета. М., Металлургиздат, I955, стр.378.

4. Горбаткина А.Е., Каплан Б.Я. Определение германия в углях. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюллетень № 3 /I67/, 20, I957; № 5 /I69/, I6, I957.

5.Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР,1960, и изменения и дополнения к ней, 1962.

6. Каминский В.С., Лейтес С.Я. Колориметрическое определение германия и галлия в углях. Бюро техн.инф. ВНИИУглеобогащения, 1958, стр. 15.

7. Назаренко В.А., Лебедева Н.В. Применение замещенных триоксифлуорона. Определение германия. Сборник научных трудов Гиредмета,т.П, 78, 1959.

8. Назаренко В.А., Лебедева Н.В., Равицкая Р.В. Методы определения германия в рудах, углях и промышленных отходах. Зав.лаб. 24, I, 9, 1958.

9. Щербов Д.П. О выборе светофильтра для фотоколориметрического определения германия с фенилфлуороном. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюллетень № 3 /179/, II, 1958.

10. Щербов Д.П., Перминова Д.Н. О составе жидкостных светофильтров для определения германия с фенилфлуороном. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС. Бюллетень № II /211/, 27, 1960.

11. Cluley H.I. The determination of Germanium: Part III, Determination in Flue, Dust, Coal and Coke, Analyst 76, No. 906,517, 530 (1951).

12. Gillis J., Hoste J., Claeys A. Un réactif spécifique du germanium; le phénylfluorone. Anal. Chim. Acta, vol 1, No.4, p.302 (1947).

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректоры: Л.Д.Шалина
Н.Т.Осипенко

Сдано в печать 12.УП.67г. Подписано к печати 9.1.68 г.
Л53069 Заказ № 55 Уч.-изд.л. 1,0 Тираж 900

Москва, Старомонетный пер.,29. ОБП 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