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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 54-Х

ИНДИЙ

МОСКВА - 1966 г.

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 № 54 - Х

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ С РОДАМИНОМ С. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ И ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ С РОДАМИНОМ 6Ж

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)
Москва, 1966 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция №54 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (Ш категория).

(Протокол № 5 от 25.I.66 г.)

Председатель НСАМ В.Г. Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов К.С. Пахомова

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № 54-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 5 от 25.I.66 г) и утверждена ВИМСом с введением в действие

с 1 октября 1966г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ С РОДАМИНОМ С[x)]

Сущность метода

Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Р.С.Лауэр[4] показали, что бромидный комплекс индия образует с катионом основного красителя родамина С в водном растворе флуоресцирующее соединение, которое экстрагируют бензолом в присутствии ацетона (для более полного извлечения). Содержание индия в бензольном экстракте определяют по интенсивности красно-оранжевой флуоресценции экстракта.

Интенсивность флуоресценции, пропорциональную содержанию индия, измеряют на флуориметре ФАС-I с лампой УФО, с первичным светофильтром λ 546 ммк и вторичным λ 610 ммк (№ 4) или визуально по шкале эталонных растворов при освещении ультрафиолетовым светом от лампы осветителя.

Подобно индию с родамином С реагируют золото Ш, молибден УI, таллий Ш, теллур IУ, селен IУ, ртуть П, сурьма У, свинец, хром УI, серебро, олово П и IУ, цинк, нитрат-ион. Железо Ш, медь I и П, ванадий У в тех же условиях вызывают розовато-фиолетовую окраску бензольного слоя[2,4].

Для отделения индия от основной массы сопутствующих элементов применяют два способа подготовки растворов.

По первому способу индий экстрагируют бутилацетатом

---

x) Внесена в ЖАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1966г. с учетом опыта работы химико-аналитической лаборатории ВСЕГЕИ.

из 5 н. раствора бромистоводородной кислоты, реэкстрагируют соляной кислотой 2:I и затем осаждают его с гидроокисью железа[I].

По второму способу, применяемому при анализе медно-свинцово-цинковых руд, не содержащих олова и других мешающих элементов, свинец отделяют в виде сульфата, а для отделения меди и цинка - осаждают индий избытком аммиака вместе с гидроокисями трехвалентных металлов[2].

Для устранения мешающего действия железа Ш и некоторых элементов переменной валентности, остающихся в растворе вместе с индием, раствор обрабатывают железом, восстановленным водородом[I]. После отделения избытка восстановителя добавляют аскорбиновую кислоту, которая восстанавливает растворенный кислород и этим обеспечивает устойчивость раствора по отношению к кислороду воздуха[2].

В процессе экстракции бутилацетатом с последующей реэкстракцией соляной кислотой олово отделяется недостаточно полно. Восстановление железом (частичное) усиливает мешающее действие олова, так как при определении индия с родамином С олово П дает более интенсивную флуоресценцию, чем олово IУ. Поэтому соединения олова предварительно удаляют из раствора как обычно, упаривая его с бромистоводородной кислотой в присутствии окислителя.

Сульфидные руды разлагают соляной и азотной кислотами. Касситеритовые руды сплавляют с перекисью натрия в железных тиглях. При извлечении сплава водой индий остается в остатке вместе с железом. Так же поступают с остатком от кислотного разложения сульфидных руд, если предполагается присутствие в них касситерита.

Метод рекомендуется для определения индия в минеральном сырье при содержании его от 0,000I % и выше.

Погрешность определения при содержании индия от 0,001 до 0,1% укладывается в допустимые расхождения (см. таблицу). Для содержания от 0,001 до 0,0001% расхождение между параллельными определениями не превышает 50% от средней величины содержания индия.

Допустимые расхождения[3]

Содержание индия, %	Допустимые расхождения, отн.%
0,01 - 0,1	30 - 10
0,001 - 0,01	50 - 30

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная х.ч., d 1,40[x)]

2. Кислота бромистоводородная, ч.д.а., d 1,38; 5н. и 2,5 н. растворы. Соответственно 716 мл и 358 мл бромистоводородной кислоты d 1,38 помещают в мерную колбу на 1 л и доливают водой до метки.

3. Кислота серная, х.ч., d 1,84; разбавленная 1:1; 1:49.

4. Кислота соляная, х.ч., d 1,19; разбавленная 2:1 и 1:2.

5. Кислота аскорбиновая.

6. Аммиак, ч.д.а., 25%-ный раствор.

7. Натр едкий, х.ч.

8. Аммоний азотнокислый, х.ч., 2%-ный нейтральный раствор.

9. Аммоний хлористый, х.ч.

10. Железо хлорное ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), ч.д.а., 1%-ный раствор 1 мл раствора содержит около 2 мг железа.

---

x) d - относительная плотность

II. Натрий углекислый, х.ч., 2%-ный раствор.

I2. Перекись водорода (пергидроль) медиц.,30%-ный раствор.

I3. Перекись натрия, о.ч.

I4. Железо металлическое, восстановленное водородом.

I5. Ацетон, ч.д.а.

I6. Бензол, х.ч. (для криоскопии).

I7. Бутилацетат, ч.

I8. Родамин С[x)], 0,25%-ный водный раствор.

I9. Стандартные растворы индия. Раствор А. 0,I г металлического индия растворяют при нагревании в азотной кислоте I:I, упаривают досуха, прибавляют 5 мл бромистоводородной кислоты d I,38 и снова упаривают досуха. Растворяют в 25 мл 2,5 н. раствора бромистоводородной кислоты, переносят в мерную колбу на I00 мл и доливают до метки той же кислотой. I мл раствора А содержит I мг индия.

Раствор Б. I0 мл раствора А переносят в мерную колбу на I00 мл и доливают до метки 2,5 н. раствором бромистоводородной кислоты. I мл раствора Б содержит I00 мкг индия.

Раствор В. I0 мл раствора Б переносят в мерную колбу на I00 мл и доливают до метки 2,5 н. раствором бромистоводородной кислоты. I мл раствора В содержит I0 мкг индия.

Раствор Г. I0 мл раствора В переносят в мерную колбу на I00 мл и доливают до метки 2,5 н. раствором бромистоводородной кислоты. I мл раствора Г содержит I мкг индия.

---

x) Родамин С соответствует импортному родамину Б.

Аппаратура

I. Флуориметр ФАС-1 с цилиндрическими кюветами [x].

2. Лампа-осветитель для флуоресцентного анализа. Можно пользоваться обычным портативным медицинским прибором, снабженным ртутно-кварцевой лампой ПРК-4, к которому добавлен увиолевый светофильтр УФС-3.

3. Набор пробирок для флуоресцентного определения. Пробирки длиной 80 см, внутренним диаметром I,5 см изготовляют из бесцветного стекла. Закрываются притлифованными пробками.

Ход анализа

Подготовка раствора для определения индия

I. Разложение пробы и отделение индия от мешающих элементов экстракцией бутилацетатом (основной вариант).

Сульфидные и полиметаллические руды. Навеску 0,I – 0,5 г в стакане емкостью I00 мл обрабатывают при слабом нагревании I0 мл соляной кислоты d I,I9. Приливают I5мл азотной кислоты d I,40 и кипятят на плитке при умеренном нагревании до полного разложения (40-50 мин). Раствор упаривают до объема 3-5 мл и продолжают упаривание почти досуха на водяной бане. Прибавляют 5 мл бромистоводородной кислоты d I,38, 4-5 капель пергидроля и, изредка перемешивая, упаривают досуха (не пересушивать!). Еще раз прибавляют 5 мл бромистоводородной кислоты и 4-5 капель пергидроля и снова упаривают досуха.

Оловянная (касситеритовая) руда. I-2 г едкого натра в железном тигле подсушивают на плитке до удаления влаги. В

---

x) Можно пользоваться также флуориметрами ФО-I и Анализ-I, построив соответствующие графики.

тигель вносят навеску 0,1 - 0,5 г исследуемого материала, насыпают сверху 1 г перекиси натрия и сплавляют при 650-700°С до получения однородного сплава.

Остывший сплав извлекают 50 мл воды в стакан и кипятят при помешивании в течение 5 минут. Остаток от выщелачивания отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором соды, смывают с фильтра обратно в стакан и фильтр промывают горячей кислотой 1:2. Содержимое стакана нагревают до растворения остатка (если нужно, добавляют соляную кислоту). Раствор переносят в фарфоровую чашку и упаривают на водяной бане досуха. Приливают 5 мл бромистоводородной кислоты (смачивая ею сухой остаток), 4-5 капель пергидроля и снова выпаривают на водяной бане досуха (не пересушивать!). Бромирование повторяют еще два раза.

Сухой остаток, полученный одним из указанных способов, растворяют в 5 мл 5 н.раствора бромистоводородной кислоты, раствор переносят в делительную воронку емкостью 50 мл и смывают стакан 5 мл 5н. раствора бромистоводородной кислоты. К раствору в делительной воронке приливают 10 мл бутилацетата и взбалтывают в течение одной минуты. Дав жидкости расслоиться, сливают водный слой, а бутилацетатную вытяжку промывают два раза 2-3 мл 5 н.раствора бромистоводородной кислоты, встряхивая каждый раз по 10-15 секунд. К промытой бутилацетатной вытяжке приливают 10мл соляной кислоты 2:1 и взбалтывают 1 мин. Отделив водный слой, реэкстракцию повторяют, добавляя такое же количество соляной кислоты, как в первый раз.

К объединенному реэкстракту в стакане емкостью 100 мл добавляют 1 мл раствора хлорного железа (2 мг железа), приливают 5 мл серной кислоты 1:1 и упаривают до начала выделения паров серной кислоты. Прибавляют осторожно под стеклом

3-4 капли пергидроля и продолжают нагревание до обильного выделения паров. Пергидроль добавляют еще 5 - 6 раз, затем раствор упаривают досуха (до ослабления выделения паров серной кислоты).

Смывают стекло и стенки стакана водой, прибавляют еще 5 мл серной кислоты I:I, вновь упаривают раствор до выделения паров серной кислоты, повторяют 2 - 3 раза обработку пергидролем (по охлаждении раствор должен быть бесцветным) и упаривают до влажных солей.

К остатку в стакане приливают 30-40 мл горячей воды, I-2 мл серной кислоты I:I, 25%-ный аммиак до резкого запаха и ставят стакан на водяную баню. Скоагулировавшийся осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, содержащей 2-3 мл 25%-ного аммиака в I л, и растворяют на фильтре 2,5 н.раствором бромистоводородной кислоты. Фильтрат собирают в мерную колбу на 25 мл.

2. Разложение пробы и отделение свинца от индия в виде сульфата; меди и цинка - аммиаком в присутствии аммониевых солей (ускоренный вариант)[x].

Навеску 0,I - 0,5 г в стакане емкостью I00 мл обрабатывают при слабом нагревании I0 мл соляной кислоты d I,I9. Приливают I5 мл азотной кислоты d I,40 и продолжают разложение при умеренном нагревании. Добавляют 6 мл серной кислоты I:I, упаривают на водяной бане, а затем на плитке до начала выделения паров серной кислоты. Охлаждают, разбавляют водой и снова упаривают. Охлаждают, приливают 60 мл воды, нагревают до кипения и растворения сернокислых солей и оставляют до следующего дня. Осадок сульфата свинца вместе

[x] Метод пригоден для определения индия в медно-свинцово-цинковых рудах, не содержащих олова и существенных количеств других мешающих элементов.

с нерастворимым остатком отфильтровывают (плотный фильтр) и промывают холодной серной кислотой I:49 и два раза водой. К фильтрату добавляют несколько капель пергидроля и кипятят до разрушения его избытка. Прибавляют 5 г хлористого аммония и осаждают гидроокиси трехвалентных металлов 25%-ным аммиаком, прибавляя избыток его 5 мл на I00 мл раствора. Дают осадку коагулироваться на водяной бане, фильтруют (фильтр средней плотности) и промывают осадок 2%-ным раствором азотнокислого аммония с несколькими каплями аммиака (2-3 мл 25%-ного аммиака на I л). Осадок смывают с фильтра водой обратно в стакан, в котором велось осаждение, растворяют его в соляной кислоте при нагревании, доливают раствор водой до I00 мл, прибавляют 5 г хлористого аммония и вновь осаждают гидроокиси избытком аммиака. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр, промывают как и в первый раз, растворяют на фильтре горячей соляной кислотой I:2, промывают фильтр горячей водой и фильтрат упаривают сначала на плитке при умеренном нагревании до объема 5 мл, а затем на водяной бане досуха. Приливают 5 мл бромистоводородной кислоты d I,38, несколько капель пергидроля и снова упаривают досуха. Обработку бромистоводородной кислотой повторяют. Сухой остаток растворяют в 2,5 н растворе бромистоводородной кислоты и раствор переносят в мерную колбу на 25 мл.

Флуоресцентное определение индия

Из раствора, полученного одним из вышеописанных способов, берут аликвотную часть от I до I4 мл и переносят в стакан емкостью 50 мл. Если аликвотная часть меньше I4 мл, доливают до этого объема 2,5 н.раствором бромистоводородной кислоты. Прибавляют 0,I г железа, восстановленного водородом, и, изредка перемешивая, оставляют на 30-40 мин. Филь-

трут через маленький фильтр, смоченный двумя-тремя каплями 2,5 н.раствора бромистоводородной кислоты, в пробирку с притертой пробкой, в которую заранее введено 50 мкг аскорбиновой кислоты. Фильтр промывают 2,5 н.раствором бромистоводородной кислоты, предварительно обработанной железом, восстановленным водородом, доводя объем раствора до 17 мл, перемешивают, прибавляют 2 мл 0,25%-ного водного раствора родамина С, перемешивают, прибавляют 1 мл ацетона и снова перемешивают. Добавляют 6 мл бензола, встряхивают в течение 30 сек. и оставляют на 10 мин для разделения фаз

I. Определение индия по интенсивности флуоресценции на флуориметре ФАС-1

От отстоявшегося раствора с помощью пипетки с грушей отделяют большую часть органического слоя[x], переносят в сухую пробирку с притертой пробкой и через 10 минут измеряют флуоресценцию бензольного экстракта с первичным светофильтром № 546 мкм и вторичным светофильтром № 4 (λ610мкм) в специальной цилиндрической кювете[xx].

Содержание индия в растворе определяют по калибровочным графикам:

Первая серия. В стаканы емкостью 50 мл отмеривают микропипеткой 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 мл стандартного раствора Г, содержащего 1 мкг индия в 1 мл (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мкг индия).

Вторая серия. В стаканы емкостью 50 мл отмеривают 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 раствора Г, содержащего 1 мкг индия в 1 мл (0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мкг индия). Доводят

[x] Органический слой можно также отделить в делительной воронке.

[xx] Кювета должна быть заполнена раствором возможно полнее.

объемы растворов 2,5н.бромистоводородной кислотой до 14 мл, прибавляют по 0,1 г железа, восстановленного водородом, и далее поступают как при подготовке испытуемого раствора.

Экстракты первой серии растворов измеряют при чувствительности, обозначенной на приборе цифрой 2, экстракты второй серии – при чувствительности "5". В обоих случаях регулируют диафрагмы УФО и ФЭУ так, чтобы наибольшему содержанию индия соответствовал отсчет "90" на шкале гальванометра.

Строят графики, откладывая по оси абсцисс содержание индия в мкг в 6 мл бензола, по оси ординат -интенсивность флуоресценции, выраженную в показаниях шкалы гальванометра (за вычетом показаний для нулевого раствора).

При измерении интенсивности флуоресценции растворов очередной партии производственных определений прибор настраивают на отсчет "90" (положение диафрагмы УФО с ФЭУ) по бензольным экстрактам стандартных растворов, содержащих 3,0 мкг индия (последний раствор первой серии) и 1,0 мкг (последний раствор второй серии). Одновременно готовят нулевой раствор; отсчеты для нулевых растворов обеих серий должны оставаться постоянными. В процессе измерения интенсивности флуоресценции испытуемых растворов режим работы прибора время от времени контролируют по стандартным растворам.

2. Визуальное определение индия по эталонной шкале

При визуальном определении индия не отделяют водную фазу, а сравнивают интенсивность флуоресценции бензольного слоя испытуемого раствора с бензольными слоями растворов эталонной шкалы при освещении ультрафиолетовым светом от лампы осветителя.

Шкалу готовят одновременно с испытуемым раствором. В стаканы емкостью 50 мл отмеривают микропипеткой 0; 0,2; 0,4;

0,6; 0,8; I,0; I,4; I,8; 2,2; 2,6; 3,0 мл стандартного раствора Г, содержащего I мкг индия в I мл (0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; I,0; I,4; I,8; 2,2; 2,6; 3,0 мкг индия) и доводят объемы растворов 2,5 н.бромистоводородной кислотой до I4 мл. Прибавляют по 0,I г железа, восстановленного водородом, и далее поступают как при подготовке испытуемого раствора.

Если интенсивность флуоресценции испытуемого раствора выходит за пределы калибровочного графика или шкалы эталонных растворов, то отбирают меньшую аликвотную часть и повторяют определение.

Параллельно анализу ведут глухой опыт на реактивах.

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

$$\% \ In = \frac{(X - X_I) \cdot V}{A \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100 = \frac{(X - X_I) \cdot 25}{A \cdot H} \cdot 10^{-4}$$

где: X – содержание индия в аликвотной части испытуемого раствора, найденное по калибровочному графику или по шкале стандартных растворов, мкг.

X_I – содержание индия в растворе глухого опыта, мкг.

V – общий объем испытуемого раствора, мл (25 мл);

A – объем аликвотной части испытуемого раствора, взятой для определения, мл;

H – навеска, г.

Литература

I. Блюм И.А., Душина Т.К. Новый флуорометрический метод определения индия. Зав. лаб. 25,2,137 (1959).

2. Васильев П.И., Подвальная Р.Л., Воронкова М.А. Флуоресцентное определение индия с родамином С в рудах. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюллетень № 5 (205), 26 (1960).

3. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю в лабораториях МГ и ОН СССР, 1960.

4. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Лауэр Р.С. Экстракционно-фотометрическое определение тантала, бора, индия и рения. Ж.анал. хим. 13,4, 396 (1958).

№ 54-Х

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ И ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ С РОДАМИНОМ 6Ж[x)]

Сущность метода

Бромидный анионный комплекс индия $(InBr)_4^-$ образует с красителями группы родаминов прочные флуоресцирующие соединения, нерастворимые в воде, но легко растворимые в некоторых органических экстрагентах.

И.А.Блюм с сотрудниками показали, что родамин 6Ж по сравнению с родамином С[5,6,7] и родамином 3Б[1,2] обеспечивает наибольшие чувствительность и избирательность определения индия[3,4].

Соединение индия с родамином 6Ж экстрагируют бензолом из раствора, 1Зн. по серной кислоте и 0,2 н. по бромистоводородной кислоте.

Содержание индия определяют по интенсивности флуоресценции экстракта. При содержании индия более 2-3 мкг измеряют оптическую плотность экстракта.

Таллий I и III, сурьма V, ртуть I и II, золото III и олово II также образуют с родамином 6Ж экстрагируемые флуоресцирующие соединения.

Железо III и медь I дают нефлуоресцирующие соединения.

При измерении интенсивности флуоресценции за 1 мкг индия могут быть приняты 5 мкг ртути, 30 мкг таллия, 150 мкг золота, 300 мкг сурьмы, 500 мкг олова.

Сульфидные руды, а также и другие руды, не содержащие значительных количеств касситерита, разлагают соляной и азотной кислотами. После отделения нерастворимого остатка осаждают гидроокиси аммиаком для отделения индия от большой части меди.

---

x) Внесена в НСАМ ЦЛ Геолого-геохимического треста № 1.

При анализе руд, содержащих более I % касситерита, навеску сплавляют с перекисью натрия или смесью едкого натра и перекиси натрия. Сплав выщелачивают водой и отфильтровывают гидроокиси, отделяя таким образом индий от большей части олова. Осадок гидроокисей растворяют и переосаждают аммиаком.

В обоих вариантах осажденные аммиаком гидроокиси растворяют в 5н.растворе бромистоводородной кислоты. Добавляют раствор трехвалентного титана для восстановления железа и экстрагируют бромид индия бутилацетатом. Индий извлекают из экстракта 8 н.раствором соляной кислоты, содержащим пергидроль. Из мешающих элементов в реэкстракт могут попасть только золото и незначительные количества сурьмы и олова. Золото и сурьму восстанавливают до нереакционноспособной формы, вводя в раствор железо, восстановленное водородом, и аскорбиновую кислоту. При анализе пробы, содержащих более I% олова, остатки его, попадающие в реэкстракт, отгоняют в виде бромида или хлорида.

Метод позволяет определять от $2\text{-}8.10^{-5}$ % индия и выше. Метод предназначен для определения индия при содержаниях его ниже тех для которых даны допустимые расхождения во "Временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР"

Допустимые расхождения[x)]

Содержание индия, %	Погрешность, отн. %
Выше 0,003	I0
0,003 - 0,00I	I0 - I5
0,00I - 0,0003	I5 - 20
0,0005 - 0,00003	20 - 30

x) По опыту работы лаборатории КазИМСа и ЦЛ Геологогеохимического треста № 1.

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная, d I,40[x)].

2. Кислота бромистоводородная d I,38 (7 н.раствор); разбавленная 5:2 (5н.раствор).

3. Кислота серная, d I,84; разбавленная I:2; разбавленная 2:3 (I5н.раствор). К 500 мл воды добавляют 415 мл серной кислоты d I,84. По охлаждении доводят объем до I л водой.

4. Кислота соляная, d I,I9.

5. Кислота аскорбиновая.

6. Аммиак, 25%-ный раствор.

7. Натр едкий.

8. Аммоний сернокислый, 1-2%-ный раствор, подщелоченный аммиаком. На I л раствора прибавляют 5-I0 мл 25%-ного аммиака.

9. Титан сернокислый закисный

I0. Титан треххлористый, раствор

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

I2. Перекись натрия.

I3. Железо, восстановленное водородом.

I4. Бензол, х.ч. или перегнанный. При перегонке отбирают фракцию, кипящую при 80°С.

I5. Бутилацетат, ч.

I6. Родамин 6Ж, 0,I %-ный раствор.

I7. Кислота бромистоводородная, разбавленная 2:5 (2н. раствор), содержащая аскорбиновую кислоту (к 200 мл бромистоводородной кислоты d I,38 добавляют 500 мл воды. За 20-30 минут до применения добавляют 0,3 - 0,5 г аскорбиновой кислоты).

x) d - относительная плотность.

I8. Кислота соляная, разбавленная 2:I и насыщенная бутилацетатом. Перед применением добавляют I мл пергидроля на I00 мл кислоты.

I9. Царская водка. Соляную кислоту d I,I9 смешивают с азотной кислотой d I,40 в отношении 3:I.

20. Стандартные растворы индия.

Раствор А. 0,0500 г металлического индия растворяют при нагревании в I5-20 мл серной кислоты I:I. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 500 мл и доливают до метки водой.

I мл раствора А содержит I00 мкг индия.

Раствор Б. I0 мл раствора А переносят в мерную колбу на I00 мл и доливают до метки серной кислотой 2:3 (I5 н.раствор).

I мл раствора Б содердит I0 мкг индия.

Раствор В. I0 мл раствора Б помещают в мерную колбу на I00 мл и доливают до метки серной кислотой 2:3 (I5 н. раствор).

I мл раствора В содержит I мкг индия. Готовят в день применения.

Ход анализа

Навеску 0,I - I,0 г помещают в стакан емкостью I00 мл и приливают 25 - 40 мл царской водки. После прекращения бурной реакции стакан помещают на песчаную баню и регулируют нагревание таким образом, чтобы упаривание раствора до объема 2-3 мл длилось не менее двух часов. Когда раствор упарится до такого объема, приливают 25-30 мл воды, нагревают до кипения и добавляют аммиак до выпадения гидроокисей и 2-3 мл избытка.

Пробы, содержащие более I% касситерита, разлагают

щелочным сплавлением. Навеску 0,5 г или меньше сплавляют в никелевом тигле с 3 г перекиси натрия или смеси едкого натра и перекиси натрия. Сплав выщелачивают 60-70 мл воды. Раствор кипятят 3-5 минут и отфильтровывают гидроокиси. Осадок смывают с фильтра в стакан, в котором выщелачивался сплав, промывают фильтр серной кислотой I:I, добавляют (если необходимо) ту же кислоту до растворения гидроокисей и переосаждают гидроокиси аммиаком так же, как после разложения навески кислотами.

Дальнейший ход анализа при обоих вариантах разложения одинаков.

Раствор выдерживают на теплой бане до коагуляции осадка, отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают 2-3 раза I-2%-ным раствором сернокислого аммония, подщелоченным аммиаком.

Осадок гидроокисей растворяют на фильтре 20 - 25 мл (при навеске не более 0,5 г) или 40-50 мл (при навеске I г) горячего раствора бромистоводородной кислоты 5:2, приливая ее небольшими порциями. Фильтрат собирают в стакан емкостью I00 мл и переносят в делительную воронку емкостью I00мл. Добавляют по каплям при перемешивании раствор треххлористого титана до появления немсчезающей лиловой окраски и 2-3 капли избытка. Приливают бутилацетат в объеме, приблизительно равном объему водного раствора, и экстрагируют в течение I минуты.

После расслоения водный слой сливают, бутилацетатную вытяжку промывают два раза по 2-3 мл бромистоводородной кислотой 5:2, встряхивая каждый раз по I0-I5 секунд. Индий извлекают из бутилацетатной вытяжки соляной кислотой 2:I, насыщенной бутилацетатом, два раза по I0 мл, встряхивая каждый раз в течение I минуты. Реэкстракты собирают в стакан емкостью I00 мл.

К солянокислой вытяжке приливают 5 мл серной кислоты I:I и I мл пергидроля для разрушения органических веществ. Раствор упаривают до выделения паров серной кислоты. Если остаток темнеет (желтоватый цвет осадка допустим), обмывают стенки стакана водой, приливают немного пергидроля и снова упаривают до тех пор, пока объем раствора не уменьшится до нескольких капель.

При анализе касситеритов (вариант с разложением сплавлением с едким натром и перекисью натрия) после этого отгоняют незначительные количества олова, которые могут пройти в реэкстракт: добавляют 7-I0 мл бромистоводородной кислоты d I,38, немного пергидроля или бромной воды и упаривают до появления паров серной кислоты. Обмывают стенки водой и снова упаривают до появления паров.

Остаток растворяют в 6-7 мл горячей серной кислоты 2:3, охлаждают и переносят раствор в пробирку, калиброванную на I0 или 25 мл. Той же кислотой доливают до метки. Вносят 0,05 - 0,I г железа, восстановленного водородом, приблизительно столько же аскорбиновой кислоты и оставляют на I час или более. Если объем раствора составлял 25 мл, берут аликвотную часть I0 мл в пробирку с притертой пробкой диаметром I2 - I5 мм; если объем раствора составлял I0 мл, раствор отфильтровывают через сухой фильтр в пробирку. Добавляют по каплям раствор сернокислого титана III до появления устойчивой фиолетовой окраски, через 5 - I0 минут добавляют 0,5 мл раствора родамина 6Ж, перемешивают, добавляют 5 мл бензола и I мл бромистоводородной кислоты 2:5, в которую добавлена аскорбиновая кислота. Сразу после добавления последнего реактива экстрагируют в течение 30 секунд.

Через 20 минут или более измеряют флуоресценцию экстракта на флуориметре или сравнивают визуально со шкалой стандартных растворов.

Пределы определяемых содержаний элемента составляют: при измерении на приборах ФО-I или ФАС-I - 0,02-3,0 мкг, при визуальном сравнении - 0,I-3,0 мкг. Для измерения флуоресценции в приборе переносят экстракт после минутного отстаивания с помощью пипетки с грушей в кювету (пробирку) флуориметра. Визуально сравнивают растворы непосредственно в экстракционных пробирках при свете ртутной лампы типа ПРК или ДРШ, защищенной черным стеклом, пропускающим ультрафиолетовое излучение (марки УФС-I или УФС-2).

При содержании индия более 3 мкг измеряют оптическую плотность экстракта. Экстракт предварительно осторожно сливают в сухую пробирку и выдерживают перед измерением не менее 20-30 минут.

Приготовление шкалы стандартных растворов для измерения флуоресценции. В пробирки с притертой пробкой отбирают 0; 0,I; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; I,0; I,3; I,5; 2,0; 2,5; 3,0 стандартного раствора В, содержащего I мкг индия в I мл (0,0; 0,I; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; I,0; I,3; I,5; 2,0; 2,5; 3,0 мкг индия), доливают до I0 мл серной кислотой 2:3, добавляют по 2-3 капли раствора сернокислого титана и через I0-I5 минут или более прибавляют краситель и экстрагируют, как описано выше.

При объективном измерении флуоресценции число эталонных растворов уменьшают до 5-6 (например: 0; 0,2; 0,5; I,0; 2,0; 3,0 мкг индия).

Растворы для построения калибровочной кривой на фотоколориметре приготовляют в пределах 0 - 20 мкг индия (0,2,4..... 20 мкг). Оптическую плотность измеряют на фотоколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром или ФЭКН-57 со спектрофильтром № 5 при толщине слоя I см.

При измерении на приборе ФАС-I используют камеру для цилиндрических кювет (пробирок с плоским дном). В качестве первичного светофильтра применяют стекло с маркировкой "546", вторичного - стекло ОС-I3.

Прибор настраивают с помощью специальных диафрагм таким образом, чтобы отсчет при измерении стеклянного эталона флуоресценции (прилагаемого к прибору) составлял некоторую заданную величину, близкую к верхнему пределу диапазона прибора (например, 60 или 80 делений при чувствительности I). После каждого измерения флуоресценции проверяют стабильность отсчета стеклянного эталона, в случае необходимости корректируя (с помощью тех же диафрагм) стрелку прибора до обусловленного положения (такой способ измерения обеспечивает стабильность градуировочного графика в течение практически неограниченного времени).

При измерениях на приборе ФО-I применяют стеклянные (А) или жидкостные (Б) светофильтры:

А. Первичный - стекла ЖС-I2 толщиной 3 мм + СС-5 толщиной 2 мм + СЗС-2I толщиной 3 мм; вторичный - стекла ЖС-4 + ОС-I2 + ОС-I3 толщиной по 3 мм каждое.

Б. Первичный - 70%-ный раствор нитрата меди при толщине слоя 30 мм + I%-ный раствор хромата калия при толщине слоя I0 мм; вторичный - 5%-ный раствор бихромата калия при толщине слоя 20 мм[8].

Сначала в прибор помещают эталонный экстракт, соответствующий 3 мкг индия; настраивают прибор таким образом, чтобы отсчет составил некоторую заданную величину, близкую к верхнему пределу шкалы измерительного прибора. Затем измеряют партию растворов, а потом снова проверяют стабильность отсчета, соответствующего 3 мкг индия.

Параллельно выполняют глубой опыт, применяя те же реактивы, что и при анализе проб.

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

$$\% \, In = \frac{(X-X_I) \cdot V}{A \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100 = \frac{(X-X_I) \cdot V}{A \cdot H} \cdot 10^{-4}$$

где: X - количество индия, найденное по графику или по шкале стандартных растворов, мкг;

X_I - количество индия, найденное в растворе глухого опыта, мкг;

V - общий объем испытуемого раствора, мл;

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

H - навеска, г.

Литература

I. Блюм И.А., Дунина Т.К. Родамин 3Б - реагент для флуориметрического определения индия. Методические материалы лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюлл. № 3 (179), I. (1958)

2. Блюм И.А., Дунина Т.К. Новый флуориметрический метод определения индия. Зав. лаб. т. 25, 1959, № 2 стр. 137.

3. Блюм И.А., Шебалкова Г.Н. Определение индия с красителями группы родаминов. Метод м-лы для лабор. геол.упр. и экспедиций. ВИМС. Бюлл. № II (211), 18.(1960).

4. Блюм И.А., Соловьян И.Т., Шебалкова Г.Н. Применение арилметановых красителей в неорганическом анализе (определение Sb,Tl,In). Зав. лаб. т. 27, 1961, № 8, стр.950.

5. Васильев П.И., Подвальная Р.Л., Воронкова М.А. Флуоресцентное определение индия с родамином С в рудах. Метод. м-лы для лабораторий геол.упр. и экспедиций. ВИМС. Бюлл. 1960, № 5 (205), 26 (1960)

6. Книпович Ю.Н., Красикова В.М., Чуенко Л.И. Определение индия в минеральном сырье. Информ. сб. ВСЕГЕИ 1959, № 18, стр. 11.

7. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Лаузр Р.С. Экстракционно-фотометрическое определение тантала, бора, индия и рения. Ж. анал. хим. т. 13, 1958, № 4, стр. 396.

8. Щербов Д.П. Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья. "Недра", 1965 г.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Н.Т.Осипенко

Сдано в печать 10/1Х-66г. Подписано к печати 18/Х1-66г.
Л81767 Заказ № 136 Уч.изд.л.1,0 Тираж 900 экз.

Москва, Старомонетный пер., 29. ОНП 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