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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 38 - Х

ГЕРМАНИЙ

М О С К В А - 1968 г.

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 № 38 - Х

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬШИХ СОДЕРЖАНИЙ ГЕРМАНИЯ В РАСТВОРАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1966

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 38-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа технологических продуктов (IУ категория).

Протокол № 4 от 21.XII.65г.

Зам.председателя НСАМ И.Ю. Соколов

Председатель секции химико-аналитических методов К.С. Пахомова

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № 38 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от 18 мая 1964г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 4 от 21.XII.65г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/II-66 г.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬШИХ СОДЕРЖАНИЙ ГЕРМАНИЯ В РАСТВОРАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ[x)]

Сущность метода

Полярографическое определение германия основано на том, что в карбонатно-комплексоновом растворе (pH= 7-9) ионы германия восстанавливаются на ртутном капельном электроде, образуя полярографическую волну с ППВ = - I,5 в (НКЭ)(рис. I).



Рис. I. Полярографическая волна восстановления германия IУ в карбонатно-комплексоновом растворе. Концентрация германия IУ-20 мкг/мл.

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1965.

Процесс восстановления четырехэлектронный, диффузионный[2].

$$Ge\ IV + 4e \longrightarrow Ge$$

Чувствительность определения составляет I мкг/мл.

Определению германия в карбонатно-комплексоновом растворе мешают мышьяк Ш и кадмий, потенциал полуволны восстановления которых близок к ППВ германия.

Железо, хром, цинк, титан, свинец при содержании каждого более 50 мг/л искажают форму волны германия.

Для отделения германия от мешающих элементов используют дистилляцию тетрахлорида германия из раствора,6 н. по соляной кислоте. Так как хлорид мышьяка Ш при дистилляции отгоняется одновременно с тетрахлоридом германия, мышьяк Ш окисляют перманганатом до мышьяка У, соединения которого нелетучи.

В методе, предложенном Г.А. Волковой и В.Г. Сочевановым [I], отгоняющийся тетрахлорид германия поглощается раствором едкого натра, содержащим комплексон Ш. Отгонку ведут до нейтрализации щелочного раствора, прибавляют буферную карбонатную смесь и полярографируют раствор[x)].

Метод рекомендуется для определения германия при содержании его в анализируемом растворе от 0,0I до I,0 г/л.

Расхождение между параллельными определениями не превышает 5-I0% отн.

---

x) В течение рабочего дня можно выполнить I0 определений.

Реактивы и материалы

I. Кислота соляная d I,I9 [x)] и разбавленная I:I, 3:I, 4:I.

2. Кислота фосфорная d I,70.

3. Едкий натр, I0 н раствор. Растворяют 420-450 г едкого натра в 500 мл воды, по охлаждении переносят раствор в мерную колбу на литр, доливают водой до метки и перемешивают. Концентрацию раствора проверяют титрованием кислотой с известным титром.

4. Калий марганцевокислый (перманганат).

5. Натрий сернистокислый (сульфит натрия) безводный.

6. Комплексон Б или трилон перекристаллизованный.

7. Карбонатная смесь. Растирают в ступке I0 г безводной соды, добавляют I00 г бикарбоната натрия и перемешивают до получения однородной смеси.

8. Типовой раствор германия.

Раствор А: навеску 0,2882 г безводной двуокиси германия х.ч. растворяют при нагревании в воде, остывший раствор переносят в мерную колбу на 200 мл, доливают водой до метки и перемешивают. В I мл раствора А содержится I мг германия.

Раствор Б: разбавляют 50 мл раствора А до I00 мл. В I мл раствора Б содержится 0,5 мг германия.

Раствор В: разбавляют I0 мл раствора А до I00 мл. В I мл раствора В содержится 0,I мг германия. Раствор В должен быть свежеприготовленным.

x)d - относительная плотность.

9. Универсальный индикатор (бумага).

IO. Фенолфталеин, I%-ный спиртовый раствор.

Аппаратура

Прибор для отгонки тетрахлорида германия (рис. 2).

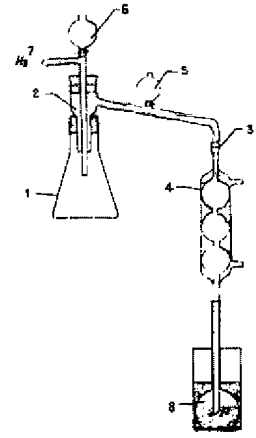


Рис. 2 . Прибор для дистилляции германия

I - коническая колба; 2 - стеклянная насадка;
3 - резиновая трубка; 4 - холодильник;
5 - воронка с краном; 6 - делительная воронка;
7 - трубка для подачи воздуха или водорода;
8 - мерная колба - приемник.

Прибор состоит из широкогорлой жаростойкой конической колбы емкостью 250 мл, в отверстие которой вставлена насадка с отводной трубкой, соединенной с шариковым холодильником. В отводную трубку впаяна воронка с краном. В насадку при помощи резиновой пробки вставлена делительная воронка с краном и с боковым ответвлением для подачи воздуха или водорода. Нижний конец холодильника опускают в мерную колбу на 100 мл, в которой тетрахлорид германия поглощается щелочным раствором комплексона Ш.

Ход анализа

Определенный объем анализируемого раствора от 5,00 до 25,00 мл (в зависимости от ожидаемого содержания германия) вносят в коническую колбу прибора для отгонки, прибавляют 5 мл фосфорной кислоты d I,7 и 0,I г перманганата (отвешивают заранее) и быстро собирают прибор. В мерную колбу, служащую приемником, наливают 20 мл I0 н. раствора едкого натра, прибавляют 0,3 г комплексона Ш, 2 г сульфита натрия, I-2 капли фенолфталеина, I5-20 мл воды и погружают ее в стакан с холодной водой x). Через делительную воронку добавляют в коническую колбу такое количество разбавленной соляной кислоты, чтобы объем раствора составлял 40 мл и чтобы он был 6 н. по соляной кислоте. Поэтому количество и разведение прибавляемой соляной кислоты зависят от объема анализируемого раствора.

x) При большом избытке щелочи фенолфталеин не дает розовой окраски и раствор остается бесцветным.

Если в анализируемом растворе содержится соляная кислота, ее следует нейтрализовать I0 н. раствором едкого натра по универсальному индикатору, а затем уже прибавлять необходимое количество разбавленной соляной кислоты.

Включают подачу воздуха или водорода и нагревают раствор в колбе[x]. Через I0-I5 минут раствор в приемной колбе, вследствие нейтрализации избытка щелочи, приобретает постепенно усиливающуюся розовую окраску, доходящую к моменту нейтрализации до максимума, и сразу обесцвечивается. Это служит указанием на окончание отгонки. Прекращают нагревание и через 0,5 - I минуту промывают весь прибор водой (3-5 мл), открыв для этого кран наполненной водой воронки на отводной трубке. Нижний конец холодильника ополаскивают водой (воду присоединяют к раствору в приемнике) и прекращают подачу воздуха.

К раствору в приемнике для более точной нейтрализации прибавляют несколько капель I0 н. раствора едкого натра до появления розового окрашивания, I-2 капли соляной кислоты d I,I9 до почти полного обесцвечивания раствора, затем добавляют 4 г карбонатной смеси, доливают водой до метки, перемешивают и через I0-I5 мин. полярографируют в пределах приложенного напряжения поляризации от I,2 до I,8 в (НКЭ).

Высоту полярографической волны измеряют по методу двух отсчетов или лучше по вычерченной полярограмме.

x) Жидкость из колбы не должна перебрасываться в холодильник: если в шариках холодильника появляются не успевающие конденсироваться белые пары, следует немедленно уменьшить нагревание.

Содержание германия находят по градуировочному графику, построенному по данным полярографирования серии эталонных растворов с заданной концентрацией германия. Строят два графика для разных содержаний германия: 0,01 мг – 1,0 мг (эталонные растворы 1-5, см. табл.) и 1,0 мг – 10,0 мг (эталонные растворы 6-10, см. табл.).

Для приготовления серии эталонных растворов в 10 мерных колб на 50 мл вводят с помощью калиброванной бюретки определенные объемы типового раствора, содержащего 0,1 мг германия в 1 мл (раствор В, колбы 1-5) или 0,5 мг германия в 1 мл (раствор Б, колбы 6-10), прибавляют 10 мл 10 н раствора едкого натра, 0,15 г комплексона Ш, 1 г сульфита натрия, 15-20 мл воды, 1-2 капли раствора фенолфталеина, перемешивают (раствор бесцветный) и медленно приливают 10 мл соляной кислоты 1:1. Оставшийся избыток щелочи нейтрализуют (из капельницы) соляной кислотой 1:1 до появления розовой окраски, а затем по каплям до обесцвечивания раствора. Для более точной нейтрализации прибавляют несколько капель раствора едкого натра до слабого порозовения и 1-2 капли соляной кислоты 1:1 до почти полного обесцвечивания раствора. Раствор охлаждают, прибавляют 2 г карбонатной смеси, доливают водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица

Эталонные растворы для построения графика

№№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание германия в эталоне, мг/мл	
I	0,00	0,000	Раствор В (0,I мг/мл)
2	I,00	0,002	
3	2,50	0,005	
4	5,00	0,0I0	
5	I0,00	0,020	
6	2,00	0,020	Раствор Б (0,5 мг/мл)
7	3,00	0,030	
8	5,00	0,050	
9	I0,00	0,I00	
I0	20,00	0,200	

При полярографировании температура испытуемых растворов должна быть одинакова с температурой, при которой полярографировались эталонные растворы.

Содержание германия в анализируемом растворе (г/л) вычисляют по формуле:

$$\text{г/л Ge} = \frac{X \cdot V}{Z} \text{ мг/мл (г/л)},$$

где: X – найденная по калибровочному графику искомая концентрация германия, мг/мл;

V – объем раствора, подготовленного к полярографированию (объем мерной колбы), мл;

Z – объем раствора, взятого для анализа, мл.

Дополнение

При отсутствии в анализируемом растворе мышьяка III и нитратов и при содержании железа III, кадмия, цинка, свинца, хрома и титана не более 50 мг/л каждого дистилляцию можно опустить. В этом случае аликвотную часть раствора (I–I0 мл) помещают в мерную колбу на 50 мл, прибавляют реактивы в том же порядке, что и в эталонные растворы для построения графиков, и через I0–I5 минут полярографируют.

Литература

I. Волкова Г.А., Сочеванов В.Г. Полярографическое определение германия в рудах и концентратах. Зав. лаб. 5, 541, I965 г.

2. Šulcek Z., Svasta J. Chem. Listy 51, 11(1957).

Технический редактор Л.Н.Хоромева
Корректор Л.Д.Малина

Сдано в печать 28.П.66г. Подписано к печати 7.УI.66г.
Заказ № 57 Л81422 Тираж 900 экз.

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 допускается отклонения на 0,5-I порядок.	
УIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru