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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 68-Х

ТАЛЛИЙ

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 № 68-Х

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ

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

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 68-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

/Протокол № 11 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 № 68-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам /протокол № II от 27 июня 1967 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 сентября 1967г.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ

Сущность метода[x/]

Хлоридный анионный комплекс трехвалентного таллия /$TlCl_4^-$/ образует с красителями метиловым фиолетовым и кристаллическим фиолетовым прочные соединения, нерастворимые в воде, но легко растворимые в малополярных органических растворителях[1,2,3,5].

По описанному ниже методу реакцию таллия с кристаллическим фиолетовым проводят в растворе, 2М по фосфорной кислоте, содержащем хлор-ион в концентрации 0,2 г-экв/мл. Понижение концентрации фосфорной кислоты вызывает уменьшение избирательности метода, а повышение кислотности приводит к неполному извлечению таллия. Таллий I окисляют предварительно до таллия III перекисью водорода. Окрашенное соединение таллия экстрагируют бензолом.

Стабильность окраски экстракта зависит от чистоты применяемого экстрагента, поэтому следует пользоваться бензолом х.ч. /для криоскопии/ или перегнанным. Краны делительных воронок должны быть очищены от смазки. Чтобы придать экстракту бо́льшую стабиль-

---

x/ Внесена в НСАМ методической группой ИМГРЭ, 1967г.

ность, его смешивают с ацетоном. При этом устойчивость окраски практически не ограничена во времени.

Бензольный экстракт, смешанный с ацетоном, имеет максимум светопоглощения при длине волны 590–600 ммк. Оптическую плотность измеряют на фотоколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром, на ФЭКН-54 со светофильтром № 6 или на спектрофотометре СФ-4.

Закон Бугера-Беера соблюдается в интервале концентраций от 2 до 14 мкг таллия в 25 мл смеси экстракта с ацетоном.

Извлечение таллия в указанных условиях высокоизбирательно: экстрагируемые соединения с красителями образуют только золото Ш, рений УП и ртуть П. За I мкг таллия могут быть приняты I,I мкг золота, 3000 мкг рения или 1000 мкг ртути.

Извлечение таллия снижается на 10% в присутствии 15 мг вольфрама или 60–70 мг хрома Ш, или 5 мг ванадия, или 0,25 мг серебра, или I г азотной кислоты. Сурьма в условиях определения не образует соединения с красителем. Железо и молибден связываются в фосфорнокислые комплексы, которые не реагируют с красителем. Таким образом, присутствие в растворе сурьмы, железа и молибдена не мешает определению таллия.

По основному варианту инструкции материал вскрывают смесью кислот, а затем соляной кислотой переводят в хлористые соли. При такой обработке часть ртути улетучивается, основная часть серебра выпадает в осадок в виде хлорида.

Для восстановления золота и оставшихся в растворе ртути и серебра до металлов в кипящий раствор погружают медную спираль или пластинку. Таким образом полностью устраняют мешающее влияние золота /до I мг/ и практически любых количеств ртути и серебра.

Хром, содержащийся в породе в виде хромита, после кислотной обработки обычно остается в нерастворимом остатке. Основной вариант хода анализа применим, если анализируемая навеска содержит не более I мг золота, I-2 мг рения, I0-I5 мг вольфрама и 5 мг ванадия.

При более высоких содержаниях перечисленных элементов, а также при высоком содержании олова исследуемый материал вскрывают сплавлением с перекисью натрия в железном тигле. Сплав выщелачивают водой, добавляют немного пергидроля или перекиси натрия и отфильтровывают гидроокиси, содержащие таллий. Большая часть хрома, вольфрама, ванадия, рения, олова и золота остается в фильтрате. Осадок растворяют в соляной кислоте и продолжают анализ так же, как в основном варианте. Микрограммовые количества таллия отделяются с гидроокисями не полностью: возможны потери до 30% таллия /при содержании таллия I-I0 мкг/.

В некоторых природных материалах таллий связан с силикатной частью породы. При вскрытии таких пород кремневую кислоту отгоняют в виде тетрафторида и остаток обрабатывают соляной кислотой для удаления фтора.

Чувствительность метода /при навеске 1 г/ при кислотном разложении - 0,0002%, при щелочном сплавлении - 0,0006% таллия.

Метод рекомендуется для определения таллия в горных породах при содержании его от 0,0002% и выше.

Метод обеспечивает большую точность, чем предусмотрено в таблице допустимых расхождений: при содержании 0,0002% относительная ошибка составляет около 30%, при содержании 0,001-0,01% она равна 8-12%.

Допустимые расхождения[4]

Содержание таллия, %	Допустимые расхождения, отн. %
0,0I - 0,I	I0 - 5
0,00I - 0,0I	30 - I0
0,000I - 0,00I	I00 - 30

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная, d I,40[x/].

2. Кислота соляная, d I,I9 и разбавленная I:I.

3. Кислота фосфорная /орто/. Расплавляют продажную кислоту и разбавляют водой в отношении I:4 /по объему/. Относительная плотность раствора должна быть I,I6.

4. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.

5. Железо хлорное, 25%-ный водный раствор.

6. Перекись водорода, 30%-ный раствор /пергидроль/.

7. Перекись натрия.

8. Ацетон очищенный, бесцветный.

9. Бензол х.ч. /для криоскопии/ или перегнанный.

I0. Кристаллический фиолетовый, 0,2%-ный водный раствор.

II. Смесь соляной кислоты d I,I9 и азотной кислоты d I,40 в отношении 3:I.

I2. Стандартные растворы таллия.

Раствор А. Навеску 0,0500 г металлического таллия[xx/] растворяют

[x/] d - относительная плотность.

[xx/] В отсутствие металлического таллия растворяют соответствующую навеску нитрата или хлорида таллия в 0,I н. азотной кислоте.

в 5 мл азотной кислоты d I,40, упаривают до объема 2-3 мл, доводят объем водой до I5-20 мл, кипятят 3-5 минут, охлаждают, переносят раствор в мерную колбу на 500 мл и доливают до метки водой.

I мл раствора А содержит I00 мкг таллия.

Раствор Б. /готовят в день применения/. Помещают 4 мл раствора А в мерную колбу на I00 мл и доливают водой.

I мл раствора Б содержит 4 мкг таллия.

Ход анализа

Разложение материала

а/ Горные породы и окисленные руды с высоким /более I5-20%/ содержанием кремнекислоты. Навеску I г или меньше помещают в платиновую чашку и при слабом нагревании дважды обрабатывают I0-I5 мл фтористоводородной кислоты, упаривая каждый раз досуха. Сухой остаток обрабатывают три раза по 5-7 мл соляной кислоты d I,I9, упаривая каждый раз досуха и избегая при этом перегревания. Последний раз упаривают на водяной бане.

б/ Руды, содержащие более I% вольфрама, 0,5% ванадия, 5% хрома, 0,0I-0,02% золота, 0,2% рения, а также более I% касситерита. Навеску не более 0,5 г сплавляют в железном тигле с 3 г перекиси натрия. Сплав выщелачивают водой, добавляют 5-I0 капель пергидроля или 0,5 г перекиси натрия. Осадок коагулируют на бане, отфильтровывают, растворяют на фильтре в теплой соляной кислоте I:I, собирая жидкость в стакан, в котором выщелачивался сплав. Раствор упаривают на плитке до объема приблизительно 5 мл, переносят на водяную баню и выпаривают досуха.

в/ Сульфидные и окисленные руды, не содержащие больших количеств /см.выше/ мешающих элементов. Навеску I г или меньше помещают в стакан емкостью 100 мл и приливают 20-40 мл /в зависимости от величины навески/ смеси соляной и азотной кислот. После прекращения бурной реакции стакан переносят на песчаную или асбестовую баню и нагревают в течение 1,5-2 часов. Когда объем раствора уменьшится до 3-5 мл, переносят стакан на водяную баню и упаривают раствор досуха. К остатку приливают 5-10 мл соляной кислоты d 1,19 и упаривают на водяной бане досуха.

Отделение и определение таллия

К сухому остатку хлористых солей, полученному одним из перечисленных способов, приливают 25 мл фосфорной кислоты 1:4 и 10 мл воды, нагревают раствор до кипения и погружают в него медную спираль, предварительно промытую разбавленной азотной кислотой и водой Через 10 минут прекращают нагревание, вынимают спираль и обмывают ее небольшим количеством воды. Если спираль покрыта налетом золота, серебра или ртути, повторяют цементацию до тех пор, пока прекратится выделение этих металлов. Отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают фильтр 1-2 раза водой или, если осадок быстро оседает на дно стакана, декантируют раствор в другой стакан емкостью 100 мл. Объем фильтрата доводят /упариванием или разбавлением/ приблизительно до 30 мл.

К остывшему раствору прибавляют 1 мл раствора хлорного железа, 7-8 капель пергидроля и оставляют не менее, чем на 40 мин. /можно до следующего дня/. Раствор переносят в делительную воронку[x/], до-

x/ Кран делительной воронки должен быть тщательно очищен от смазки.

водят объем водой до 40 мл, приливают 20 мл бензола, 0,5 мл раствора кристаллического фиолетового и взбалтывают в течение I минуты. Через I0-I5 минут сливают водный слой, сразу же отбирают пипеткой с грушей в сухой стакан I5 мл экстракта, приливают I0 мл ацетона и перемешивают. Измеряют оптическую плотность экстракта при толщине слоя 5 см, используя в качестве раствора сравнения смесь бензола с ацетоном в отношении 3:2.

Если известно, что анализируемая навеска содержит более I4 мкг таллия, то после стояния с пергидролем раствор переносят в мерную колбу на 50 мл и доливают водой до метки. Отбирают аликвотную часть, добавляют в нее недостающее /до 25 мл/ количество раствора фосфорной кислоты I:4, переносят в делительную воронку и продолжают анализ, как указано выше.

По ходу анализа ведут глухой опыт.

Содержание таллия в растворе определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В стаканы емкостью I00 мл помещают 0; 0,5; I,0; I,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 мл стандартного раствора Б, содержащего 4 мкг таллия в I мл /0; 2; 4; 6; 8; I0; I2; I4 мкг таллия/, приливают по 25 мл фосфорной кислоты I:4, добавляют раствор хлорного железа, пергидроль и далее поступают так же, как при приготовлении испытуемого раствора. Измеряют оптическую плотность растворов по отношению к нулевому раствору. По полученным данным строят график, откладывая по оси абсцисс содержание таллия в мкг, по оси ординат - величину оптической плотности.

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

$$\% \text{ Tl} = \frac{/A - a/ \cdot V}{C \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100,$$

где: А – количество таллия, найденное в испытуемом растворе, мкг;

а – количество таллия, найденное в растворе глухого опыта, мкг;

V – общий объем раствора, мл;

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

Н – навеска, г.

Литература

I. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы определения таллия с арилметановыми красителями. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. М., ВИМС, Бюллетень № 4-5 /216-217/, 37 /1961/.

2. Блюм И.А., Соловьян И.Т., Шебалкова Г.Н. Применение арилметановых красителей в неорганическом анализе /определение сурьмы, таллия и индия/. Зав.лаб. 27, 8, 950, 1961.

3. Блюм И.А., Ульянова И.А. Определение малых содержаний таллия в рудах. Зав.лаб. 23, 3, 288, 1957.

4. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960.

5. Гурьев С.Д. Колориметрический метод определения таллия по реакции с метилфиолетовым. Сборник научных трудов Гинцветмета, № 10, М., Металлургиздат, 1955, стр. 371.

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

Сдано в печать 12.УШ.67г. Подписано к печати 9.1.68г.
Л53071 Заказ № 52 Уч.-изд.л. 0,5 Тираж 900

Москва, Старомонетный пер.,29. 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
УII.	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.	
УIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru