

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



Научный совет по аналитическим
методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 86-Х

ГАЛЛИЙ

МОСКВА
1969

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 ВНИИСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВНИИСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 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 ВНИМС

Химико-аналитические методы
Инструкция № 86-Х

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ С
РОДАМИНОМ-С В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВНИМС)

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 86-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.
(Протокол № I4 от 26 декабря 1968 г.)

Председатель НСАМ
Председатель секции химико-
аналитических методов НСАМ

В.Г. Сочеванов
К.С. Пахомова

Ученый секретарь

Р.С. Фридман

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

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ С РОДАМИНОМ-С В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ^{х)}

Сущность метода

Анион хлоридного комплекса галлия образует с катионом основного красителя родамина С окрашенное флуоресцирующее соединение хлоргаллат родамина С^{12,13}, которое экстрагируется смесью бензола с диэтиловым эфиром^{6,7,10} или бензола с бутилацетатом⁸ из бн. солянокислой среды.

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

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

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

ние 3-4 часов. Максимум в спектре возбуждения флуоресценции эфиробензольного экстракта хлоргаллата родамина С находится около 565 мкм, максимум излучения - около 590 мкм⁹.

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

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

Кроме галлия в указанных условиях флуоресцирующие соединения образуют ионы золота III, сурьмы V, галлия III¹²; более слабое свечение дают теллур IV и молибден VI⁹.

Железо III окрашивает экстракт в ярко-красный цвет⁹ и мешает как флуориметрическому, так и фотокolorиметрическому определению галлия. В присутствии мышьяка V родамин С переходит в экстракт, что вызывает увеличение оптической плотности раствора. 10 мкг мышьяка принимаются за 1-2 мкг галлия^{4,10,11}.

Мешающее влияние золота III, сурьмы V, галлия III, теллура IV, молибдена VI, мышьяка V, железа III устраняют предварительным восстановлением их треххлористым титаном^{5,7,12,13}. Таллий III на холоду восстанавливается медленно, поэтому в его присутствии раствор после добавления треххлористого титана нагревают до начала кипения².

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

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

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

обычных видов минерального сырья, в частности бокситов, и при использовании достаточного количества неокислившегося трихлорида титана можно предварительно не выделять галлий⁹. Если необходимо отделить галлий от мешающих элементов, его экстрагируют из раствора, 6 н. по соляной кислоте, бутилацетатом⁴. При этом медь также отделяется от галлия.

В зависимости от состава исследуемого материала применяют различные способы разложения.

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

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

При определении галлия в углях их озолят при 500–550°C и затем поступают как при анализе силикатов⁶.

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

Интервал содержаний галлия, определяемых флуорометрически, при исходной навеске 0,25 г, объеме раствора 25 мл и аликвотной части 5 мл составляет от $1 \cdot 10^{-4}\%$ х) до $2 \cdot 10^{-3}\%$.

Интервал содержаний галлия, определяемых фотоколориметрически, при навеске 0,25 г, объеме раствора 50 мл и аликвотной части 5–1 мл составляет от $2 \cdot 10^{-3}\%$ до $1,6 \cdot 10^{-1}\%$.

х) В варианте с предварительным отделением мешающих элементов метод позволяет определять от $5 \cdot 10^{-5}\%$ галлия.

Таблица I

Допустимые расхождения³

Содержание галлия, %	Допустимые расхождения отн. %
0,1 - 0,199	20
0,05 - 0,099	25
0,02 - 0,049	28
0,01 - 0,019	30
0,005 - 0,0099	38
0,002 - 0,0049	52
0,001 - 0,0019	58
0,0005 - 0,00099	71
0,0002 - 0,00049	89
0,0001 - 0,00019	98

Реактивы и материалы

1. Азотная кислота х.ч., d^x) 1,40.
2. Серная кислота, х.ч., разбавленная 1:1.
3. Соляная кислота, х.ч., d 1,19, разбавленная 1:1 (6н) и 1:3 (3н).
4. Фтористоводородная кислота, ч.д.а., 40%-ный раствор.
5. Калий пироксернокислый (пиросульфат калия), ч.д.а.
6. Натрий хлористый, х.ч.
7. Титан треххлористый или сернокислый закисный, ч.д.а. 15%-ный раствор соли титана разбавляют равным объемом соляной кислоты d 1,19. Частично окислившийся треххлористый титан для работы не пригоден.
8. Кадмий металлический губчатый или кадмий марки К0, не содержащий галлия, в виде мелкой тонкой стружки.
9. Бутилацетат, ч.
10. Родамин С (импортный родамин В), 0,5%-ный раствор в 6 н. соляной кислоте. Навеску 0,5г родамин С растворяют х) d — относительная плотность.

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

11. Смесь перегнанного бензола с бутилацетатом в отношении 4:1⁸.

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

13. Стандартные растворы галлия.

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

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

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

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

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

Растворы Г и Д готовят в день колориметрирования.

Аппаратура и специальная посуда

1. Флуориметр ФО-1

Стеклоянные светофильтры:

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

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

Жидкостные светофильтры:

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

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

При анализе проб пользуются киветом с толщиной слоя 10 мм.

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

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

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

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

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

5. Фотоколориметр ФЭК-M
Светофильтры : сине-зеленый - λ 500 мкм, зеленый - λ 530 мкм. Могут быть также использованы жидкостные светофильтры 56-57¹⁴

6. Фотоколориметр ФЭКН-57
Светофильтры № 5 зеленый - λ 536 мкм и № 6 желтый - λ 584 мкм. Киветы с толщиной слоя 10 мм.

7. Делительные воронки емкостью 100 мл.

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

ХОД АНАЛИЗА

Разложение материала

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

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

К сухому остатку прибавляют 2 г пиросульфата калия и сплавляют до получения прозрачного сплава. Сплав растворяют при слабом нагревании в 5 мл соляной кислоты 1:1 и, в зависимости от предполагаемого содержания галлия, разбавляют до объема 10, 25 или 50 мл той же кислотой.

Сульфидные руды. Навеску истертого до 100 меш материала помещают в стакан емкостью 100 мл, смачивают водой, приливают 10-15 мл соляной кислоты 1:1, медленно нагревают до кипения и осторожно кипятят в течение 10 минут. К остывшему раствору приливают 3-5 мл азотной кислоты $d = 1,40$ и закрывают стакан часовым стеклом. По окончании бурной реакции раствор нагревают на плитке до кипения и кипятят до прекращения выделения пузырьков газа. Упаривают досуха на водяной бане. Приливают 3 мл соляной кислоты $d = 1,19$ и снова упаривают досуха. Эту операцию повторяют еще два раза. Сухой остаток растворяют при слабом нагревании в 5 мл соляной кислоты 1:1 и, в зависимости от предполагаемого содержания галлия, доводят до объема 10, 25 или 50 мл той же кислотой.

Смешанные материалы. Если исследуемый материал кроме сульфидов содержит и силикатную часть, то после разложения навески соляной и азотной кислотами нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой. Остаток вместе с фильтром озоляют в платиновой чашке и разлагают как при анализе силикатов. Фильтрат упаривают на водяной бане досуха, два раза обрабатывают соляной кислотой и снова упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в соляной кислоте 1:1 и присоединяют к раствору, полученному при разложении нерастворимого остатка. Объединенный раствор переносят в мерную колбу на 25 или 50 мл и доливают до метки соляной кислотой 1:1.

Угли. Навеску 1-5 г / в зависимости от предполагаемого содержания галлия / озоляют в муфеле при 500-550°C при достаточном доступе воздуха и выдерживают до полного

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

**Определение галлия без отделения его
от мешающих элементов экстракцией**

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

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

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

1:1, переносят в мерную колбу на 25 или 50 мл, доливает той же кислотой до метки, отбирают необходимую аликвотную часть, прибавляют родамин С и продолжают как указано выше.

Определение галлия после отделения его от мешающих элементов экстракцией бутилацетатом

Раствор, полученный одним из описанных способов, переносят в делительную воронку объемом 100 мл, прибавляют раствор треххлористого титана сначала до обесцвечивания, затем до появления фиолетовой окраски. Через 2-3 минуты приливают равный объем бутилацетата и экстрагируют хлорид галлия в течение одной минуты. После расслоения нижний слой отбрасывают, экстракт промывают один раз 5 мл соляной кислоты 1:1, встряхивая 30 сек. Водную фазу сливают, а галлий, находящийся в верхнем органическом слое, дважды реэкстрагируют водой по 10 мл, взбалтывая в течение одной минуты. Водные реэкстракты сливают в стакан емкостью 50 мл, прибавляют 0,1 г хлористого натрия и упаривают на водяной бане досуха. Отбирают аликвотную часть в пробирки, приливают 0,5 мл 0,5% -ного раствора родамина С и далее поступают так же, как при определении галлия с родамином С без отделения мешающих элементов.

Построение калибровочного графика

В пробирки для экстракции отбирают 0; 0,1; 0,4; 1,0; 2,0; 4,0 мл раствора Д и 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 мл раствора Г (0; 0,01; 0,04; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 мкг галлия) для флуорометрического определения или 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мл раствора В (0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 мкг галлия) для фотоколориметрического определения. Объем в пробирках доводят соляной кислотой 1:1 до 5 мл, прибавляют 1 мл треххлористого титана и оставляют на 3-5 минут. Добавляют 0,5 мл 0,5% -ного раствора родамина С, перемешивают, приливают 6,5 мл смеси бензола с бутилацетатом или эфиром -

бензольной смеси и экстрагируют 1 минуту. Через 45 минут отделяют органический слой и измеряют флуоресценцию или поглощение, как указывалось раньше.

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

По всему ходу анализа ведут глухой опыт.

Вычисление результатов анализа. Содержание галлия вычисляют по формуле:

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

- где: А — содержание галлия в аликвотной части испытуемого раствора, найденное по калибровочному графику, мкг;
 а — содержание галлия в аликвотной части раствора глухого опыта, мкг;
 В — общий объем испытуемого раствора, мл;
 В — объем аликвотной части испытуемого раствора, взятой для определения, мл;
 Н — навеска, г.

Литература

1. Васильев П.И., Воронкова М.А. К вопросу определения галлия с родамином С в материалах с высоким содержанием меди. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюллетень № 5 (205), 22, 1960 г.
2. Васильев П.И., Подвальная Р.Л., Воронкова М.А. Флуоресцентное определение галлия с родамином С в рудах. Журн. Минеральное сырье, вып. I, 302 /1960 /
3. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности /воспроизводимости/ результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства геологии СССР, 1968 г.

4. Кучмистая Г.И. Флуорометрическое определение галлия в цинке. Зав.лаб.27, № 4, 377 /1961 /.
5. Методы определения и анализа редких элементов. М. Изд-во АН СССР, 234,1961.
6. Методы химического анализа минерального сырья. Вып.8,ВИМС, Гостеолтехиздат,стр.35,1965.
7. Салтыкова В.С, Фабрикова Е.А.Определение галлия в минералах при помощи родаминового фотометрического метода. Журн.Анал.химия 13, № I, 63, 1958.
8. Черкашина Т.В, Владимиров В.М. Современное состояние аналитической химии галлия, индия и таллия. Зав.Лаб.25, II,1307,1959.
9. Щербов Д.П. Флуорометрия в химическом анализе минерального сырья. М.Недра, стр.220,1965.
- 10.Щербов Д.П, Кагарлицкая Н.В. О влиянии больших количеств некоторых элементов на флуорометрическое определение галлия с родамином С. Зав.лаб.28, № I,30, 1962.
- II.Щербов Д.П, Миркин В.А. Узкополосные жидкостные свето - фильтры для видимой области спектра. Зав.лаб.26, № IO, II59,1960.
- 12.Culkin F., Riley J.P. The spectrophotometric determination of gallium in rocks and minerals. Analyst 83, N985,208 (1958).
- 13.Onishi H.Detection of gallium with rhodamine B. Analyt. Chem. vol. 27, N5,832 (1955).
14. Onishi H.,Sandell E.Photometric determination of gallium with rhodamine B. Analyt. chim.Acta vol. 13, N 2, 159 (1955).

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я
лабораторных методов анализа минерального сырья по их наз-
начению и достигаемой точности

Кате- гория анали- за	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрила- бораторного контроля	Кoeffи- циент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы гор- ных пород и минера- лов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пре- делах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядо- вых проб	Массовый анализ гео- логических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контроль- ных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IV.	Анализ техноло- гических продук- тов	Текущий контроль тех- нологических процес- сов	Ошибки анализа могут укладываться в расши- ренные допуски по осо- бой договоренности с заказчиком.	I-2
V.	Особо точный анализ геохи- мических проб	Определение редких и рассеянных элемен- тов и "элементов- спутников" при близких к кларковому содержа- нию.	Ошибка определения не должна превышать поло- вины допуска; для низ- ких содержаний, для которых допуски отсут- ствуют, - по догово- ренности с заказ- чиком.	0,5
VI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при гео- химических и других исследованиях с по- вышенной чувстви- тельностью и высокой про- изводительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержа- ний, для которых до- пуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
VII.	Полуколичествен- ный анализ	Качественная харак- теристика минераль- ного сырья с ориен- тировочным указани- ем содержания эле- ментов, применяемая при металлометриче- ской съемке и др. поисковых геологи- ческих работах	При определении содер- жания элемента допуска- ются отклонения на 0,5-I порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное опреде- ление присутствия элемента в минераль- ном сырье.	Точность определения не нормируется	