

НАУЧНЫЕ ЗАМЕТКИ

С. А. ДЕХТРИКЯН

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ
В ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КВАРЦ-СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ
БЕЗ ЭКСТРАКЦИИ

Этот метод был разработан в Уральском Научно-исследовательском и в Проектном институте медной промышленности В. А. Ошманом и В. М. Вольковым, и внедрен в производство на медеплавильных и свинцово-цинковых заводах. Нами этот метод был разработан для определения германия в некоторых сульфидных минералах, кварц-сульфидах и пылях.

Фенилфлуорон в кислом растворе образует с германием малорастворимое комплексное соединение красного цвета. При малом содержании элемента образуется суспензия, которая стабилизируется добавлением защитного коллоида. Окраска раствора при этом изменяется от чисто желтой, при отсутствии германия, через оранжевую до розово-красной, при значительном содержании германия [1].

Скорость распространения окраски зависит от концентрации кислоты и реактива. При обычно принятой кислотности 1—1,5-н соляной кислоте, при содержании фенилфлуорона 0,05% и германия 1—40 мкг, окраска раствора развивается в течение 20—30 мин. При увеличении концентрации соляной кислоты до 2—2,5-н, окраска развивается медленнее и при малых количествах германия требует 30—60 мин.

В кислых растворах с фенилфлуороном, подобно германию, реагируют многие элементы: титан, цирконий, гафний, олово (IV), сурьма (III), висмут (III), молибден, вольфрам, причем для них допустимая кислотность значительно ниже, чем для германия, например, для титана 0,05—0,5-н, сурьмы 0,2—1-н, молибдена 0,05—0,5 м, вольфрама 0,05—0,4-н [2, 3].

При наличии в растворе фосфорной кислоты, образуются довольно прочные комплексы, с большинством перечисленных ионов, которые резко снижают их влияние при определении германия и становятся малозаметными при их обычных содержаниях в сфалеритах, полиметаллических рудах, пылях (ватержакетной печи), кварцитах, кварц сульфидных минералах и т. д.

Таблица 1

№ пп	№ проб	Название минералов и руд	Фотометрическое определение германия после экстрагирования четыреххлористым	Фотометрическое определение германия без экстрагирования четыреххлористым	Относительная ошибка, %
1	3/58	Полиметаллическая руда . .	0,0029	0,0027	+ 5,17
2	8	„	0,0040	0,0043	+ 7,50
3	1	„	0,0040	0,0050	+ 11,00
4	2626	„	0,0023	0,0024	+ 4,30
5	28,70	„	0,0023	0,00275	+ 19,00
6	638a	Сфалерит	0,0014	0,00125	+ 6,17
7	108	„	0,00115	0,00130	+ 13,00
8	123/56	„	0,0019	0,00170	- 10,50
9	1a	Кварц-сульфидная руда . . .	0,0130	0,01300	+ 0,00
10	2a	„	0,0160	0,01600	+ 0,00
11	205	„	0,0120	0,01280	+ 6,60
12	9a	„	0,0110	0,01060	- 3,66
13	5	Пыль ватержетной печи . .	0,0162	0,01575	- 2,75
14	5a	„	0,0520	0,05200	+ 0,00

Необходимые реактивы.

1. Азотная кислота (уд. в. 1,14).
2. Серная кислота 10%-ная
3. Плавиковая кислота 40%-ная
4. Соляная кислота 2%-ная
5. Смесь кислот для колориметрирования: 5 объемов соляной кислоты (2:1) и 2 объема фосфорной кислоты (орто), уд. в. 1,7.
6. Желатин 1%-ный, свежеприготовленный раствор.
7. Фенилфлуорон 0,05%-ный спиртовой раствор: 50 мг фенилфлуорона растворяют при слабом нагревании в 100 мл 96%-ного этилового спирта, содержащего 0,5 мл соляной кислоты (уд. в. 1,19).

Стандартные растворы германия. Раствор А 0,144 г сухой двуокиси германия растворяют при нагревании в дистиллированной воде. Раствор переводят в мерную колбу, емкостью 100 мл, и доводят водой до метки, 1 мл раствора А содержит 1 мг германия. Раствор Б—10 мл раствора А разбавляют водой до 100 мл. 1 мл раствора Б содержит 100 мкг германия. Раствор В—5 мл раствора Б разбавляют водой до 100 мл. 1 мл раствора В содержит 5 мкг германия.

Ход анализа. Силикаты, руды или минералы 0,1—1 г. (в зависимости от содержания германия) тонкорастертой пробы помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 5 мл азотной кислоты (уд. в. 1,4) и упаривают на водяной бане досуха. Процесс повторяют два раза. Затем прибавляют 5—10 мл 10%-ной серной кислоты, 10—15 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты и, изредко перемешивая, нагревают на некипящей водяной бане. Если материал разложился неполностью, до-

бавляют еще 5 мл фтористоводородной кислоты и повторяют упаривание до влажных солей. После этого платиновую чашку ставят на электроплитку с умеренным нагревом до получения сернистого ангидрида, время от времени платиновым шпателем, изредка перемешивая раствор. Охлаждают чашку, смывают стенки холодной водой и вновь упаривают до белых паров. Процесс повторяют два раза. К охлажденным сульфатным солям в чашку приливают 10—15 мл воды, нагревают до растворения основных сульфатов и переводят в мерную колбу на 50 мл, доводят до метки водой и перемешивают, фильтруют в мерной колбе на 25 мл, отбрасывая первые порции фильтрата, и берут необходимую аликвотную часть 5—10 мл и, если нужно, прибавляют воды до объема 10 мл, перемешивают, добавляют 7 мл смеси соляной и фосфорной кислот, 1 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора желатина и 2 мл 0,05%-ного раствора фенилфлуорона. Каждый раз хорошо перемешивая после прибавления реактива доводят до метки 2% соляной кислотой, перемешивают и оставляют на один час. Оптическую плотность раствора измеряют на фотометре Пульфрика со светофильтром № 4 (длина волны 530 мкм) в кюветах, толщиной слоя 50 мм по сравнению с нулевым раствором, содержащим воды до объема 10 мл, прибавляют смеси соляной и фосфорной кислот, 1 мл раствора желатина, 2 мл раствора фенилфлуорона, каждый раз хорошо перемешивая после прибавления реактива, доводят до метки 2% соляной кислотой.

Расчет ведется по калибровочному графику, который строят в таких же условиях, т. е. окрашивая флуороном различные количества стандартного раствора германия в мерных колбах на 25 мл, содержащих воду, смесь кислот, желатина и 2% соляную кислоту.

В ы в о д ы

Описанный новый вариант определения германия без его предварительного отделения отгонкой или экстрагированием при увеличении концентрации соляной кислоты и введении в раствор фосфорной кислоты, ускоряет анализ, повышает производительность труда на 50%. Облегчает условия работы аналитика. Не требует делительных воронок и четыреххлористого углерода. Точность метода—3—20% относительных.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 5.VIII.1965.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Равицкая Р. В. Методы определения германия в рудах, углях и промышленных отходах. «Зав. лабор.», 1958, т. 24, № 1.
2. Назаренко В. А., Лебедева Н. В. Применение замещенных триоксилфлуорона. Определение германия. Сб. науч. тр. Гиредмета, 1959, № 2.
3. Назаренко В. А. Современное состояние аналитической химии германия. Методы определения и анализа редких элементов. Институт геохимии и аналитической химии им. В. А. Вернадского АН СССР. Изд. АН СССР, М., 1961.