

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.

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлением 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 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. Разножжение 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 - X

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

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

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от  
18 мая 1964 г. инструкция №54 - X рассмотрена и рекомен-  
дована Научным Советом по аналитическим методам к примене-  
нию для анализа рядовых проб (II категория).

(Протокол № 5 от 25.1.66 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 25.1.66 г) и утверждена ВИМСом с введением в действие.

с 1 октября 1966г.

## ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ С РОДАМИНОМ С<sup>х)</sup>

### Сущность метода

Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Р.С.Лауэр<sup>4</sup> 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-І с лампой УФО, с первичным светофильтром  $\lambda$  546 мкм и вторичным  $\lambda$  610 мкм (№ 4) или визуально по шкале эталонных растворов при освещении ультрафиолетовым светом от лампы осветителя.

Подобно индию с родамином С реагируют золото ІІ, молибден ІІ, таллий ІІ, теллур ІІ, селен ІІ, ртуть ІІ, сурьма ІІ, свинец, хром ІІ, серебро, олово ІІ и ІІІ, цинк, нитрат-ион. Железо ІІ, медь І и ІІ, ванадий ІІ в тех же условиях вызывают розовато-фиолетовую окраску бензольного слоя<sup>2,4</sup>.

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

По первому способу индий экстрагируют бутилацетатом

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

из 5 н. раствора бромистоводородной кислоты, разэкстрагируют соляной кислотой 2:1 и затем осаждают его с гидроокисью железа<sup>I</sup>.

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<sup>2</sup>.

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

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

Сульфидные руды разлагают соляной и азотной кислотами. Кассiterитовые 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 0,0001 % 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<sup>3</sup>

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 I,40<sup>x)</sup>
2. Кислота бромистоводородная, ч.д.а., d I,38; 5н.и 2,5 н. растворы. Соответственно 716 мл и 358 мл бромистоводородной кислоты d I,38 помещают в мерную колбу на 1 л и доливают водой до метки.
3. Кислота серная, х.ч., d I,84; разбавленная I:I; I:49.
4. Кислота соляная, х.ч., d I,19; разбавленная 2:I и I: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 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ч.д.а., 1%-ный раствор 1 мл раствора содержит около 2 мг железа.

<sup>x)</sup> d - относительная плотность

II. Натрий углекислый, х.ч., 2%-ный раствор. № 54-Х

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

IV. Перекись натрия, о.ч.

V. Железо металлическое, восстановленное водородом.

VI. Ацетон, ч.д.а.

VII. Бензол, х.ч. (для криоскопии).

VIII. Бутилацетат, ч.

X. Родамин С<sup>X</sup>, 0,25%-ный водный раствор.

Стандартные растворы индия. Раствор А. 0,1 г металлического индия растворяют при нагревании в азотной кислоте 1:1, упаривают досуха, прибавляют 5 мл бромистоводородной кислоты d 1,38 и снова упаривают досуха. Растворяют в 25 мл 2,5 н. раствора бромистоводородной кислоты, переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки той же кислотой. 1 мл раствора А содержит 1 мг индия.

Раствор Б. 10 мл раствора А переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки 2,5 н. раствором бромистоводородной кислоты. 1 мл раствора Б содержит 100 мкг индия.

Раствор В. 10 мл раствора Б переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки 2,5 н. раствором бромистоводородной кислоты. 1 мл раствора В содержит 10 мкг индия.

Раствор Г. 10 мл раствора В переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки 2,5 н. раствором бромистоводородной кислоты. 1 мл раствора Г содержит 1 мкг индия.

<sup>X</sup>) Родамин С соответствует импортному родамину Б.

### Аппаратура

1. Флуориметр ФАС-1 с цилиндрическими кюветами <sup>х)</sup>.
2. Лампа-осветитель для флуоресцентного анализа. Можно пользоваться обычным портативным медицинским прибором, снабженным ртутно-кварцевой лампой РРК-4, к которому добавлен увиолевый светофильтр УФС-3.
3. Набор пробирок для флуоресцентного определения. Пробирки длиной 80 см, внутренним диаметром 1,5 см изготавливают из бесцветного стекла. Закрываются притертыми пробками.

### Ход анализа

#### Подготовка раствора для определения индия

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

Сульфидные и полиметаллические руды. Навеску 0,1 – 0,5 г в стакане емкостью 100 мл обрабатывают при слабом нагревании 10 мл соляной кислоты  $d = 1,19$ . Приливают 15 мл азотной кислоты  $d = 1,40$  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  $d = 1,38$ , 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 (кассiterитовая) руда. 1–2 г щелочного матра в железном тигле подсушивают на плитке до удаления влаги. В

<sup>х)</sup> Можно пользоваться также флуориметрами ФО-1 и Анализ-1, 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 ее 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 ёмкостью 50 мл и смывают стакан 5 мл 5 н. раствора бромистоводородной кислоты. К раствору в делительной воронке приливают 10 мл бутилацетата и взбалтывают в течение одной минуты. Дав жидкости расслиться, 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 10 мл соляной кислоты 2:1 и взбалтывают 1 мин. Отделив водный слой, рекстрагируют повторяют, добавляя такое же количество соляной кислоты, как в первый раз.

К объединенному рекстракту в стакане ёмкостью 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 8

3-4 капли пергидрола 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 охлаждению раствор должен быть бесцветным) и упаривают до влажных солей.

К остатку в стакане приливают 30-40 мл горячей воды, 1-2 мл серной кислоты I:I, 25%-ный аммиак до резкого запаха и ставят стакан на юдиную баню. Скоагулировавшийся осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, содержащей 2-3 мл 25%-ного аммиака в 1 л, и растворяют на фильтре 2,5 л 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 аммонийных солей (ускоренный вариант).<sup>x)</sup>

Навеску 0,1 - 0,5 г в стакане ёмкостью 100 мл обрабатывают при слабом нагревании 10 мл соляной кислоты d 1,19. Приливают 15 мл азотной кислоты d 1,40 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 растворяения сернокислых солей и оставляют до следующего дня. Осадок сульфата свинца вместе

<sup>x)</sup> Метод пригоден для определения индия в медно-свинцово-цинковых рудах, не содержащих олова и существенных количеств других мешающих элементов.

с нерастворимым остатком отфильтровывают (漉очный 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 гидроксиды трехвалентных металлов 25%-ным аммиаком, прибавляя избыток его 5 мл на 100 мл раствора. Дают осадку синтезироваться на водяной бане, фильтруют (фильтр средней плотности) и прочищают осадок 2%-ным раствором азотнокислого аммония с несколькими каплями аммиака (2-3 мл 25%-ного аммиака на 1 л). Осадок смывают с фильтра водой обратно в стакан, в котором ведется осаждение, растворяют его в соляной кислоте при нагревании, доливают раствор водой до 100 мл, прибавляют 5 г хлористого аммония и вновь осаждают гидроксиды 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 плите при умеренном нагревании до объема 5 мл, а затем на водяной бане досуха. Приливают 5 мл бромистоводородной кислоты d 1,38, несколько капель пергидроля и снова упаривают досуха. Обработку бромистоводородной кислотой повторяют. Сухой остаток растворяют в 2,5 к растворе бромистоводородной кислоты и раствор переносят в мерную колбу ча 25 мл.

#### Флуоресцентное определение индия

Из раствора, полученного одним из вышеописанных способов, берут аликвотную часть от 1 до 14 мл и перенесут в стакан емкостью 50 мл. Если аликвотная часть меньше 1<sup>h</sup> мл, доливают до этого объема 2,5 к раствором бромистоводородной кислоты. Прибавляют 0,1 г железа, восстановленного водородом, и, изредка перемешивая, оставляют на 30-40 мин. Фильт-

труют через маленький фильтр, смоченный даумя-тремп каплями 2,5 н. раствора бромистоводородной кислоты, в пробирку с пришлифованной 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, перенесивают, прибавляют 2 мл 0,25%-ного водного раствора родамина С, перемешивают, прибавляют 1 мл ацетона и снова перемешивают. Добавляют 6 мл бензола, встряхивают 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 пилетки с грушей отделяют большую часть органического слоя<sup>x)</sup>, переносят в сухую пробирку с притертой пробкой и через 10 минут измеряют флуоресценцию бензольного экстракта с первичным светофильтром № 546 мкм и вторичным светофильтром № 4 ( $\lambda_{610}$ мкм) в специальной цилиндрической кювете<sup>xx)</sup>.

Содержание индия в растворе определяют по калибровочным графикам:

Первая серия. В стаканы емкостью 50 мл отмеривают микролитрой 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

<sup>x)</sup>Органический слой можно также отделить в делительной воронке.

<sup>xx)</sup>Кювета должна быть заполнена раствором возможно полнее.

объемы растворов 2,5% бромистоводородной кислотой до 14 мл, прибавляют по 0,1 г мелеза, 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 отмеряют микропипеткой 0; 0,2; 0,4;

0,6; 0,8; 1,0; 1,4; 1,8; 2,2; 2,6; 3,0 мл стандартного раствора Г, содержащего 1 мкг индия в 1 мл (0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,4; 1,8; 2,2; 2,6; 3,0 мкг индия) и доводят объемы растворов 2,5 н.бресмистоводородной кислотой до 14 мл. Прибавляют по 0,1 г хлората, 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 реагентах.

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

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

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;

$H$  – концентрация, г.

### Литература

1. Блюм И.А., Душнина Т.К. Новый флуорометрический метод определения индия. Зав. лаб. 25.2, I37 (1959).
2. Васильев П.И., Подвальная Р.А., 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 внутримлабораторному контролю в лабораториях МГ и ОН СССР, 1960.
4. Полузятов Н.С., Кононенко Л.И., Дауэр Р.С. Экстракционно-фотометрическое определение tantalа, бора, индия и рения. Ж.анал. хим. 13, 4, 396 (1958).

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ И ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ИНДИЯ С РОДАМИНОМ 6Х<sup>X)</sup>

Сущность метода

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

И.А.Блюм с сотрудниками показали, что родамин 6Х по сравнению с родамином С<sup>5,6,7</sup> и родамином ЗБ<sup>1,2</sup> обеспечивает наибольшие чувствительность и избирательность определения индия<sup>3,4</sup>.

Соединение индия с родамином 6Х экстрагируют бензолом из раствора, I3н. по серной кислоте и 0,2 я. по бромистоводородной кислоте.

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

Таллий I и II, сурьма Y, ртуть I и II, золото III и олово II также образуют с родамином 6Х 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 кассiterита, разлагают соляной и азотной кислотами. После отделения нерастворимого остатка осаждают гидроокисью аммония для отделения индия от большей части меди.

<sup>X)</sup> Внесена в НСАМ ЦД Геологого-геохимического треста № I.

При анализе руд, содержащих более 1 % кассiterита, на-веску сплавляют с перекисью натрия или смесью щелочного натрия и перекиси натрия. Сплав выделяют водой и отфильтровывают гидроокись, отделяя таким образом индий от большей части олова. Осадок гидроокисей растворяют и переосаждают аммиаком.

В обоих вариантах осажденные аммиаком гидроокиси растворяют в 5 н. растворе бромистоводородной кислоты. Добавляют раствор трехвалентного титана для восстановления железа и экстрагируют бромид индии бутилацетатом. Индий извлекают из экстракта 8 н. раствором соляной кислоты, содержащей пергидроль. Из имеющихся 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 вследствием аскорбиновой кислоты. При анализе пробы, содержащих более 1% олова, остатки его, попадающие в реэкстракт, отгоняют в виде бромида или хлорида.

Метод позволяет определять от  $2\text{--}8 \cdot 10^{-5}$  % индия и выше. Метод предназначен для определения индия при содержаниях его ниже тех для которых даны допустимые расхождения в "Временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОК СССР".

Допустимые расхождения<sup>x)</sup>

Содержание индия, %	Погрешность, отн. %
Выше 0,003	10
0,003 - 0,001	10 - 15
0,001 - 0,0003	15 - 20
0,0005 - 0,00003	20 - 30

<sup>x)</sup> По опыту работы лаборатории КазИМСа и ЦД Геологогеохимического треста № 1.

## Реактивы и материалы

- I. Кислота азотная,  $\text{d} \text{ I},40^{\text{X}}$ .
  2. Кислота бромистоводородная  $\text{d} \text{ I},38$  (7 н.раствор); разбавленная 5:2 (5н.раствор).
  3. Кислота серная,  $\text{d} \text{ I},84$ ; разбавленная 1:2; разбавленная 2:3 (15н.раствор). К 500 мл воды добавляют 415 мл серной кислоты  $\text{d} \text{ I},84$ . По охлаждению доводят объем до 1 л водой.
  4. Кислота соляная,  $\text{d} \text{ I},19$ .
  5. Кислота аскорбиновая.
  6. Аммиак, 25%-ный раствор.
  7. Натр щелкий.
  8. Аммоний сернокислый, 1-25%-ный раствор, подщелоченный аммиаком. На 1 л раствора прибавляют 5-10 мл 25%-ного аммиака.
  9. Титан сернокислый окислительный
  10. Титан треххлористый, раствор
  11. Перекись водорода, 30%-ный раствор (пергидроль).
  12. Перекись натрия.
  13. Железо, восстановленное водородом.
  14. Бензол, х.ч. или перегнанный. При перегонке отбирают фракцию, кипящую при  $80^{\circ}\text{C}$ .
  15. Бутилацетат, ч.
  16. Родамин 6 $\text{X}$ , 0,1 % -ный раствор.
  17. Кислота бромистоводородная, разбавленная 2:5 (2н. раствор), содержащая аскорбиновую кислоту (к 200 мл бромистоводородной кислоты  $\text{d} \text{ I},38$  добавляют 500 мл воды. За 20-30 минут до применения добавляют 0,3 – 0,5 г аскорбиновой кислоты).
- $\text{X})$   $\text{d}$  – относительная плотность.

18. Кислота соляная, разбавленная 2:I и насыщенная бутилацетатом. Перед применением добавляют 1 мл пергидролия на 100 мл кислоты.

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

20. Стандартные растворы индия.

Раствор А. 0,0500 г металлического индия растворяют при нагревании в 15-20 мл серной кислоты I:I. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 500 мл и доливают до метки водой.

1 мл раствора А содержит 100 мкг индия.

Раствор Б. 10 мл раствора А переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки серной кислотой 2:3 (15 и .раствор).

1 мл раствора Б содержит 10 мкг индия.

Раствор В. 10 мл раствора Б помещают в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки серной кислотой 2:3 (15 и .раствор).

1 мл раствора В содержит 1 мкг индия. Готовят в день применения.

#### Ход анализа

Навеску 0,I - I,O г помещают в стакан ёмкостью 100 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 гидроксидей и 2-3 мл избытка.

Пробы, содержащие более 1% кассiterита, 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 смыают с фильтра в стакан, в котором выщелачивался сплав, промывают фильтр серной кислотой I:I, добавляют (если необходимо) ту же кислоту до растворения гидроокисей и переносят 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 1 г) горячего раствора бромистоводородной кислоты 5:2, приливая ее небольшими порциями. Фильтрат собирают в стакан ёмкостью 100 мл и переносят в делительную воронку ёмкостью 100 мл. Добавляют по каплям при перемешивании раствор треххлористого титана до появления исчезающей лиловой окраски и 2–3 капли избытка. Приливают бутилацетат в объеме, приблизительно равном объему водного раствора, и экстрагируют в течение 1 минуты.

После расслоения водный слой сливают, бутилацетатную вытяжку промывают два раза по 2–3 мл бромистоводородной кислотой 5:2, встряхивая каждый раз по 10–15 секунд. Индий извлекают из бутилацетатной вытяжки соляной кислотой 2:I, насыщенной бутилацетатом, два раза по 10 мл, встряхивая каждый раз в течение 1 минуты. Резэкстракти собирают в стакан ёмкостью 100 мл.

К солянокислой вытяжке приливают 5 мл серной кислоты I:1 и 1 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 сплава-литьем с щелочью натром и перекисью натрия) после этого отгоняют незначительные количества олова, которые могут пройти в разэкстракт: добавляют 7-10 мл бромистоводородной кислоты d 1,38, 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 10 или 25 мл. Той же кислотой доливают до метки. Вносят 0,05 - 0,1 г железа, восстановленного водородом, приблизительно столько же аскорбиновой кислоты и оставляют на 1 час или более. Если объем раствора составлял 25 мл, берут аликвотную часть 10 мл в пробирку с притертой пробкой диаметром 12 - 15 мм; если объем раствора составлял 10 мл, раствор отфильтровывают через сухой фильтр в пробирку.Добавляют по каплям раствор сернокислого титана II до появления устойчивой фиолетовой окраски, через 5 - 10 минут добавляют 0,5 мл раствора родамина 6Ж, перемешивают, добавляют 5 мл бензола и 1 мл бромистоводородной кислоты 2:5, в которую добавлена аскорбиновая кислота. Сразу после добавления последнего реагента 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-1 или ФАС-1 - 0,02-3,0 мкг, при визуальном сравнении - 0,1-3,0 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 (модели УФС-1 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; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,3; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 стандартного раствора В, содержащего 1 мкг индия в 1 мл (0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,3; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мкг индия), делят до 10 мл серной кислотой 2:3, добавляют по 2-3 капли раствора сернокислого титана и через 10-15 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; 1,0; 2,0; 3,0 мкг индия).

Растворы для построения калибровочной кривой на фотоколориметре приготавливают 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 1 см.

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

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 установленного положения (такой способ измерения обеспечивает стабильность градуировочного графика в течение практически неограниченного времени).

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

А. Первичный - стекла ЖС-І2 толщиной 3 мм + СС-5 толщиной 2 мм + СЗС-2І толщиной 3 мм; вторичный - стекла ЕС-4 + ОС-І2 + ОС-ІЗ толщиной по 3 мм каждое.

Б. Первичный - 70%-ный раствор нитрата меди при толщине слоя 30 мм + 1%-ный раствор хромата калия при толщине слоя 10 мм; вторичный - 5%-ный раствор бихромата калия при толщине слоя 20 мм<sup>8</sup>.

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 глубокий опыт, применяя те же реактивы, что и при анализе проб.

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

$$\% \text{ In} = \frac{(X - X_1) \cdot V}{A \cdot H \cdot 10^5} \cdot 100 = \frac{(X - X_1) \cdot V}{A \cdot H} \cdot 10^{-4}$$

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

$X_1$  – количество индия, найденное в растворе глухого опыта, мкг;

$V$  – общий объем испытуемого раствора, мл;

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

$H$  – навеска, г.

#### Литература

1. Блюм И.А., Душнина Т.К. Родамин ЗБ – реагент для флуориметрического определения индия. Методические материалы лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюлл. № 3 (I79), I. (1958)

2. Блюм И.А., Душнина 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 №-лы для лабор. геол.упр. и экспедиций. ВИМС. Бюлл. № II (II), 18.( 1960 ).

4. Блюм И.А., Соловьев 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 №-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. II.

7. Полуактов Н.С., Кононенко Л.И., Даур Р.С. Экстракционно-фотометрическое определение tantalа, бора, индия и рения. И. анал. хим. т. I3, 1958, № 4, стр. 396.

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

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

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

Москва , Старомонетный пер., 29. ОФП ВИМСа

**КЛАССИФИКАЦИЯ**  
**лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначения 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
IV.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
V.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к клярковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
VI.	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
VII.	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 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения нормируется	