



ХИМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ
ГОРНЫХ ПОРОД
И МИНЕРАЛОВ

ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ВСЕГЕИ)

543+549.08

ХИМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ
ГОРНЫХ ПОРОД
И МИНЕРАЛОВ

1043



ИЗДАТЕЛЬСТВО «Н Е Д Р А»
МОСКВА 1974



Химический анализ горных пород и минералов. Под редакцией Н. П. Попова и И. А. Столяровой. М., «Недра», 1974, 248 с. (Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-т).

В руководстве описан анализ силикатных пород и минералов, карбонатов, фосфатов и боратов с широким использованием современных химических и химико-физических методов. Включены рабочие прописи определения сопутствующих элементов. Приведенные методики проверены в практической работе Химико-аналитической лаборатории ВСЕГЕИ. Руководство предназначено для химиков-аналитиков, работающих в лабораториях геологического профиля.

Иллюстраций 7, список литературы — 220 названий.

Под редакцией Н. П. Попова и И. А. Столяровой

X — 0292—12
043 (01)—73 25—73

© Издательство «Недра», 1974

Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-т

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Редактор издательства А. М. Антокольская
Корректор Г. А. Меркулова

Техн. редактор Л. Н. Шиманова

Сдано в набор 26/VII 1973 г. Подписано в печать 10/XII 1973 г. Т-18553.
Формат 60 × 90^{1/16}. Печ. л. 45,5. Уч.-изд. л. 18,69. Бумага № 2. Заказ № 436/11519-14.
Тираж 3700 экз. Цена 1 р. 04 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.
Ленинградская типография № 6 «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета
Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
196006, г. Ленинград, Московский пр., 91.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Первое отечественное руководство по анализу горных пород и минералов было издано в 1936 г. Новое и значительно переработанное издание «Анализ минерального сырья» вышло в 1956—1959 гг. под редакцией Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Известные руководства «Методы химического анализа силикатных и карбонатных пород» А. И. Пономарева и «Практическое руководство по неорганическому анализу» В. Ф. Гиллебранда, Г. Э. Ленделя были изданы соответственно в 1957 и 1961 гг. С тех пор анализ минерального сырья развивался и совершенствовался, привлекались новые химические, физико-химические и физические методы (экстракция, хроматография на бумаге, ионный обмен, комплексометрическое титрование, эмиссионная фотометрия пламени, атомно-абсорбционная спектрофотометрия, применение новых органических реагентов).

В настоящем руководстве обобщен опыт работы химико-аналитической лаборатории в области анализа горных пород и минералов. Описаны современные методы анализа силикатных пород, сопутствующих им элементов, карбонатов, фосфатов, фторидов и боратов. Отражены существенные перемены в определениях основных породообразующих компонентов горных пород, связанные с внедрением современных методов.

Анализ руд черных, цветных и благородных металлов и некоторых видов нерудного сырья не рассматривался, так как существуют специализированные руководства, такие, как «Методы химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд» А. И. Пономарева (1966 г.), «Анализ руд цветных металлов» С. Ю. Файнберга, Н. А. Филипповой (1963 г.), «Аналитическая химия благородных металлов» Ф. Бимиша (1969 г.).

Наряду с общеизвестными методами, широко используемыми в практике химико-аналитических лабораторий, описаны также разработанные или усовершенствованные лабораторией ВСЕГЕИ.

АНАЛИЗ СИЛИКАТНЫХ ПОРОД

Состав силикатной породы выражают в виде суммы содержаний (в процентах) образующих ее окислов и элементов. В силикатных породах содержатся SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_3 , FeO , MnO , CaO , NiO , CoO , MgO , SrO , BaO , ZnO , CuO , K_2O , Na_2O , Li_2O , H_2O^\pm , P_2O_5 , S , SO_3 , C , CO_2 , F , Cl , B_2O_3 , TR_2O_3 , SnO_2 , $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$, Pb , Mo , W . Обычно определяют SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , H_2O^\pm , потерю при прокаливании. Дополнительные определения производят на основании данных минералогического исследования породы и спектрального анализа. Такое предварительное исследование часто позволяет упростить анализ, правильно подобрать величину навесок, способ разложения и метод анализа.

При минералогических, петрографических и геохимических исследованиях силикатных пород определяется большое число компонентов (нередко до 20—25). Анализы выполняются с повышенной точностью. Химический анализ только на основные компоненты проводится ускоренными методами.

Для силикатного анализа на 12—13 компонентов требуется 5—10 г измельченного вещества. Силикатные горные породы обычно измельчают до —100 меш. Если в породе присутствуют химически устойчивые минералы, прибегают к более тонкому измельчению (до —200 меш). Для определения закисного железа пробы часто измельчаются до —80 меш, так как при этом оно меньше окисляется. Необходимо иметь в виду, что при продолжительном растирании пробы возможны потери сульфидной серы (вследствие окисления S^{2-}) и кристаллизационной воды.

При недостатке материала (например, при анализе минералов) из каждой навески комбинируют наибольшее число возможных определений или проводят анализ микрометодом.

При полном анализе, проведенном с достаточной точностью, сумма компонентов должна составлять 99,5—100,5 %. Присутствие сульфид-, фтор- и хлор-ионов требует внесения поправок на сумму, если связанные с этими анионами металлы в результатах анализа предстают в виде окислов. Пониженные результаты анализа иногда объясняются наличием в породе элементов, которые могли быть не учтены в ходе анализа (бор, фтор, сера и др.). Некоторые опреде-

ления (например, MgO и CaO, FeO и Fe₂O₃) могут дать компенсирующие друг друга ошибки.

Аналитику должны быть известны загрязнения, присутствующие в используемых им реагентах. Этот анализ выполняется обычно в препараторской для каждой партии реактивов. Результаты его сообщаются аналитикам или по ходу анализа ведется холостой опыт.

МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ

Разложение кислотами. Некоторые силикатные минералы разлагаются соляной или азотной кислотой (цеолиты, нефелин, серпентин и др.). Большая часть силикатных пород соляной кислотой не разлагается. Их устойчивость по отношению к минеральным кислотам зависит главным образом от соотношения количества кремневой кислоты и оснований. Характер металла также оказывает значительное влияние на растворимость. Чем сильнее основность катиона и чем меньше указанное соотношение, тем легче разлагается порода. Силикатные минералы, содержащие катионы тяжелых металлов, полностью разлагаются разбавленными минеральными кислотами (без фтористоводородной), к ним относятся силикаты меди, цинка.

На практике разложение силикатов HCl или HNO₃ применяют только в тех случаях, когда необходимо отделить разлагаемые этими кислотами минералы от неразлагаемых.

При анализе силикатных пород для определения ряда элементов разложение производят смесью фтористоводородной и другой минеральной кислоты (серной, азотной, хлорной). Этот способ является основным при определении следов элементов, находящихся в породе в виде изоморфной примеси и не извлекающихся при обработке кислотами без разрушения кристаллической решетки силиката, как, например, свинец в полевом шпате, цинк в пироксенах и др.

Некоторые пордообразующие минералы проявляют значительную стойкость при обработке смесью фтористоводородной кислоты с серной, азотной или хлорной кислотами даже при длительном воздействии реагентов. К ним, в частности, относятся циркон, топаз, ставролит, силлиманит, андалузит, дистен, турмалин. В последние годы успешно применяется способ разложения трудновскрываемых минералов кислотами в закрытых сосудах под давлением [27]. При разложении фтористоводородной кислотой в закрытых сосудах при температуре 100—120° в растворе количественно сохраняется кремний. Для разложения под давлением применяются небольшие автоклавы (бомбы), внутренняя поверхность которых футерована термостойким полимерным материалом (тефлон, фторопласт-4), позволяющим вести разложение в среде фтористоводородной и других минеральных кислот при температуре до 250° и давлении. Таким способом за 2—3 ч разлагаются турмалин, актинит, диабаз, ставролит, корнерупин, хризоберилл и др. Ввиду того что избыток щелочных солей, накапливающихся в результате

разложения породы сплавлением, часто мешает при дальнейшем анализе, вскрытие силикатных пород и трудноразлагаемых минералов кислотами под давлением является в ряде случаев рациональным.

Смесь концентрированных серной и фосфорной кислот — весьма активный реагент для вскрытия некоторых силикатов, устойчивых к действию других минеральных кислот; это главным образом гранаты, амфиболы, турмалины и др. Фосфорная и пирофосфорная кислоты являются активными реагентами для разложения некоторых силикатных пород.

Разложение сплавлением и спеканием. Разложение сплавлением по сравнению с кислотным более эффективно, так как при высоких температурах гетерогенные реакции протекают много быстрее.

Наиболее употребительным плавнем является безводный карбонат натрия (температура плавления 850°), применяют также карбонат натрия-калия (температура плавления 500°), карбонат калия (температура плавления 984°), едкие щелочи, перекись натрия, буры, борный ангидрид, гидросульфаты, пиросульфаты калия и натрия, гидрофторид калия и др. Перед сплавлением силикатные породы тонко измельчают (—100—200 меш). Чаще всего применяют сплавление с карбонатом натрия; сплавление с карбонатом калия-натрия используют при определении летучих компонентов (фтор, хлор), так как температура плавления его ниже, но с этим плавнем некоторые силикаты разлагаются менее полно.

При сплавлении с карбонатами щелочных металлов происходит окисление некоторых элементов, для более полного окисления добавляют селитру или хлорат калия. Окислитель предохраняет платиновый тигель, если в породе присутствуют восстановители.

Сплавление со смесью буры и карбоната натрия применяют при фотометрическом определении в силикатных породах кремне-кислоты, алюминия, титана, следов элементов. Добавление буры к плавню способствует разложению минералов с высоким содержанием алюминия (андалузит, силлиманит, дистен, корунд, бокситы). В расплавленной буре хорошо растворяются трудносплавляемые силикаты, например турмалины.

При вскрытии силикатных пород плавнем служит также метаборат лития. Он быстро разлагает шпинели, хромит, ильменит и другие стойкие минералы. Пробу смешивают с плавнем в соотношении 1 : 5 и сплавляют в платиновом тигле при 800°, сплав растворяют в разбавленной азотной кислоте. Использование метабората лития позволяет в разложенной сплавлением пробе определять натрий и калий.

Сплавление с едкими щелочами применяют для группового отделения металлов, имеющих амфтерный характер. Силикатные породы разлагают сплавлением с перекисью натрия в случаях, если порода содержит сульфиды, кассiterит, арсениды, шпинели. Перекись натрия является одним из немногих эффективных плавней

для природных окислов и силикатов циркония. Сплавление производят в никелевых тиглях, на стенки которых предварительно наносят защитный слой расплавленного карбоната натрия. Можно использовать также железные тигли.

Сравнительно немного минералов группы силикатов разлагаются сплавлением с пиросульфатом. Лучше разлагаются стойкие к другим плавлениям силикаты алюминия, например различные кристаллические модификации (дистен, кианит, андалузит), перовскит, псевдобрукит, силикотитанаты и несколько хуже — силикаты, содержащие большие количества циркония. С пиросульфатом калия сплавляют в ходе полного анализа остаток после удаления SiO_2 дымлением с фтористо-водородной и серной кислотами и нерастворимый остаток в случае неполного разложения навески.

Разложение с щелочными плавнями может производиться также способом спекания. Для спекания применяют карбонат натрия, перекись натрия, смеси карбонатов щелочных металлов с окислами двухвалентных металлов, смесь карбоната кальция и хлорида аммония (метод Смита). Так, силикатные породы разлагают спеканием со смесью карбоната натрия и окиси цинка. В результате термической реакции образуется нерастворимый в воде силикат цинка, а в раствор переходят бораты, фториды, сульфаты.

Другие способы разложения. Из других способов разложения следует указать на термическое разложение, разложение в токе газов, пиролиз, разложение с использованием ионитов, иодистых и фтористых солей и др.

В процессе пиролиза, например, анализируемый материал в реакционной трубке разлагается при высокой температуре водяным паром или влажным воздухом. При этом образуются как основные окислы — нелетучие продукты пиролиза, так и кислоты, которые можно количественно отделить. Способ применяется в аналитической химии фтора. Разложение в токе хлора удобно для анализа силикатных пород с включением сульфидов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДВУОКИСЬ КРЕМНИЯ

Кремнезем в силикатных породах определяется весовыми или фотометрическими методами после разложения навески сплавлением с карбонатами щелочных металлов; для фотометрического метода возможен также вариант кислотного разложения.

Весовой метод

Образующиеся при сплавлении навески породы с карбонатом натрия силикаты щелочных металлов разлагаются кислотами с выделением коллоидной кремнекислоты. Для полного выделения кремнекислота должна быть обезвожена, что достигается выпариванием с соляной кислотой и высушиванием остатка или выпариванием с серной кислотой до паров. При высоком содержании титана и

других элементов, соли которых легко гидролизуются, осадок кремнекислоты обычно загрязнен. Поэтому отфильтрованный и прокаленный до постоянной массы осадок SiO_2 проверяют «на чистоту», обрабатывая фтористоводородной кислотой и несколькими каплями серной кислоты. Взвешивают остаток после улетучивания SiF_4 . Разность первого и второго взвешивания соответствует содержанию SiO_2 в навеске.

Кремнекислота выделяется из раствора быстрее при добавлении желатина. Такой прием исключает необходимость предварительного полного удаления кислот: раствор выпаривают до влажных солей. Количество примесей в осадке кремнекислоты при этом меньше, чем при высушивании с одной соляной кислотой досуха.

Оба способа не обеспечивают количественного выделения SiO_2 : в растворе остается кремнекислота в количестве 0,2—0,5 %. Оставшуюся в растворе кремнекислоту при точном анализе определяют фотометрически. Остаточная кремнекислота может быть также выделена аммиаком с осадком гидратов полуторных окислов, но это выделение не количественно.

Если в силикатных породах присутствует значительное количество фтор-иона, то кремнезем обычным весовым методом кислотной дегидратации определять нельзя, так как часть SiO_2 может быть потеряна в виде SiF_4 . При небольших количествах фтор-иона с такой потерей можно не считаться, однако если в пробе F^- более 2,0 %, то метод определения SiO_2 приходится изменять [12].

Навеску пробы 0,4—0,5 г, измельченной до $100 \div 200$ меш, помещают в платиновый тигель*, покрывают крышкой и сплавляют с шестикратным количеством карбоната натрия с добавкой нескольких кристаллов нитрата калия в пламени газовой горелки или в муфельной печи. Нагревают сначала слабо, а в конце при $900 \div 1000^\circ$ до получения однородного жидкого плава. Снимают тигель с огня и осторожно распределяют плав по его стенкам. Когда плав остывает, его удаляют из тигля медленным вращением последнего между ладонями и переносят в фарфоровую чашку емкостью 150—200 мл. Заливают плав под стеклом 40—60 мл HCl (1 : 3). (Не следует использовать чашки с сильно поврежденной глазурью.) Для полного извлечения плава тигель и крышку несколько раз обмывают соляной кислотой, присоединяя промывные воды к общему раствору **. Для ускорения растворения плав осторожно раздавливают в чашке

* При значительном содержании закисного железа, органических веществ и сульфидов (пириита) навеску предварительно обжигают при невысокой температуре ($600 \div 700^\circ$). В случае сильно железистых пород иногда целесообразно обработать навеску HCl (1 : 1) при нагревании. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором HCl , последний раз водой. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и сплавляют осадок. Фильтрат выпаривают в чашке для выделения SiO_2 .

** Для полного извлечения железа из стенок тигля в нем кипятят HCl (1 : 1). Раствор присоединяют к общему. Тигель прокаливают и, если необходимо, обработку соляной кислотой повторяют. Можно также произвести сплавление с пиросульфатом калия.

стеклянной палочкой с пестикообразным утолщением на конце. Когда плав разложится, снимают стекло, обмывают его водой, и раствор выпаривают на водяной бане досуха. Под конец выпаривания перемешивают сиропообразную жидкость пестиком-палочкой, а по высыхании растирают ею сухой остаток, не слишком надавливая, чтобы не поцарапать чашку. Сухой остаток выдерживают на водяной бане в течение 1 ч, затем смачивают 3—5 мл HCl уд. веса 1,19. Через 5—10 мин растворяют соли 40—60 мл горячей воды и отфильтровывают осадок кремнекислоты через фильтр средней плотности (белая лента).

При коагуляции кремнекислоты с помощью желатина раствор выпаривают до влажных солей. К остатку добавляют 0,5—1,0 мл HCl уд. веса 1,19, приливают 7—8 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора желатина, перемешивают стеклянной палочкой и дают постоять 5 мин, после чего растворяют соли в 20—30 мл горячей воды. Дают осесть кремнекислоте и отфильтровывают ее через фильтр (белая лента). Фильтрование на этой стадии анализа протекает быстро.

Как в первом, так и во втором случаях промывают осадок кремнекислоты теплым 1%-ным раствором HCl. При промывании осадков кремнекислоты фильтрат иногда мутнеет, что может являться результатом гидролитического разложения солей, главным образом титана, и характерно для богатых титаном основных пород. В случае большого содержания в пробах титана при промывании осадка кремнекислоты на фильтр с осадком следует добавить несколько капель перекиси водорода, которую затем необходимо тщательно отмыть.

Когда весь осадок перенесен на фильтр, чашку обтирают кусочком беззольной фильтровальной бумаги, который присоединяют к осадку. Фильтр с осадком кремнекислоты помещают во взвешенный платиновый тигель и осторожно озолят, не давая бумаге фильтра вспыхнуть, чтобы частицы кремнезема не были увлечены газообразными продуктами горения. Не следует сушить фильтры до озоления, а если они высохли, перед помещением в тигель их следует смочить несколькими каплями воды. По озолении фильтров осадки прокаливают до постоянной массы при температуре 900—1000°. Первое прокаливание ведут 20—30 мин, повторное 10—15 мин. Получающийся в результате прокаливания остаток должен быть снежно-белым и неоплавленным: оплавленные комки указывают на недостаточное промывание осадка кремнекислоты. В случае неполного удаления солей щелочных металлов осадок нередко имеет сероватый оттенок, так как соли препятствуют полному сгоранию угля.

Чтобы установить истинный вес SiO_2 , осадок смачивают несколькими каплями воды и H_2SO_4 (1 : 2), после чего приливают фтористоводородную кислоту. Количество ее зависит от массы кремнезема, но не должно составлять более половины тигеля. Кислоты осторожно выпаривают, остаток прокаливают до постоянной массы, постепенно повышая температуру. Он может содержать немного

окисей алюминия, титана и железа вместе с весьма малым количеством солей щелочных и щелочноземельных металлов. Общая масса остатков обычно составляет 0,2—0,5% от навески, но в породах, богатых титаном, он может оказаться большим. Если масса остатка превышает 1—2% при относительно невысоком содержании титана в породе, точность результата определения кремнезема следует поставить под сомнение. При этом можно предположить, что имело место недостаточное промывание кремнекислоты или неполное разложение породы при сплавлении, или наконец, неполная отгонка тетрафторида кремния при обработке фтористоводородной кислотой. Если в остатке подозревается наличие сульфатов щелочных или щелочноземельных металлов, его следует сплавить с карбонатом натрия, плав выщелочить водой и в подкисленной вытяжке определить серу. Найденная величина трехокиси серы должна быть прибавлена к величине кремнезема.

Разность в массе тигля с прокаленным кремнеземом и тигля с остатком после выпаривания с фтористоводородной и серной кислотами составляет «основная» масса кремнезема, часть кремнекислоты (0,2—0,5%) остается в растворе — «остаточная» кремнекислота. Остаток в тигле доплавляют с небольшим количеством карбоната натрия или пиросульфата калия, плав растворяют в разбавленной соляной кислоте и после кипячения для удаления CO_2 раствор прибавляют к первому фильтрату.

В случае выделения кремнекислоты с помощью желатина к фильтрату прибавляют 10 мл HNO_3 уд. веса 1,40 и кипятят для разрушения оставшегося желатина. Объединенный фильтрат помещают в колбу емкостью 250 мл, доводят водой до метки и в аликвотной части его фотометрически определяют кремнекислоту, перешедшую в раствор [2]. Если в результате анализа количество «остаточной» кремнекислоты не превышает 0,2—0,3%, определение ее может быть опущено, а к найденному содержанию SiO_2 добавлено 0,3%.

Для определения «остаточной» кремнекислоты аликвотную часть фильтрата 10 мл помещают в платиновую чашку, нейтрализуют сухим карбонатом натрия до щелочной реакции по лакмусу и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. По охлаждении содержимое чашки переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, обмывая чашку 10 мл воды. Раствор в колбе нейтрализуют HCl (1 : 1) до pH2 по универсальной индикаторной бумаге *. Добавляют 3 мл 5%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Через 10 мин приливают 4 мл 8 н. раствора H_2SO_4 , 2 мл 8%-ного раствора щавелевой кислоты и 2 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты. Раствор доводят до метки водой, перемешивают и через 30 мин измеряют

* Если раствор слабо окрашен, нужное значение pH можно установить, применяя индикатор. Для этого в колбу добавляют 5 капель индикатора α -динитрофенола (насыщенный раствор), HCl (1 : 1) до обесцвечивания раствора, затем NH_4OH (1 : 10) до перехода цвета индикатора в желтый и снова 5 мл HCl (1 : 100).

оптическую плотность на фотоколориметре с красным светофильтром относительно нулевого раствора.

Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб емкостью 50 мл отбирают стандартный раствор кремнекислоты* с таким расчетом, чтобы содержание SiO_2 соответствовало 10, 20, 30, 40 и 50 мкг. Доливают воды до 30—40 мл, нейтрализуют HCl (1 : 1) по индикатору до pH2 и далее поступают, как указано выше.

Фотометрический метод

Метод основан на измерении интенсивности окраски восстановленной формы кремнемолибденовой гетерополикислоты [53]. Фотометрирование проводят как прямым способом, так и дифференциальным. Калибровочные графики строят по стандартным образцам.

Описываемый метод введен в практику лабораторией Северо-западного территориального геологического управления. Метод заключается во вскрытии силикатной породы сплавлением со смесью буры и карбоната натрия, растворении плава в соляной кислоте определенной концентрации (pH 1,5, при этой кислотности кремнекислота находится в реакционноспособной форме) и фотометрировании. Концентрация кремнекислоты в анализируемом растворе должна быть близка или ниже ее предельной растворимости ($12,5 \cdot 10^{-5}$ г/мл); при этом растворы устойчивы. В приведенных ниже условиях анализа указанная величина соответствует 62,5% SiO_2 . Если содержание кремнезема в породе превышает 60%, фотометрирование следует производить не позднее двух-трех дней после приготовления раствора.

Восстановление кремнемолибденовой гетерополикислоты производят смесью метала и сульфита. Максимум поглощения света восстановленного комплекса находится при λ 815 нм. Фотометрирование ведут на фотоколориметре с красным светофильтром (λ 640 нм). Синяя окраска восстановленного соединения развивается в течение 1 ч и устойчива не менее двух суток.

При фотометрировании по дифференциальному способу в качестве нулевых растворов используют растворы, полученные из стандартных образцов, по ним же строят калибровочные графики. Определению не мешают обычные компоненты силикатных пород, бор- и фтор-ионы. Влияние фосфатов устраняется введением в фотометрируемый раствор винной кислоты. Метод применим для определения содержаний SiO_2 от 0,25 до 100%, причем для проб, содержащих менее 40% SiO_2 , фотометрирование целесообразно проводить прямым способом, а выше 40% — дифференциальным.

* Стандартный раствор SiO_2 готовят сплавлением 0,1 г кварца в платиновом тигле с 3,0 г Na_2CO_3 . Плав растворяют в воде и доводят водой до 1 л. 1 мл раствора содержит 100 мкг SiO_2 . 10 мл полученного раствора разбавляют водой до 100 мл, 1 мл этого раствора содержит 10 мкг SiO_2 . Хранят растворы в полиэтиленовых сосудах. Раствор с содержанием 10 мкг SiO_2 в 1 мл используют не более недели.

Навеску породы 0,1000 г, измельченную до —100—200 меш, сплавляют с 3 г смеси Na_2CO_3 и буры (2 : 1) в платиновом или никелевом тигле при 900° в муфельной печи. Сплавление ведут до получения прозрачного плава (около 20 мин). Плав разлагают в сосуде из полимерного материала 100 мл горячей дистиллированной воды при перемешивании магнитной мешалкой. Можно оставить плав с водой на ночь. После разложения плава в стакан приливают 100 мл HCl (1 : 3). Когда гидроокиси растворятся, содержимое стакана переводят в мерную колбу емкостью 500 мл, доводя объем до метки водой. Раствор можно хранить в стеклянной посуде. При содержании в породе больших количеств фтор-иона раствор обязательно хранить в сосуде из полимерного материала.

Для фотометрирования отбирают 10 мл раствора в мерную колбу емкостью 100 мл*, приливают около 50 мл дистиллированной воды, 5 мл 5%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и перемешивают. Спустя 10 мин после развития желтой окраски кремнемолибденовой гетерополикислоты добавляют 5 мл 10%-ного раствора винной кислоты, перемешивают, через 1—2 мин приливают 20 мл восстановительной смеси** и доводят до метки водой. Спустя 1 ч измеряют интенсивность синей окраски на фотоколориметре с красным светофильтром ($\lambda 640$ нм) в кюветах шириной 0,5 см. При прямом фотометрировании измерения производят относительно холостого раствора (не содержащего SiO_2), при дифференциальном — относительно одного из нулевых растворов, наиболее близкого по окраске к испытуемому.

Построение калибровочных графиков. Для определения содержаний SiO_2 в интервале 0—40% готовят серию из 8—10 растворов, содержащих в колориметрируемом объеме 100 мл от 50 до 1000 мкг SiO_2 . Растворы получают из стандартных образцов, содержащих от 3 до 50% SiO_2 . Анализ их ведут в описанном выше порядке.

Отбирают из полученных растворов по 10 мл в мерные колбы емкостью 100 мл и подготавливают к фотометрированию, как было указано для раствора пробы. Фотометрируют относительно холостого раствора. По результатам измерений оптической плотности растворов строят график, откладывая на оси абсцисс содержание SiO_2 в процентах, на оси ординат соответствующие значения оптической плотности.

Для определения содержаний SiO_2 в интервале 40—100% при дифференциальных измерениях наиболее точные результаты получаются для концентраций испытуемых растворов, близких к концентрациям нулевых растворов. Оптимальная область измерения оптической плотности лежит в пределах 0,08—0,25. Исходя из этого для нулевых растворов используют стандартные образцы с содержаниями SiO_2 40, 60, 75 и 90%.

* Не следует подготовку к фотометрированию проводить большими партиями проб, так как вся операция подготовки должна быть завершена в течение 15 мин.

** Растворяют 6,5 г безводного Na_2SO_3 и 10 г метола в 500 мл воды.

Калибровочные графики строят, измеряя растворы стандартных образцов, содержащие 45—60% SiO_2 относительно нулевого раствора с содержанием 40% SiO_2 и растворы с содержанием 65—75% SiO_2 относительно нулевого раствора, содержащего 60% SiO_2 , и т. д. Калибровочные графики имеют тот же угол наклона, который был получен при построении графика относительно холостого раствора (не содержащего кремнекислоту).

П р и м е ч а н и я. В случае когда анализируются пробы с высоким содержанием марганца, при растворении плава в кислый раствор добавляют 1—2 капли 3%-ной H_2O_2 и нагревают, не доводя до кипения, для разрушения перекиси водорода. Если пробы имеют повышенное содержание титана, при подготовке раствора для фотометрирования после добавления молибдата аммония выпадает осадок, который растворяется при действии винной кислоты и не мешает определению SiO_2 .

Спектрофотометрический метод

Двуокись кремния определяют спектрофотометрическим методом в виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты из раствора, полученного в результате разложения навески породы фтористоводородной кислотой в закрытом сосуде из фторопласта-4 [50]. При разложении силикатных пород или кварца фтористоводородной кислотой кремний переходит в кремнефтористоводородную кислоту. Если разложение проводят в присутствии избытка фтористоводородной кислоты, то кремний количественно остается в растворе. Избыток фтористоводородной кислоты после разложения навески и охлаждения сосуда компенсируют борной кислотой.

Кремнефтористоводородная кислота реагирует с молибдатом аммония с образованием желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты. Кремневая кислота сначала образуется в мономерном состоянии, но при стоянии подвергается процессам полимеризации; в качестве стабилизирующего реагента используется ацетон. Принимая во внимание возможность полимеризации, молибдат аммония к анализируемому раствору прибавляют быстро. Для полного развития комплекса оптимально значение pH 1,5—2,0.

На спектрофотометрическое определение SiO_2 оказывают влияние многие компоненты силикатных пород: анионы, образующие с молибдатом аммония окрашенные комплексные соединения, и катионы, собственная окраска которых мешает фотометрированию. К первым относятся фосфаты, ванадаты, арсенаты, геманаты. Однако влияние их обычно ничтожно и им можно пренебречь. Исключение составляют фосфаты. Из катионов наибольшее влияние оказывает Fe (III), но обычно встречающиеся его содержания в силикатных породах не мешают спектрофотометрическому определению SiO_2 . Для устранения возможных помех при фотометрировании используется раствор сравнения, приготовленный из аликовтной части раствора, полученного разложением навески смесью фтористоводородной и азотной кислот с последующим дымлением с серной кислотой и количественным удалением кремния. Такой прием компенсирует ошибки,

вызываемые присутствием фосфатов, ванадатов и других компонентов пробы.

Метод пригоден для определения содержаний SiO_2 от 10 до 75%.

Берут две навески анализируемого материала: одну для определения SiO_2 , другую для получения раствора сравнения. Навеску анализируемого материала, предназначенную для определения SiO_2 и равную 0,1000 г, помещают в сосуд из фторопласта-4, смачивают несколькими каплями царской водки и приливают цилиндром из синтетического материала 3 мл 40%-ной HF. Помещают сосуд в металлический кожух (бомбу) и завинчивают металлической крышкой через прокладку из фторопласта-4*. Помещают бомбу в термостат, нагревают его до 110° и выдерживают при этой температуре 1 ч. Не открывая крышку, охлаждают сосуд проточной холодной водой в течение нескольких минут до комнатной температуры. Отвинчивают крышку, вынимают фторопластовый сосуд, добавляют 5—7 мл воды и 2,8 г кристаллической борной кислоты при помешивании палочкой из фторопласта-4. В результате экзотермической реакции борная кислота растворяется, при этом, если необходимо, добавляют еще 5—10 мл воды. Затем содержимое сосуда количественно переносят через небольшую воронку водой из промывалки в мерную колбу емкостью 100 мл. Если необходимо, нагревают колбу на водяной бане до получения совершенно прозрачного раствора, охлаждают, доводят водой до метки, перемешивают.

Для получения раствора сравнения навеску пробы 0,1000 г ** помещают в чашку из фторопласта-4, смачивают несколькими каплями воды, добавляют 10 мл кислотной смеси, состоящей из 40%-ной HF и HNO_3 уд. веса 1,40 (5 : 2, по объему), и помещают на плиту, температура поверхности которой не должна превышать 230—240°. По разложении навески кислотную смесь выпаривают. Чашку охлаждают, снова добавляют 10 мл кислотной смеси и продолжают выпаривание до 1—2 мл. После охлаждения добавляют 1—2 мл H_2SO_4 (1 : 1), обмывают стенки чашки водой и выпаривают досуха. Эту операцию повторяют три раза для полного удаления фтор-иона. К остатку добавляют 5—10 мл HCl уд. веса 1,19, несколько миллилитров воды и нагревают для растворения солей. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 10 мл и доливают до метки водой. Если навеска разложилась не полностью, осадок отфильтровывают, сжигают фильтр в платиновом тигле и остаток сплавляют с небольшим количеством карбоната натрия. После растворения плава в соляной кислоте раствор кипятят для удаления углекислоты и присоединяют его к основному фильтрату.

Для фотометрирования отбирают пипеткой аликовотные части раствора, равные 10, 15 и 20 мл, соответствующие 10, 15 и 20 мг

* Возможно применение конических стаканов из фторопласта-4 емкостью 50—100 мл с плотно завинчивающейся крышкой из этого же материала (изготавливаются промышленностью).

** Если брать большую навеску (0,4—0,5 г), то раствор после разложения можно использовать и для определения других компонентов пробы.

анализируемого материала, в полиэтиленовые или фторопластовые сосуды, снабженные крышками (пробками). Также в полиэтиленовый или фторопластовый сосуд, снабженный крышкой (пробкой), отбирают пипеткой 15 мл раствора сравнения, добавляя для выравнивания концентраций борной и фтористоводородной кислот 4,7 мл объединенного раствора*. Все растворы разбавляют водой до объема 200 мл, добавляют по 20 мл ацетона, по 2—3 капли HNO_3 уд. веса 1,40 и по 10 мл 10%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Добавляя ацетатный буферный раствор (рН 4,76)** или HCl (1 : 3), при помощи рН-метра устанавливают рН раствора 1,9—2,0. Сосуды закрывают крышками (пробками) и оставляют на 1 ч для развития окраски кремнемолибденовой гетерополикислоты. Затем растворы переносят в мерные колбы емкостью 250 мл и доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность растворов относительно раствора сравнения при 415—425 нм в кювете шириной 1 см на спектрофотометре или спектрополюметре***.

Содержание SiO_2 рассчитывают по калибровочному графику из результатов фотометрирования трех аликвотных частей раствора.

Для построения калибровочного графика навеску чистого кварца, равную 0,1000 г, помещают в сосуд из фторопласта-4, смачивают несколькими каплями царской водки и вливают цилиндром из синтетического материала 3 мл 40%-ного раствора НФ. Помещают сосуд в металлический кожух (бомбу), завинчивают металлической крышкой через прокладку из фторопласта-4 и разлагают, как указано при описании разложения пробы. Содержимое сосуда из фторопласта-4 переносят в мерную колбу емкостью 200 мл и нагревают на водяной бане до полного растворения борной кислоты. Охлаждают, доводят до метки водой, перемешивают, переносят в сосуд из полиэтилена или фторопласта-4 и закрывают крышкой (пробкой). Содержание SiO_2 в полученном растворе составляет 0,5 мг/мл.

В 11 полиэтиленовых (фторопластовых) стаканов емкостью 300—500 мл вносят из бюретки раствор SiO_2 в количестве 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 20; 24; 28 мл. Чтобы компенсировать помехи от кремния, содержащегося во фтористоводородной и борной кислотах, в растворы вводят соответствующие количества этих кислот в виде объединенного раствора (см. выше). В двенадцатый стакан, предназначенный для холостой пробы, вводят 9,0 мл объединенного раствора. Во все стаканы добавляют воду до объема приблизительно 200 мл, ацетон и другие реагенты, как указано при фотометрировании. После развития окраски кремнемолибденового комплекса

* Раствор готовят смешением в полиэтиленовом или фторопластовом сосуде 70 мл 4%-ного водного раствора H_3BO_3 и 2,6 мл НФ (1 : 10).

** Буферный раствор готовят растворением 62,6 г ледяной уксусной кислоты и 136,4 г ацетата натрия в мерной колбе емкостью 1 л.

*** Измерение оптической плотности можно производить на спектрофотометре при λ 415 нм; на спектрополюметре «Спекол» производства фирмы Цефф (ГДР) в кювете шириной 1 см измерения проводят при λ 425 нм.

измеряют оптическую плотность растворов относительно нулевого раствора, как было указано для раствора пробы.

Вторую серию цифр для калибровочного графика получают таким же путем, как описано, но берется новая навеска кварца. Из полученных данных вычисляют среднее значение и строят калибровочный график.

Весовой метод определения кремнезема в породах с высоким его содержанием

При анализе песков, кварцитов и других кремнистых пород определение кремнезема может быть выполнено прямой отгонкой тетрафторида кремния путем обработки прокаленной навески фтористоводородной и азотной кислотами, как это предусмотрено по ГОСТ 2642—53* [1].

Тонкоизмельченную навеску 0,4—0,5 г прокаливают в платиновом тигле до постоянного веса. К остатку приливают 2 мл HNO_3 под веса 1,40, не содержащей хлора, и 5—6 мл 40%-ной HF , проверенной на содержание нелетучего остатка. Тигель закрывают крышкой и нагревают в течение 20 мин, не доводя жидкость до кипения. Снимают крышку, обмывают ее над тиглем азотной кислотой (1 : 1) и медленно выпаривают содержимое тигля досуха. Для полного разложения пробы добавляют еще 1—2 мл HNO_3 и 4—5 мл HF и выпаривание повторяют. Сухой остаток обрабатывают 3 мл HNO_3 и снова выпаривают досуха. Такую обработку повторяют два-три раза, чтобы обеспечить полное удаление фтор-ионов. Тигель с сухим остатком нагревают до прекращения выделения окислов азота, после чего прокаливают в течение 10 мин и взвешивают. Разность между весами прокаленной навески и остатка после обработки кислотами соответствует весу кремнезема в навеске.

Метод дает хорошие результаты при отсутствии в пробе силикатов щелочных металлов. Так как кристаллический кремнезем (кварц) поддается действию фтористоводородной кислоты значительно труднее, чем аморфная кремнекислота, проба должна быть тонко растерта (—200 меш).

ЗАКИСНОЕ ЖЕЛЕЗО

Содержание закисного железа в силикатных породах определяют объемными методами, основанными на окислительно-восстановительных реакциях, или фотометрическими.

Разложение навески производят фтористоводородной кислотой, смесью фтористоводородной и серной кислот в атмосфере углекислого газа или в небольших закрытых сосудах при нагревании. Минералы, трудноразлагаемые указанными кислотами, как турмалин, ставро-

* По ГОСТ 2642 в пределах одной лаборатории допустимы расхождения $\pm 0,3\%$.

лит, разлагают сплавлением с метафторборатом натрия в токе углекислого газа или смесью фтористоводородной и серной кислот при нагревании под давлением.

При подготовке проб к анализу не следует очень тонко измельчать их во избежание окисления FeO. Исключение составляют трудно-разлагаемые породы и минералы. При длительном хранении проб в растертом виде закисное железо может частично окисляться.

При определении закисного железа необходимо учитывать следующее:

— слишком длительное кипячение с серной кислотой, при котором происходит выпаривание раствора в процессе разложения, приводит к концентрированию H_2SO_4 ; последняя может окислить Fe (II). Если при разбавлении раствора водой наблюдается сильное разогревание, анализ следует повторить;

— наличие фтор-ионов ускоряет окисление Fe (II) кислородом воздуха, в их присутствии Mn (II) также окисляется перманганатом калия. Поэтому после разложения пробы необходимо связывать фтор-ионы в комплексный анион BF_4^- , добавлением борной кислоты;

— определение FeO невозможно, если в анализируемом материале присутствуют сильные окислители — окислы Mn (III и IV);

— органические вещества (кроме графита) при титровании сильными окислителями могут окисляться, что является причиной получения завышенных результатов. Бихромат калия окисляет органические вещества в меньшей степени, чем перманганат. Определение FeO в присутствии органических веществ можно осуществить, применяя в качестве окислителя $AgClO_4$;

— завышение результатов определения закисного железа может быть вызвано тем, что в пробе есть сульфиды. Особенно опасно их присутствие при разложении в закрытых сосудах под давлением;

— применение $CuSO_4$ позволяет получать удовлетворительные результаты в случае присутствия 3—5% сульфидов, если последние представлены пирротином или трудноразлагаемыми сульфидами;

— при объемном определении FeO будут получены завышенные результаты, если в пробе присутствует V (III); фотометрическому определению с о-фенантролином V (III) не мешает.

Объемный метод с кислотным разложением в токе CO_2

В качестве титрантов применяют 0,05 или 0,1 н. растворы $K_2Cr_2O_7$ или $KMnO_4$. Разложение проб производят в платиновой колбе или в сосудах из фторопластика [1, 27].

Навеску 0,3—0,5 г помещают в платиновую колбу или сосуд из фторопластика, приливают 45—50 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 2) и 7—10 мл 40%-ного раствора HF. К вводимым количествам указанных кислот заранее прибавляют раствор перманганата калия до едва заметной розовой окраски для окисления возможных примесей. После вливания кислот колбу или сосуд закрывают пробкой (крышкой), трубку, подводящую газ, присоединяют к аппарату или

баллону с CO_2 и пропускают медленный ток углекислого газа, нагревая при этом раствор до слабого кипения.

Обычно для полного разложения навески достаточно 20 мин. Нагревание прекращают и раствор охлаждают, поместив сосуд в холодную воду, не прекращая тока CO_2 . По охлаждении выливают раствор в чашку (фарфоровую, фторопластовую или платиновую), куда предварительно налито 50—60 мл насыщенного раствора H_3BO_3 , оттитрованного перманганатом, промывают водой колбу и трубки и титруют FeO 0,05 или 0,1 н. раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с индикатором дифениламином или 0,1 н. раствором KMnO_4 . При титровании бихроматом добавляют 10 мл HCl уд. веса 1,19, 2—3 мл H_3PO_4 уд. веса 1,70, 2—3 капли индикатора дифениламина.

Если порода содержит много кальция, раствор может оказаться мутным (CaSO_4), но это не мешает титрованию. Наличие темноокрашенных частиц свидетельствует о неполном разложении. В этом случае анализ следует повторить, возможно, избрав другой способ разложения.

Объемный метод с кислотным разложением без тока CO_2

При отсутствии специальных платиновой колбы или сосудов из фторопластика-4 разложение навески можно производить во вместительных платиновых тиглях емкостью 30—40 мл с крышкой или стаканах из фторопластика-4 без пропускания углекислого газа. В последнем случае к навеске 0,3—0,5 г приливают 10—15 мл смеси равных объемов H_2SO_4 (1 : 1) и 40%-ной HF , закрывают крышкой, ставят на толстый асбест, помещенный на плиту (температура нагрева не выше 240° С), и нагревают до кипения (крышка при этом немного открывается). Кипятят 5 мин, вливают содержимое сосуда в чашку из фторопластика-4 или в фарфоровую, куда предварительно налито 50—60 мл насыщенного раствора H_3BO_3 . Сосуд и крышку тщательно обмывают водой и сливают промывные воды в чашку. Закисное железо титруют 0,05 или 0,1 н. раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или KMnO_4 .

Объемный метод с разложением пробы в присутствии избытка окислителя

Многие силикатные породы (оливин-долериты, диориты и др.) разлагаются фтористоводородной кислотой на холода. К ним может быть применен метод определения FeO , основанный на разложении фтористоводородной кислотой в присутствии точно известного количества окислителя — метаванадата аммония (NH_4VO_3); неизрасходованный избыток последнего оттитровывается раствором соли Мора [56].

При анализе проб с низким содержанием FeO получаются несколько завышенные результаты. Это явление в значительной степени устраняется при добавлении к разлагаемой пробе небольшого количества $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Надежные результаты получаются, когда

титруется не менее 10—15 мг FeO, т. е. содержание FeO выше 2—3%. Способ разложения непригоден для пород, содержащих сульфиды, органическое вещество, а также трудновскрываемые минералы.

Измельченную навеску силикатной породы 0,3—0,5 г помещают в полиэтиленовый сосуд емкостью 250—500 мл, снабженный крышкой (пробкой). Вносят из бюретки 10 мл 0,075 н. раствора NH_4VO_3 , прибавляют 0,05—0,1 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 10 мл 40%-ного раствора HF. После тщательного перемешивания содержимого сосуд закрывают крышкой (пробкой) и оставляют стоять в течение ночи при комнатной температуре. На другой день сосуд открывают, добавляют 25—30 мл H_2SO_4 (1 : 2), 50—60 мл насыщенного раствора борной кислоты, несколько капель индикатора (1%-ный раствор фенилантраниловой кислоты) и оттитровывают избыток ванадата 0,05 н. раствором соли Мора непосредственно в сосудах, в которых производилось разложение. Переход окраски от фиолетовой к зеленой виден отчетливо через стенки сосудов.

Параллельно с пробами в тех же условиях оставляют на ночь 10 мл 0,075 н. раствора NH_4VO_3 с 10 мл 40%-ной HF и 0,05—0,1 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Этот раствор также титруют солью Мора одновременно с пробами и результат используют для расчета содержания FeO в пробах. Добавляемое количество метаванадата аммония эквивалентно приблизительно 9,5% FeO при навеске 0,5 г; для проб, содержащих большее количество FeO, навеску необходимо уменьшить.

Потенциометрический метод

Метод основан на вскрытии навески пробы фтористоводородной кислотой в присутствии окислителя — перхлората серебра — и потенциометрическом определении избытка последнего. Титрование избытка ионов серебра производят раствором бромида калия [55]. Вследствие достаточно низкого окислительно-восстановительного потенциала перхлората серебра ($E +0,80 \text{ eV}$) метод позволяет определять закисное железо в присутствии органических веществ. Мешает определению FeO присутствие сульфидов.

Метод применим для содержаний FeO от 0,4% и выше.

В сосуд из фторопласта-4 высотой 100 мм и диаметром 50—60 мм (рис. 1, 1) помещают 20 мл 40%-ного раствора HF, точно отмеренный объем (10 мл) 0,2 н. раствора AgClO_4^* и навеску анализируемой пробы 0,2—0,5 г, содержащую не более 100 мг FeO. Содержимое сосуда перемешивают и оставляют для полного разложения навески на ночь, или помещают на 1 ч на кипящую водяную баню. В случае легко разлагаемых пород достаточно оставить смесь на холода в течение 1—2 ч.

* В стакане емкостью 250 мл заливают 34 г AgNO_3 40 мл 70%-ной HClO_4 , нагревая и выпаривая почти досуха для удаления HNO_3 . Влажный остаток растворяют в воде, и раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л. При наличии осадка AgCl предварительно фильтруют.

По истечении указанного времени содержимое стакана разбавляют водой примерно до 100 мл, вводят в раствор электрод (2), представляющий собой серебряную палочку длиной 80 мм и диаметром 1,5 мм, и через электролитический ключ 3 каломельный электрод 4, присоединяя их к потенциометру. Оттитровывают потенциометрически избыток AgClO_4 0,2 н. раствором КВг при постоянном перемешивании раствора электромагнитной мешалкой. В конце титрования добавление титранта ведут медленно, по каплям. Точку эквивалентности определяют по максимальному изменению потенциала от прибавления одной капли титранта.

Одновременно с пробами проводят холостой опыт, помещая в сосуд из фторопласта 20 мл НF, 10 мл 0,2 н. раствора AgClO_4

и стандартный раствор, для которого используют 20 мл НF, 10 мл 0,2 н. AgClO_4 и 10 мл 0,1 н. раствора соли Мора*.

Содержание FeO рассчитывают по формуле

$$\frac{71,85 \cdot (a - x)}{(a - b) \cdot H \cdot 10},$$

где 71,85 — миллиграмм-эквивалент FeO; a — количество КВг, пошедшее на титрование 10 мл 0,2 н. раствора AgClO_4 , мл; x — количество КВг, пошедшее на титрование избытка AgClO_4 после окисления FeO пробы, мл; b — количество КВг, пошедшее на титрование

Рис. 1. Прибор для определения FeO потенциометрическим методом

избытка AgClO_4 после окисления 10 мл 0,1 н. раствора соли Мора, мл; H — навеска, г.

Определение закисного железа трудновскрываемых минералов

К силикатным минералам, отличающимся устойчивостью к кипящей смеси фтористоводородной и серной кислот, относятся ставролит, аксинит, корнерупин, турмалин, сапфирин, хризоберилл. Для определения в них закисного железа может быть применен способ Роуледжа — разложение сплавлением с метафторборатом натрия в трубке из стекла Пирекс или Викор или разложение смесью кислот под давлением.

Разложение под давлением. Способ разложения фтористоводородной и серной кислотами под давлением при температуре 240—250° в бомбе со вкладышем из фторопласта-4 является более простым, при этом введение в раствор пробы посторонних солей минимальное [27]. Бомбы могут быть разных конструкций. Сосуд (футеровку)

* Растворяют 39,2 г соли Мора в 1 л 2%-ного раствора H_2SO_4 . Титр раствора соли Мора устанавливают по 0,1 н. раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

изготавлиают из заготовки фторопласта-4 в соответствии с конструкцией бомбы.

Навеску тонкоизмельченного материала 0,3—0,5 г вносят в сосуд из фторопласта-4, смачивают водой и добавляют по 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и HF (40%-ной). Закрывают сосуд крышкой из фторопласта-4 и помещают в полое цилиндрическое пространство металлической бомбы. На крышку сосуда помещают прокладку из листового фторопласта-4 и завинчивают бомбу металлической крышкой. Закрытую бомбу помещают в предварительно нагретый до 230—240° сушильный шкаф. Обычно для разложения навески достаточно 3,5—4 ч. Вынимают бомбу из шкафа, охлаждают (не вскрывая) холодной водой до комнатной температуры и затем вскрывают. Извлекают сосуд из бомбы. Содержимое его переносят в чашку из фторопласта-4 или фарфоровую, куда предварительно влито 50—60 мл насыщенного раствора H_3BO_3 , обмывают сосуд и крышку и титруют FeO 0,05 или 0,1 н. раствором $K_2Cr_7O_7$ или $KMnO_4$. Описанный способ разложения может быть применен также для последующего определения FeO фотометрическим методом.

Разложение сплавлением с метафторборатом натрия. Навеску минерала 0,3 г смешивают с шестикратным количеством плавня, метафторбората натрия * [8], и вносят в небольшую кварцевую пробирку **, которую помещают в кварцевую трубку. Кварцевую трубку вставляют в электрическую трубчатую печь, конец трубы, в который поступает ток CO_2 , несколько поднимают. Трубку первоначально помещают так, чтобы пробирка не находилась в зоне нагрева. Вытесняют воздух током CO_2 и повышают температуру до 900°. Затем передвигают кварцевую трубку так, чтобы пробирка оказалась в центре печи и выдерживают при этой температуре 15 мин. После сплавления кварцевую пробирку постепенно выдывают из печи и охлаждают, не прекращая тока CO_2 . После охлаждения пробирку с плавом извлекают и осторожно разбивают пестиком в ступке. Размельченный плав переносят в колбу со смесью кислот (100 мл насыщенного раствора H_3BO_3 и 10 мл H_2SO_4 уд. веса 1,84, предварительно оттитрованные перманганатом калия), пропускают ток CO_2 и кипятят до растворения плава (~30 мин). После охлаждения раствора закисное железо титруют 0,05 н. раствором $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$.

Сплавление можно проводить также в кварцевых пробирках в токе CO_2 , нагревая на газовых горелках до получения однородного плава.

Определение закисного железа в силикатных породах методом разложения смесью фтористоводородной и серной кислот дает завышенные результаты в присутствии сульфидов из-за выделения сероводорода. В магматических породах

* Смешивают NaF и H_3BO_3 в платиновой чашке в соотношении 2 : 3. Осторожно нагревают до удаления воды, затем повышают температуру до получения прозрачного плава. Последний охлаждают и измельчают.

** Не следует прибегать к сплавлению в платиновой лодочке, как рекомендовано Гровсом [7], так как в этом случае наблюдается восстановление железа платиной.

могут присутствовать пирит, халькопирит, пирротин. Пирит и халькопирит в условиях определения закисного железа разлагаются относительно мало, пирротин менее устойчив [37].

Введение ионов Cu (II) в смесь кислот подавляет реакцию разложения сульфидов железа, так как сероводород связывается в сульфид меди, нерастворимый в серной кислоте [37]. Метод дает правильные результаты в присутствии пирита, халькопирита, пирротина; при наличии очень легко разлагаемых серной кислотой сульфидов цинка (сфалерита) метод не дает положительных результатов.

Навеску породы 0,5 г помещают в платиновую колбу или сосуд из фторопластика-4. Приливают 5—7 мл 10%-ного раствора CuSO_4 в H_2SO_4 (1 : 2), 45—50 мл H_2SO_4 (1 : 2) и 7—10 мл 40%-ного раствора HF. Все реагенты предварительно оттитровывают перманганатом. Разлагают при нагревании в токе углекислого газа. Затем охлаждают, не прерывая тока CO_2 и быстро фильтруют, чтобы отделить тонкодисперсные сульфиды, которые могут реагировать с титрантом. Фильтрат собирают в фарфоровую чашку или чашку из фторпластика-4, содержащую 50—60 мл насыщенного раствора H_3BO_3 , и титруют FeO 0,05 или 0,1 н. раствором KMnO_4 .

Фотометрический метод

Фотометрический метод определения закиси железа основан на измерении интенсивности окраски оранжево-красного комплекса с *o*-фенантролином в слабокислой среде при рН 4,0. Максимум поглощения фотометрируемого комплекса $\lambda_{\text{макс}}$ 505 нм. Реакция высокоизбирательна [31].

Разложение пород производится в стаканах из фторопластика-4 под крышками без тока углекислоты смесью фтористоводородной и серной кислот. Избыток фтористоводородной кислоты после разложения связывается в комплекс борной кислотой. В полученных растворах, помещенных в колбы с притертymi пробками, закисное железо сохраняется не менее 2—3 дней. Растворы могут быть использованы также для определения валового железа с этим же реагентом. Метод пригоден для содержаний FeO 0,10—20%.

Навеску пробы 0,1—0,5 г, в зависимости от содержания FeO помещают в стакан из фторопластика-4 и приливают 10 мл смеси равных объемов HF и H_2SO_4 (1 : 1). Стакан закрывают крышкой, нагревают при температуре не выше 240° до кипения и кипятят в течение 5 мин. Начало кипения можно заметить по приоткрыванию крышки вследствие возникающего в стакане давления. Горячий раствор переносят в колбу емкостью 250 мл, куда предварительно помещено 100-мл насыщенного раствора H_3BO_3 , смывая стакан и крышку водой. Раствор доводят водой приблизительно до 240 мл и плотно закрывают пробкой. По охлаждении раствора до комнатной температуры доливают воду до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор используют для определения FeO в течение 2—3 дней.

Для фотометрирования в колбу емкостью 100 мл помещают 20 мл 20%-ного раствора ацетата натрия, 5 мл 0,25%-ного раствора *o*-фенантролина и затем аликвотную часть анализируемого раствора 5—20 мл. Раствор доводят водой до метки, перемешивают и через 15 мин фотометрируют с зеленым светофильтром относительно нулевого раствора.

Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб емкостью 100 мл отбирают стандартный раствор железа ($T = 0,0001$ г/мл Fe_2O_3) так, чтобы его содержание в пересчете на FeO составляло 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600 мкг. Добавляют по 2 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, по 20 мл 20%-ного раствора ацетата натрия и по 5 мл 0,25%-ного водного раствора *o*-фенантролина. Растворы доводят водой до метки и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность растворов в условиях, указанных выше.

ЖЕЛЕЗО, АЛЮМИНИЙ, ТИТАН, КАЛЬЦИЙ, МАГНИЙ И МАРГАНЕЦ

Основные породообразующие компоненты определяются объемными комплексометрическими методами. Трилоном Б при соответствующих значениях рН титруют железо, алюминий, кальций, магний, высокие содержания марганца. Малые содержания перечисленных элементов и титана устанавливают фотометрическими методами, кальция — фотометрией пламени. В последнее время фотометрические методы все больше применяются в случаях больших содержаний элементов (железо, титан).

Определение указанных элементов производят из солянокислого фильтрата после разложения навески сплавлением с карбонатом натрия и выделения кремнекислоты или навески, разложенной смесью фтористоводородной и серной кислот. Последнее имеет то преимущество, что в растворе отсутствует избыток солей, и, следовательно, конечные точки титрования более четкие. Особенно это относится к титрованию кальция с флуорексоном.

Для разложения навеску силикатной породы 0,5 г помещают в платиновую чашку, слегка обжигают, смачивают водой, приливают 15—20 мл HF и 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до паров H_2SO_4 . Если проба не разложилась, по охлаждении добавляют еще 10—15 мл HF и повторно выпаривают до паров H_2SO_4 . Охлаждают, обмывают стенки чашки водой и выпаривают кислоту. Если проба содержит большие количества алюминия или титана, сухой остаток в чашке сплавляют с 2—3 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Плав растворяют в разбавленной HCl (1 : 5) при нагревании.

В случае, если доплавления не произошло, к сухому остатку приливают 10—15 мл HCl (1 : 1), 50—100 мл воды, нагревают до полного растворения солей и переносят раствор в мерную колбу емкостью 250 мл, доводя до метки водой. Если остался неразложившийся остаток, его отфильтровывают, сжигают фильтр в платиновом тигле и остаток сплавляют с небольшим количеством карбоната натрия или пиросульфата калия. После растворения плава в соляной кислоте раствор кипятят для удаления углекислоты (в случае сплавления с Na_2CO_3) и присоединяют к основному.

Разложение навески смесью фтористоводородной и серной кислот можно производить в сосудах (чашках) из фторопласта-4. Если анализируется раствор после выделения кремнекислоты, к фильтрату,

полученному после ее определения, добавляют 10 мл HNO_3 уд. веса 1,4, раствор кипятят 5—10 мин, охлаждают и переводят в мерную колбу емкостью 250 мл.

Выделение гидратов полуторных окислов

Выделение гидратов полуторных окислов и титана приходится проводить при подготовке растворов для фотометрического определения марганца и магния, для пламеннофотометрического определения кальция и стронция, для экстракционного отделения марганца, для комплексометрического определения магния, если в пробе присутствуют значительные количества алюминия и титана, или титрование магния производится с индикатором эриохромчерным Т и др. Наконец, иногда в целях экономии растворов бывает целесообразно провести отделение железа, алюминия и титана от марганца, кальция, магния.

Гидраты полуторных окислов выделяют методом их гидролитического осаждения уротропином [2; 32]. При нагревании кислого раствора, содержащего уротропин, pH раствора устанавливается не выше 6. В этих условиях в виде гидроокисей выпадают Ti, Fe (III), Al, Zr. Если в растворе присутствуют ионы фосфорной кислоты, в осадок выпадают фосфаты циркония, титана, железа или алюминия. Кальций, магний, марганец остаются в растворе; осадок гидратов не требует переосаждения. Медь, цинк, свинец, кобальт, никель распределяются между осадком гидроокисей и раствором.

Ход анализа заключается в следующем. В растворе объемом около 100 мл окисляют Fe (II) кипячением с несколькими миллилитрами HNO_3 или добавлением нескольких капель 30%-ной H_2O_2 , избыток которой затем разрушают кипячением [32]. Добавляют 1,0 г NH_4Cl , нейтрализуют NH_4OH (1 : 1) до pH 1—2 по универсальной индикаторной бумаге и приливают 15—20 мл 20%-ного раствора уротропина. Значение pH полученного раствора должно быть ~ 6 . Растворы с осадками нагревают до температуры $\sim 80^\circ$, дают немного отстояться и фильтруют горячими, промывая горячим 1%-ным раствором уротропина. Фильтрат собирают в мерную колбу и в аликвотных частях его производят необходимые определения.

Осадок гидроокисей смывают с фильтра в стакан, где производилось осаждение, и растворяют в кислоте, сообразуя ее выбор с теми определениями, которые предстоит произвести.

Определение железа (Fe_2O_3)

Ионы трехвалентного железа с трилоном Б образуют один из наиболее прочных комплексов ($\text{pK} 25,1$), что позволяет проводить комплексометрическое определение Fe (III) в кислых растворах ($\text{pH } 1-1,4$). В этих условиях определение железа избирательно [29]. В условиях титрования железа трилоном Б связываются Th, Zr, V (III), которые в силикатных породах в значительных

количествах обычно не присутствуют. Титруют Fe (III) непосредственно трилоном Б при pH ~1,4 с индикатором сульфосалициловой кислотой в теплом растворе (температура 40—50°). Реакция образования трилоната железа при комнатной температуре протекает медленно; в горячих растворах в этих условиях титруются алюминий и титан [14]. При pH 1,4—1,5 трилоном Б связывается Fe (III), поэтому Fe (II) должно быть предварительно окислено.

При больших содержаниях титана (более 1,0% TiO_2) завышается результат определения железа. Введение в раствор 0,5—1,0 мл H_2SO_4 (1 : 1) устраняет мешающее влияние титана до содержания 10—15 мг в титруемом объеме.

Содержания Fe_2O_3 более 20—25 % определять этим способом не рекомендуется, так как образование значительного количества трилоната железа, обладающего оранжевой окраской, затрудняет установление конечной точки титрования. Для высоких содержаний железа может быть применен метод, при котором определяют количество трилона Б, пошедшего на титрование суммы железа, алюминия и титана и затем — трилона Б, пошедшего на сумму алюминия и титана после их вытеснения из трилонатов фторидом (см. раздел «Особые случаи анализа силикатных пород и минералов»).

Содержания Fe_2O_3 менее 1—2% определяют фотометрически в виде сульфосалицилатного комплекса в аммиачной среде или комплекса с *o*-фенантролином. Последний метод может применяться и для высоких содержаний железа — до 20% Fe_2O_3 .

Комплексометрический метод

В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают пипеткой 25—50 мл раствора, прибавляют 1—2 мл концентрированной HNO_3 и кипятят 5 мин для окисления железа (II) (если это не было сделано ранее). По охлаждении добавляют 0,5—1,0 мл H_2SO_4 (1 : 1), приливают воды до объема 60—70 мл и устанавливают pH раствора равным 1,4. Для этого в колбу помещают небольшой кусочек бумаги конго и нейтрализуют NH_4OH (1 : 1) до ее побурения. Сразу приливают 3 мл HCl (1 : 4) и разбавляют равным объемом горячей воды. pH раствора можно проверить по универсальной индикаторной бумаге*. Температура титруемого раствора должна быть 40—50°.

Прибавляют 0,5 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют железо 0,02M раствором трилона Б ** до перехода красно-фиолетовой окраски в лимонно-желтую, при низком содержании железа — титруют, пока раствор не станет бесцветным. При высоких содержаниях железа целесообразно уменьшать аликовтную

* Нужное значение pH раствора можно установить также, пользуясь только универсальной индикаторной бумагой.

** Растворяют 7,445 г трилона Б в небольшом количестве воды, фильтруют и доводят объем раствора до 1 л. Устанавливают титр раствора по CaO , MnO и Fe_2O_3 по стандартным образцам в условиях титрования этих элементов, указанных в ходе анализа, или стандартным раствором.

часть до 25 мл, иначе образующийся трилонат железа, обладающий оранжевой окраской, затрудняет установку эквивалентной точки. В конце титрование следует проводить медленно, тщательно перемешивая раствор после добавления титранта, так как реакция образования трилоната железа в этих условиях протекает во времени. Титр 0,02М раствора трилона Б по Fe_2O_3 равен 0,001596 г/мл. В той же аликовтной части может быть комплексометрически определен алюминий.

Фотометрический метод

Метод выполняется в двух вариантах: с сульфосалициловой кислотой и ортофенантролином. Один из них основан на измерении интенсивности окраски желтого комплексного соединения железа с сульфосалицилатом в аммиачной среде. Молярный коэффициент погашения в 6000 при λ 430 нм [43]. Фосфор не мешает при 100-кратном содержании. Влияние оказывают большие количества марганца.

Отбирают 5—10 мл аликовтной части солянокислого раствора в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют воды до 25 мл, приливают 15 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и NaOH (1 : 1) до неизменяющейся желтой окраски раствора. Раствору дают охладиться до комнатной температуры и объем доводят водой до метки. Интенсивность окраски измеряют на фотоколориметре с синим светофильтром относительно нулевого раствора.

Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб емкостью 50 мл отбирают стандартный раствор железа (100 мкг Fe_2O_3 в 1 мл), чтобы содержание Fe_2O_3 составляло 100, 200, 300, 400, 500, 600 мкг. Добавляют воду, по 15 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, аммиак, как указано при анализе пробы, и после доведения объемов до метки фотометрируют.

Второй вариант метода основан на измерении интенсивности окраски оранжево-красного комплекса двухвалентного железа с о-фенантролином. Комплекс количественно образуется при pH 2—9. Трехвалентное железо восстанавливают солянокислым гидроксиламином. Не мешают алюминий, марганец, щелочноземельные металлы, РЗЭ, если их концентрации ниже 500 мг/л. Содержание фосфата допустимо в количестве 20 мг/л. Молярный коэффициент погашения в 11000 при λ 505 нм [31; 43].

Для определения железа отбирают 5—20 мл аликовтной части раствора в колбу емкостью 100 мл, нейтрализуют NH_4OH (1 : 1) по универсальной индикаторной бумаге до pH 3—4, добавляют 2 мл 10%-ного раствора гидроксиламина, 20 мл 20%-ного раствора ацетата натрия, 5 мл 0,25%-ного раствора о-фенантролина и объем доводят до метки водой. Перемешивают, через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора с зеленым светофильтром относительно нулевого раствора. Калибровочные графики строят для интервала 10—700 мкг Fe_2O_3 в объеме 100 мл, используя кюветы разной ширины [36].

Ионы алюминия с трилоном Б образуют довольно прочный комплекс (рК 16,13). Комплексообразование начинается в растворах с $\text{pH} > 2$. Максимальный выход комплекса достигается в интервале $\text{pH} 3,5-4,5$. При такой кислотности в отсутствии трилона Б большая часть ионов алюминия гидролизована. Это приводит к резкому замедлению образования трилоната и не дает возможности применения прямых методов титрования. Алюминий определяют методом обратного титрования, оттитровывая избыток трилона Б раствором соли цинка с индикатором ксиленоловым оранжевым (КО) при $\text{pH} 5$. В этих условиях трилонаты образуют Fe (III), Ti , Cr (III), Cu , Zn , Pb , Mn , если в пробе содержится много Ca , то частично и Ca . Поэтому в присутствии указанных элементов рекомендуется применять косвенный фторидный метод [52]. При этом избыток трилона Б оттитровывают солью цинка с индикатором ксиленоловым оранжевым. Затем фторидом натрия избирательно разрушают трилонаты алюминия и титана и освободившийся трилон титруют солью цинка с тем же индикатором. Содержание алюминия рассчитывают после фотометрического определения титана, вводя соответствующую поправку.

Константы нестойкости комплексоната и фторида алюминия близки, поэтому фторид натрия разрушает трилонат алюминия на 96—98%. Вследствие этого титр раствора трилона Б по алюминию устанавливают по стандартному или контрольному образцу соответствующего состава.

Содержания алюминия менее 2% (в расчете на Al_2O_3) определяют фотометрически по реакции с алюминионом.

Комплексометрический метод

Определение алюминия производят в том же растворе, в котором титровали железо. Для этого к раствору, в котором оттитровано железо, добавляют 15—20 мл 0,05*M* раствора трилона Б*, нагревают раствор до кипения и кипятят 2—3 мин. Помещают в раствор небольшой кусочек бумаги конго и осторожно нейтрализуют аммиаком до ее побурения ($\text{pH} \sim 4$). Приливают 20 мл ацетатного буферного раствора с $\text{pH} 5,5^{**}$ и снова дают раствору закипеть. После охлаждения к раствору прибавляют на кончике шпателя индикатор ксиленоловый оранжевый — сухая смесь с KNO_3 или NaCl (1 : 100) —

* Растворяют 18,613 г трилона Б в небольшом количестве воды, фильтруют и доводят объем раствора до 1 л. Устанавливают титр раствора по стандартному образцу в условиях определения алюминия.

** Растворяют 250 г ацетата натрия и 20 мл ледяной уксусной кислоты в мерной колбе емкостью 1 л. Доводят водой до метки.

и титруют избыток трилона Б 0,05M раствором $ZnCl_2$ * до перехода окраски из желтой в фиолетовую или красно-оранжевую. К отитрованному раствору добавляют 30 мл насыщенного раствора NaF . Раствор кипятят 2–3 мин и оставляют на 4 ч или на ночь. По истечении этого времени добавляют небольшую свежую порцию индикатора ксиленолового оранжевого и титруют 0,05M раствором $ZnCl_2$ трилон Б, освободившийся из трилонатов алюминия и титана. При расчете содержания алюминия вводят поправку на содержание титана. Пересчетный коэффициент содержания TiO_2 на Al_2O_3 равен 0,638. Двуокись титана определяют фотометрически.

Фотометрический метод

Метод основан на измерении интенсивности окраски красного лака алюминия с алюминоном [36]. Максимум поглощения находится при λ 530 нм. Образование лака происходит в среде ацетатного буфера при рН 4,3–4,7. Максимальное развитие окраски достигается за 30 мин. Содержание алюминия в фотометрируемом растворе не должно превышать 70 мкг; при более высоком содержании начинает выпадать осадок комплексного соединения алюминия с алюминоном. Определению алюминия мешают в основном Fe (III) и Ti . Влияние Fe (III) может быть устранено восстановлением его до Fe (II) аскорбиновой кислотой. Титан влияет на определение алюминия с алюминоном, так как образует с последним окрашенный комплекс и, кроме того, при рН 3,5–6 титан образует желтый комплекс с аскорбиновой кислотой. Наложение окрасок этих комплексов на окраску комплекса алюминия с алюминоном при пользовании зеленым светофильтром приводит к завышению результатов определения алюминия. Отделение титана от алюминия может быть произведено или щелочью, или фениларсоновой кислотой [21]. После кислотного разложения проб титан может быть отделен от алюминия купфероном [31], последний наряду с титаном отделяет и ванадий.

Из других элементов на фотометрическое определение алюминия с алюминоном влияют Si , Sn , Pb , As , в присутствии которых раствор мутнеет. Кобальт с алюминоном дает бурюю окраску, Be , Sc , Cr (III, VI), V (IV и V), Cu , Zr , Th образуют лаки, окрашенные в красный цвет. Таураты и цитраты должны отсутствовать. Мешает избыток нейтральных солей, поэтому для фотометрирования следует ограничивать объем отбираемой аликовитной части. Метод позволяет определять содержания Al_2O_3 от 0,05 до 7,0%.

* 0,05 M раствор $ZnCl_2$ готовят растворением 3,269 г металлического цинка (х. ч.) в 50 мл HCl (1 : 1), упаривают раствор до 5–10 мл и доводят водой до 1 л. Устанавливают соотношение K между 0,05 M раствором трилона Б и раствором цинка. Для этого 10 мл раствора трилона Б помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до 50–60 мл, прибавляют 20 мл ацетатного буфера (рН 5,5), индикатор ксиленоловый оранжевый и титруют раствором хлорида цинка до перехода желтой окраски в фиолетовую.

Аликовтную часть раствора пробы (1—10 мл) помещают в мерную колбу емкостью 50 мл. Добавляют 3 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают, добавляют каплю насыщенного раствора β -динитрофенола и нейтрализуют NaOH (1 : 10) до желтой окраски. Затем прибавляют 1 мл 1 н. раствора HCl и 25—40 мл ацетатного буферного раствора с pH 4,3 *. Добавляют 5 мл 0,1%-ного раствора алюминиона ** и доводят до метки ацетатным буферным раствором. Содержимое колбы перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность растворов относительно нулевого. Содержание алюминия определяют по калибровочному графику.

Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб емкостью 50 мл отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 7,0 мл стандартного раствора алюминия ($T_{Al_2O_3} = 10 \text{ мкг/мл}$)***, доливают до 10 мл водой и добавляют по 3 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты. Растворы перемешивают, добавляют по 1 капле раствора β -динитрофенола и нейтрализуют аммиаком (1 : 10) до желтой окраски. Добавляют по 1 мл 1 н. раствора HCl, по 25 мл ацетатного буферного раствора (pH 4,5), по 5 мл 0,1%-ного раствора алюминиона и доводят до метки ацетатным буферным раствором. Растворы перемешивают и через 30 мин измеряют их оптическую плотность на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кюветах шириной 2 см относительно нулевого раствора.

При содержании титана в пробе свыше 2%, он должен быть отделен от алюминия одним из ниже описанных методов.

Отделение щелочью. В стакан емкостью 50 мл отбирают аликовтную часть раствора пробы. Объем доводят до 10 мл водой. Полученный раствор нейтрализуют 6%-ным раствором KOH (NaOH) до pH 2—3. (Недопустимо на этой стадии выпадение осадка гидратов полуторных окислов). В другом стакане емкостью 50 мл нагревают до кипения 10 мл 6%-ного раствора KOH(NaOH) и в него вливают нейтрализованный раствор пробы. Раствор с осадком кипятят 1—2 мин, осадок отфильтровывают, собирая фильтрат в колбу емкостью 50 мл, промывают 2—3 раза теплым 1%-ным раствором KOH(NaOH). Фильтрат в колбе нейтрализуют по индикатору β -динитрофенолу соляной кислотой и объем доводят водой до метки. Отбирают аликовтную часть, равную 5 мл, для фотометрического определения алюминия. Большую аликовтную часть брать нельзя, так как солевой состав сильно снижает величину оптической плотности.

Отделение фениларсоновой кислотой. В стакан емкостью 100 мл отбирают аликовтную часть раствора пробы. Раствор должен быть 0,1—0,3 н. по соляной кислоте. Объем раствора доводят HCl (1 : 100) до 20 мл, прибавляют 3 капли

* Растворяют 27,2 г ацетата натрия в 150 мл воды, прибавляют 10,3 мл HCl уд. веса 1,19 и доводят водой до 1 л.

** Растворяют 0,5 г алюминиона ГОСТ—9859-61 в 400 мл воды при слабом нагревании. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят объем до метки водой.

*** Стандартный раствор алюминия. Раствор A. 1,323 г металлического алюминия растворяют в HCl уд. веса 1,19 при слабом нагревании. Объем раствора доводят до 1 л водой. 1 мл полученного раствора содержит 2,5 мг Al_2O_3 . Раствор B. 20 мл раствора A разбавляют до 500 мл водой. 1 мл этого раствора содержит 100 мкг Al_2O_3 . Раствор В. 20 мл раствора B разбавляют водой до 200 мл. 1 мл полученного раствора содержит 10 мкг Al_2O_3 .

индикатора пентаметоксикрасного * и 3 мл 5%-ного раствора фениларсоновой кислоты. Затем добавляют аммиак (1 : 20) до обесцвечивания раствора и 3 мл 0,2 н. раствора HCl. Раствор нагревают до кипения, кипятят 3—4 мин и оставляют на теплой плите на 1 ч. Затем раствор фильтруют через фильтр (белая лента) в стакан емкостью 100 мл, промывая осадок 3—4 раза горячей водой. Фильтрат переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят до метки водой и аликовотную часть 5—15 мл используют для фотометрического определения алюминия.

Отделение купфероном. К раствору, полученному после кислотного разложения пробы, добавляют соляную кислоту так, чтобы содержание ее в растворе составляло 20%, переносят раствор в делительную воронку емкостью 100—150 мл, обмывая чашку 20%-ной HCl. Добавляют 15 мл хлороформа, 10—15 мл 6%-ного раствора купферона, 2—3 мл HCl уд. веса 1,19 для компенсации кислотности и экстрагируют купферонаты железа, титана, ванадия. Органическую фазу сливают. В воронку добавляют купферон и экстракцию хлороформом повторяют. Окончание экстракции купферонатов определяют по появлению белого осадка при добавлении купферона, далее экстрагируют только хлороформом до получения бесцветного органического слоя.

Водную фазу, содержащую алюминий, сливают через фильтр в колбу емкостью 100 мл, обмывая воронку и фильтр 20%-ным раствором соляной кислоты. Объем раствора в колбе доводят водой до метки и перемешивают. Аликовотную часть раствора (2—20 мл), содержащую не более 50 мкг Al_2O_3 , отбирают в стакан емкостью 50 мл, прибавляют 5 капель H_2SO_4 уд. веса 1,84 и выпаривают до полного удаления H_2SO_4 . В стакан прибавляют 10 капель HCl уд. веса 1,19 и выпаривают до влажных солей (не высушивая). Затем добавляют 1 мл 1 н. раствора HCl и нагревают (не выпаривая), добавляют 3 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты и ацетатным буферным раствором (~ 40 мл) переводят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл для фотометрирования алюминия.

Определение титана (TiO_2)

Содержание TiO_2 в силикатных породах редко превышает 4—5%. Титан определяют фотометрическими методами: в виде комплексного соединения с перекисью водорода или с диантхирилметаном (ДАПМ). Последний метод имеет преимущества по сравнению с определением титана с перекисью водорода, так как он более чувствителен, позволяет работать с солянокислыми растворами (реакция с H_2O_2 проводится в 5—10%-ном растворе H_2SO_4), свободен от влияния фтор- и фосфат-ионов.

Фотометрический метод с H_2O_2

Метод основан на измерении интенсивности желтой окраски комплексного соединения титана с перекисью водорода с помощью синего или фиолетового светофильтров. Развитие окраски происходит в 5—10%-ном растворе H_2SO_4 [1; 31].

Определению мешают катионы, растворы которых обладают собственной окраской (железо, никель, кобальт, медь, хром), элементы, образующие в кислой среде окрашенные соединения с H_2O_2 (ванадий, молибден и др.), а также фтор- и фосфат-ионы, ослабляющие окраску комплексного соединения титана с H_2O_2 . Влияние

* Растворяют 0,1 г индикатора пентаметоксикрасного в 100 мл 70%-ного спирта.

железа, никеля, кобальта устраниют, проводя измерения оптической плотности фотометрируемого раствора относительно того же раствора пробы, но без добавления перекиси водорода. От ванадия и молибдена титан может быть отделен сплавлением гидратов полуторных окислов с карбонатом натрия и отфильтровыванием водной вытяжки. В остатке после сплавления с пиросульфатом калия определяют титан. Метод позволяет определять TiO_2 от 0,02 до 5%.

Аликвотную часть исходного раствора 50 мл помещают в стакан, приливают 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до паров H_2SO_4 . Раствор охлаждают, разбавляют осторожно водой и переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводя объем до метки водой. Может быть использован также осадок гидратов полуторных окислов, выделенный уротропином. Осадок растворяют в 5%-ном растворе H_2SO_4 , раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, дополняя объем до метки той же кислотой.

Перед фотометрированием часть раствора отливают в стакан, а к оставшемуся добавляют 3—4 капли H_2O_2 (до неизменяющейся желтой или желто-оранжевой окраски). Измеряют интенсивность окраски раствора с H_2O_2 относительно части раствора, в которую не добавляли H_2O_2 , с синим или фиолетовым светофильтрами.

Для построения калибровочного графика в ряд мерных проб емкостью 100 мл отбирают стандартный раствор титана * с таким расчетом, чтобы содержание TiO_2 составляло 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 мг. Растворы разбавляют 5%-ной H_2SO_4 , прибавляют 3—4 капли H_2O_2 (до неизменяющейся желтой окраски) и доводят до меток той же кислотой. Фотометрируют с синим или фиолетовым светофильтрами.

Фотометрический метод с диантгирилметаном

Определение титана основано на его способности образовывать с диантгирилметаном (ДАПМ) окрашенное в желто-оранжевый цвет растворимое комплексное соединение. Реакция протекает в среде 0,3—6 н. раствора HCl. Окраска развивается в течение 15 мин и устойчива длительное время. Максимум поглощения находится при 380 нм. Раствор самого красителя при этом бесцветен [17; 25].

Мешающие определению Fe (III) и V (V) восстанавливают аскорбиновой кислотой. Для ускорения восстановления применяется катализатор — сульфат меди. Хром, никель, кобальт мешают собственной окраской при содержании свыше 0,6 мг. Для устранения влияния больших количеств кобальта и никеля можно колометрировать относительно того же раствора пробы без ДАПМ. Висмут и сурьма с ДАПМ образуют осадки, не мешающие определению

* Стандартный раствор готовят сплавлением 0,1000 г двуокиси титана в платиновом тигле с пиросульфатом калия, растворением плава в 2 н. HCl и разведением той же кислотой до 100 мл. 1 мл раствора содержит 1 мг TiO_2 .

титана. Фториды, фосфаты, кремнекислота, бораты определению не мешают. Метод применим для содержаний 0,002—2,0% TiO_2 .

В стакан емкостью 50 мл отбирают 5—20 мл основного раствора, добавляют по каплям 50%-ный раствор ацетата натрия до перехода окраски бумаги конго в сиреневый цвет. Добавляют 5 мл HCl (1 : 1), 2 капли 5%-ного раствора $CuSO_4$, 1,5 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают. Через 5 мин после исчезновения окраски железа добавляют 7 мл 5%-ного раствора диантамилметана *. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят водой до метки, перемешивают. Через 15 мин фотометрируют с фиолетовым светофильтром относительно нулевого раствора.

Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб емкостью 50 мл отбирают стандартный раствор титана (0,05 мг TiO_2 в 1 мл) **, чтобы содержание TiO_2 составляло 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 и 150 мкг. Подготовку растворов к фотометрированию производят так же, как описано в ходе анализа пробы.

Определение кальция (CaO)

Комплексометрический метод

Кальций определяют комплексометрическим титрованием в щелочной среде (рН 12—13,5). Константа нестабильности трилоната кальция $pK_{Ca} = 10,96$. В качестве индикатора применяют мурексид, кислотный хром темносиний К и флуорексон. Титрование производят в присутствии железа, алюминия и титана, которые комплексируют триэтаноламином [18; 29]. Можно выделять гидраты полуторных окислов уротропином и определять кальций в фильтрате.

В условиях титрования кальция магний и марганец (II) находятся в осадке в виде гидроокиси, что позволяет определять кальций в их присутствии. Большие осадки гидроокиси магния захватывают некоторое количество кальция. Для уменьшения степени соосаждения кальция вводят сахарозу. Метод не может применяться для определения кальция в породах, содержащих более 30% MgO. Большие содержания марганца (более 2% MnO) мешают определению кальция комплексометрическим титрованием, так как в щелочной среде марганец окисляется до трехвалентного, а соединение последнего с триэтаноламином окрашено в зеленый цвет. В таких случаях

* Растворяют 50 г ДАПМ в 700 мл 1 н. раствора HCl, фильтруют в мерную колбу емкостью 1 л, доводят до метки той же кислотой. Раствор вследствие загрязнения кислоты и бумаги фильтра может иметь розоватую окраску. При добавлении аскорбиновой кислоты окраска исчезнет. ДАПМ синтезируют из антибиотика. В стакан с 50 г антибиотика приливают 100 мл 0,2 н. раствора H_2SO_4 и 25 мл 40%-ного формалина и выдерживают на водяной кипящей бане в течение 1 ч при периодическом помешивании. После охлаждения отсасывают выпавший белый кристаллический осадок на воронке Бюхнера, промывают несколько раз дистиллированной водой и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Выход 110% по отношению к антибиотику.

** Раствор с содержанием TiO_2 0,05 мг/мл готовят разбавлением раствора, содержащего TiO_2 1 мг/мл, 2 н. раствором HCl.

марганец следует отделять, например, экстракцией в виде диэтилдитиокарбамата (см. раздел «Особые случаи анализа силикатных пород и минералов»).

Цинк и свинец не мешают определению кальция; медь маскируется триэтаноламином. Совместно с кальцием титруются стронций и барий, если последний перешел в раствор. Титр 0,02 M раствора трилона Б по CaO равен 0,001122; по SrO 0,002073, по BaO 0,003067. Определению кальция мешают фтор-ионы.

При накоплении большого количества аммонийных солей в титруемом объеме затрудняется создание необходимого значения pH раствора. В этом случае приходится вводить большее количество щелочи (KOH), чем указано в ходе анализа. Проверить pH раствора можно, пользуясь универсальной индикаторной бумагой.

В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 25—50 мл основного раствора и добавляют около 100 мл воды. Если раствор сильно-кислый, нейтрализуют NH₄OH (1 : 1). Прибавляют сахарозу на кончике шпателя, несколько кристалликов солянокислого гидроксиамина для восстановления трехвалентного марганца в двухвалентный, 10 мл триэтаноламина (1 : 3), 25—30 мл 20%-ного раствора KOH * (pH 13) и на кончике шпателя индикатор флуорексон (сухая смесь индикатора с хлоридом калия в соотношении 1 : 100). В присутствии кальция раствор флуоресцирует желто-зеленым светом (с этим же индикатором титруются стронций и барий). Титруют кальций 0,02 M раствором трилона Б ** до появления розовой окраски и исчезновения флуоресценции при наблюдении в отраженном свете. Удобно титрование вести на черном фоне ***.

Содержание CaO менее 0,5% определяют методом фотометрии пламени.

Пламеннофотометрический метод

Определение кальция методом фотометрии пламени производится на пламенном спектрофотометре по резонансной линии 422,7 нм в ацетилено-воздушном пламени [24]. При использовании низкотемпературного пламени кальций определяют по молекулярным полосам 622 нм, реже 554 нм. Применение светофильтровых фотометров приводит к малой специфичности определения в отношении натрия и калия. При этом необходимо компенсировать их влияние, вводя соответствующие количества в стандартные растворы или выделять кальций в виде оксалата.

На интенсивность излучения кальция в ацетилено-воздушном пламени оказывают влияние соли ряда элементов. Соли калия,

* Хранят в полиэтиленовой посуде.

** Титр раствора трилона Б устанавливают по стандартному образцу или раствору.

*** Наличие в растворе солей натрия нежелательно, так как наблюдается значительная «остаточная» флуоресценция, и устанавливать эквивалентную точку титрования труднее.

натрия, бария при их высоких содержаниях снижают интенсивность излучения кальция. Соли алюминия также понижают интенсивность излучения, причем большие концентрации его полностью гасят, вследствие образования в пламени соединений с высокой температурой испарения. Аналогичное действие имеют соли титана, циркония и анион фосфорной кислоты. Метод позволяет определять содержания CaO от 0,005 до 5,0%.

Навеску породы 0,5—1,0 г сплавляют в платиновом тигле с 6-кратным количеством NaKCO_3 . Плав выщелачивают горячей водой. Осадок карбонатов отфильтровывают через двойной фильтр (белая лента), промывая 2%-ным раствором NaKCO_3 и последний раз водой. Смывают осадок с фильтра небольшим количеством воды обратно в стакан, промывают фильтр 5%-ным раствором HCl и растворяют осадок в стакане, добавив 5 мл HCl уд. веса 1,19 и 0,5—1,0 мл HNO_3 уд. веса 1,40. Раствор кипятят в течение 10 мин для удаления CO_2 (кипятить следует осторожно, так как раствор может содержать значительный осадок кремнекислоты). Содержимое стакана охлаждают, нейтрализуют аммиаком, не содержащим CO_2 , до рН 2—3, добавляют 15 мл 20%-ного раствора уротропина и нагревают до 80—90°. Осадок полуторных окислов отфильтровывают, промывая горячим 1%-ным раствором уротропина. Фильтрат упаривают до объема 40—60 мл и переносят в мерную колбу емкостью 50—100 мл, доводят до метки водой и фотометрируют.

Фотометрирование ведут на пламенном фотометре при $\lambda = 422,7 \text{ нм}$ в ацетилено-воздушном пламени методом близких стандартов. Изменяют интенсивность излучения в максимуме линии кальция, а затем у ее основания с обеих сторон. Среднее значение отсчетов фона вычитывают из показаний в максимуме линии.

Для приготовления стандартных растворов в ряд мерных колб емкостью 500 мл отбирают 0,5; 1,25; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 мл стандартного раствора кальция *, доливают водой до меток и перемешивают. Полученные растворы содержат CaO соответственно 1,0; 2,5; 5,0; 10; 20,0; 40,0; 80,0 мкг/мл.

Определение магния (MgO)

Комплексометрический метод

Магний с трилоном Б образует один из наименее прочных комплексов (рК 8,7). Определение магния производят титрованием в сумме с кальцием и марганцем (а также стронцием и барием) в среде аммиачного буфера (рН 9,8). Для удержания марганца в двухвалентном состоянии вводят гидроксиламин.

* Стандартный раствор готовят растворением навески 1,785 г высущенного при 110° CaCO_3 , ч. д. а., в разбавленной HCl . Раствор кипятят для удаления CO_2 , по охлаждении переводят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой. 1 мл полученного раствора соответствует 1 мг CaO .

Магний может быть определен в присутствии железа, алюминия, титана, которые комплексируют триэтаноламином. В качестве индикаторов применяют тимолфталексон, или крезолфталексон на фоне тропеолина О или ОО, или метилтимоловый синий. При содержании в анализируемой пробе повышенных количеств алюминия (более 25% Al_2O_3) и титана (свыше 2,0% TiO_2) следует для определения магния отделять гидраты полуторных окислов. Последнее необходимо также, если для установления конца титрования используют индикаторы кислотный хромтено-синий К, эрихром черный Т. Титр 0,02 M раствора трилонна Б по MgO равен 0,0008006 г/мл.

Цинк, кадмий, свинец титруются в условиях определения магния. Медь, никель, кобальт блокируют индикаторы на магний.

Содержания MgO менее 0,5% определяют фотометрическим методом. В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 25—50 мл основного раствора, добавляют 100 мл воды и 2—3 капли 0,1%-ного водного раствора тропеолина. Нейтрализуют NH_4OH (1 : 1) до желтой окраски индикатора. Прибавляют несколько кристаллов соляно-кислого гидроксиламина, 10 мл триэтаноламина (1 : 3), 20—25 мл аммиачного буферного раствора с $\text{pH} 10^*$ и 0,5 мл 0,5%-ного водного раствора тимолфталексона. Титруют сумму кальция, магния и марганца 0,02 M раствором трилонна Б ** до перехода окраски из синей или сине-зеленой в желтую или желто-зеленую (стронций и барий также титруются).

Так как в аммиачном растворе Mn (II) может окисляться, не следует готовить к титрованию серию растворов. Вследствие невысокой прочности трилоната магния его малые количества следует титровать в небольших объемах раствора.

Содержание магния рассчитывают по разности между результатом комплексометрического титрования суммы магния, марганца и кальция (бария и стронция) и суммой результатов комплексометрического определения кальция и фотометрического определения марганца. При этом учитывают, что % $\text{MgO} = \% \text{ MnO} \times 0,568$.

Фотометрический метод

Метод основан на способности гидроокиси магния образовывать в щелочных растворах окрашенные адсорбционные соединения с титановым желтым. В растворе едкого натра ($\text{pH} 12$) коллоидная гидроокись магния адсорбирует краситель, окрашивая раствор в розовый цвет. Для стабилизации коллоида прибавляют желатин. Стабилизирует окраску также добавляемый гидроксиламин. Молярный коэффициент светопоглощения $\epsilon = 1500$ при $\lambda 535 \text{ nm}$ [31; 43].

Мешают определению фосфат-ион (свыше 100 мг/л), ионы кальция и аммония, алюминия, кремния, железа (III), лантана и др.

* Растворяют 54 г NH_4Cl в 350 мл 25%-ного раствора аммиака и доводят водой до 1 л.

** Титр раствора трилонна Б устанавливают по стандартному образцу или раствору.

(более 500 мг/л). Метод пригоден для определения содержаний MgO от 0,05 до 2,0%. Оптимальная концентрация для измерения составляет 10—100 мкг MgO в объеме 50 мл.

В стакан емкостью 50 мл отбирают 5—10 мл аликовой части раствора после отделения гидратов полуторных окислов уротропином с расчетом, чтобы содержание MgO составляло 10—100 мкг. Разбавляют водой до 20—25 мл. К раствору в колбе приливают 5 мл 1%-ного раствора солянокислого гидроксиамина, 2 мл 10%-ного раствора сахарозы, 5 мл 0,01%-ного раствора титанового желтого (реактив готовят каждые два дня), 1 мл 1%-ного свежеприготовленного и отфильтрованного раствора желатина и при энергичном перемешивании 10 мл 20%-ного раствора NaOH. Доводят раствор до метки водой, перемешивают и измеряют его оптическую плотность с зеленым светофильтром (λ 535 нм) в кюветах шириной 3 см относительно нулевого раствора.

Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб емкостью 50 мл отбирают стандартный раствор соли магния (20 мкг MgO в 1 мл), чтобы содержание составляло 0; 10; 20; 40; 60 и 100 мкг MgO *. Добавляют воды до 20 мл, по 2,5 мл 20%-ного раствора уротропина, по 5 мл 1%-ного раствора солянокислого гидроксиамина и далее все реактивы, как указано для пробы. Растворы доводят до меток водой, перемешивают и измеряют их оптическую плотность, как описано выше. При измерении серии проб проверяют калибровочный график по 2—3 точкам.

Определение марганца (MnO)

Марганец в силикатных породах определяют обычно фотометрическими методами.

Определение по окраске марганцевой кислоты

Метод основан на окислении марганца в кислом растворе и последующем измерении интенсивности окраски марганцевой кислоты [1; 42]. Максимум светопоглощения находится при λ 525 нм. Чувствительность определения составляет 0,01 мг MnO в 50 мл.

Для фотометрического определения марганца используют отдельную навеску или аликовую часть раствора, подготовленного к анализу. Определение производится в азотно- или сернокислых растворах. В качестве окислителей марганца до семивалентного применяют персульфат аммония в присутствии нитрата серебра или периодата калия. При окислении солями йодной кислоты растворы марганцевой кислоты относительно устойчивы. Определению мешают вос-

* Стандартный раствор готовят растворением навески 0,6035 г металлического магния в соляной кислоте (1 : 1). Раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 л, доводят водой до метки и перемешивают. 1 мл полученного раствора содержит MgO 1 мг/мл. Разбавлением в 50 раз данного раствора получают раствор с содержанием MgO 20 мкг/мл.

становители, в том числе хлор-ион и органические вещества, которые должны быть удалены. Из ионов, обладающих собственной окраской, хром и церий незначительно влияют на проведение фотометрирования со светофильтром, имеющим максимум пропускания в интервале 510—550 нм. Окраска ионов железа устраняется введением в фотометрируемый раствор фосфорной кислоты.

К раствору объемом около 50 мл * прибавляют 3 мл H_2SO_4 уд. веса 1,84, 2—5 мл H_3PO_4 уд. веса 1,6—1,7, не содержащей восстановителей (в зависимости от содержания железа), 10 мл 12%-ного раствора периодата калия. Раствор нагревают до кипения и выдерживают при температуре, близкой к кипению, около 15 мин. Обычно окраска появляется до начала кипения или спустя 1—2 мин. Если после 5 мин кипения не появляется розовая окраска, то часть кислоты в растворе нейтрализуют 1—2 мл 25%-ного аммиака и продолжают кипячение. По охлаждении раствор переносят в мерную колбу. Через 1 ч фотометрируют, применяя зеленый светофильтр. Для построения калибровочного графика используют стандартный раствор марганца, содержащий 0,1 мг/мл MnO **. Отбирают 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,5; 2,0 мл. Приливают по 7 мл смеси, состоящей из 4 ч (объемных) H_2SO_4 (1 : 1) и 3 ч. H_3PO_4 уд. веса 1,6—1,7 (смесь предварительно освобождают от восстановителей кипячением в течение нескольких минут 1 л смеси с 5 мл раствора KIO_4). Прибавляют 10 мл раствора периодата калия, разбавляют водой до 60—80 мл и нагревают до кипения. Выдерживают при температуре, близкой к кипению, 15 мин. Растворы охлаждают, переводят в мерные колбы емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Измерения оптической плотности производят на следующий день относительно нулевого раствора.

Определение с формальдоксимом

Метод основан на измерении интенсивности винно-красной окраски раствора комплекса марганца с формальдоксимом в щелочном растворе. Проведению реакции мешают железо, ванадий, титан; фосфаты образуют осадки в присутствии кальция [6, 23]. Метод позволяет определять от 0,01 до 10% MnO . Интервал концентраций, рекомендуемый при работе с синим светофильтром, составляет 10—200 мкг в объеме 100 мл.

50 мл раствора после отделения гидратов полутоновых окислов помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, приливают 5 мл NH_4OH

* Солянокислые растворы должны быть переведены в сернокислые выпариванием. Органические вещества следует удалить прокаливанием павески при температуре темно-красного каления.

** Стандартный раствор марганца: 35,22 мл выдержанного, точно 0,1 н. раствора перманганата калия (или $\frac{3,522}{N}$ мл иной доли нормальности) вливают из бюретки в мерную колбу емкостью 500 мл, добавляют серную кислоту и восстанавливают перманганат, добавляя из бюретки точно до обесцвечивания 0,3%-ный раствор перекиси водорода. Разбавляют водой до метки и перемешивают. Полученный раствор содержит 0,1 мг MnO в 1 мл.

(1 : 1) и 1 мл формальдоксима *. Через 20 мин фотометрируют винно-красную окраску на фотоколориметре с синим светофильтром.

Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб емкостью 100 мл отбирают 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 и 1,5 мл 0,005 н. раствора KMnO_4 , добавляют 5 мл NH_4OH (1 : 1), 1 мл формальдоксима и далее поступают, как указано выше.

Определение щелочных металлов (Na_2O и K_2O)

Щелочные металлы определяют эмиссионными методами фотометрии пламени. Для высокоточного определения калия может быть рекомендован весовой тетрафенилборный метод.

Пламеннофотометрический метод

Пробу силикатной породы разлагают при нагревании смесью фтористоводородной и азотной кислот с последующим переводом в сульфаты. Разложение ведут в платиновых чашках или в чашках из фторопластика-4. Остаток растворяют в HCl и определяют натрий и калий на пламенном фотометре. При определении натрия и калия следует предпочесть низкотемпературное пламя (светильный газ — воздух), в котором вследствие малой степени ионизации атомов слабо выражено взаимное влияние щелочных металлов. В высокотемпературном (ацетилено-воздушном) пламени оно особенно заметно для калия. Чтобы его устраниТЬ, готовят стандартные растворы на калий с добавками соли натрия [24]. Метод пригоден для определения щелочных металлов при содержании Na_2O или K_2O от сотых долей до 15%.

В случае проб, не разлагаемых указанным выше способом (берилл, турмалин, ставролит), вскрытие навески можно произвести или спеканием по методу Смита [1] или кислотным разложением под давлением.

При разложении методом спекания навеску 0,1 г спекают со смесью карбоната кальция и хлорида аммония. Спек выщелачивают горячей водой. В водной вытяжке основную массу кальция осаждают карбонатом аммония при кипячении. Осадок отфильтровывают. Фильтрат и промывные воды помещают в мерную колбу, объем раствора доводят до метки водой и определяют в нем содержание калия и натрия на пламенном фотометре. В качестве стандартных растворов применяют растворы с известными содержаниями калия и натрия и добавкой карбоната аммония в количестве, соответствующем его содержанию в испытуемом растворе [34].

При разложении под давлением вскрытие ведется в сосуде из фторопластика-4, помещенном в металлический кожух (бомбу), смесью HF и H_2SO_4 при температуре 230—240° [27]. Навеску тонкоизмель-

* В 100 мл воды растворяют 4 г солянокислого гидроксиламина и 4—5 мл раствора 40%-ного формалина. Доводят до метки водой и перемешивают.

ченного анализируемого материала 0,1000 г в чашке из фторопласта-4 смачивают несколькими каплями воды, приливают 10 мл кислотной смеси ($\text{HF} : \text{HNO}_3 = 5 : 2$ по объему) и помещают на теплую плиту, температура на поверхности которой не должна превышать 230—240°. Нагревание продолжают до полного удаления кислотной смеси. Затем чашку снимают с плиты, охлаждают, добавляют 5—6 капель H_2SO_4 (1 : 1) и продолжают нагревание до прекращения выделения паров серной кислоты. После того как фтористоводородная кислота удалена, для отгонки серной кислоты на расстоянии 15—20 см от поверхности плитки можно включить лампу для сушки. При использовании платиновых чашек пробы разлагают при более высокой температуре смесью 5—7 мл 40%-ной HF и 2—3 мл H_2SO_4 (1 : 1).

К сухому остатку добавляют несколько миллилитров воды, 2 мл HCl уд. веса 1,19, нагревают в течение нескольких минут и переносят содержимое чашки горячей водой в мерную колбу емкостью 200—250 мл, объем доводят до метки водой. В растворе измеряют эмиссию натрия и калия на фотометре в пламени светильный газ — воздух. Натрий измеряют по линии 589,9 нм, калий — по линии 769,9 нм. Фотометрирование ведут методом близких стандартов *.

Стандартный раствор натрия (калия) готовят из навески хлорида натрия (калия), ч. д. а., высушенного при 110°. Растворяют 1,886 г NaCl (1,583 г KCl) в воде в мерной колбе емкостью 1 л. Один миллилитр этого раствора содержит 1 мг Na_2O (K_2O). Рабочие растворы готовят путем разбавления основного стандартного раствора с содержанием Na_2O (K_2O) 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0 мкг/мл с добавлением соляной кислоты из расчета 1 мл HCl уд. веса 1,19 на 100 мл раствора **.

Для разложения под давлением навеску 0,1—0,5 г помещают в сосуд из фторопласта-4, смачивают водой и приливают по 5 мл фтористоводородной и серной (1 : 1) кислот, помещают сосуд в металлический кожух и проводят разложение, как указано для определения FeO. После этого открывают сосуд из фторопласта-4, обмывают крышку водой и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку приливают 2 мл HCl уд. веса 1,19 и воду, растворяют соли и поступают так, как было указано при определении калия и натрия.

Весовой тетрафенилборный метод определения калия

Для весового метода определения калия в виде тетрафенилбор калия (ТФБК) характерны коэффициент пересчета с $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}\text{K}$ на K_2O , равный 0,13143, и высокая селективность. Кроме рубидия,

* При использовании светофильтровых фотометров при работе с высокотемпературным пламенем полоса излучения кальция (λ 622 нм) может частично пропускаться светофильтром, выделяющим линии натрия. Это можно устранить введением в фотометрируемый раствор соли алюминия, добавлением в стандартные растворы соответствующего количества кальция или отделением кальция в виде оксалата.

** При работе с высокотемпературным пламенем в стандартный раствор калия вводят добавки натрия из расчета 500 мкг/мл. Такое же количество натрия вводится и в фотометрируемый раствор пробы.

цезия и аммония, с калием осаждаются только Ag (I), Hg (II), Tl (I), Th (IV). Значительные количества сопутствующих элементов не мешают определению, что позволяет применять метод без предварительного их отделения [16; 30; 46; 49].

Навеску высущенной при 105° пробы 0,1—0,3 г, содержащую 10—15 мг K₂O, помещают в платиновую чашку или чашку из фторопластика-4, смачивают несколькими миллилитрами воды, добавляют 5 мл H₂SO₄ (1 : 1) и 10 мл 40%-ной HF, нагревают. В случае необходимости обработку фтористоводородной кислотой повторяют до полного разложения пробы. Раствор нагревают до выделения густых паров серной кислоты, охлаждают, обмывают стенки чашки водой и вновь упаривают досуха. Неполное удаление серной кислоты может повлечь за собой вследствие повышения кислотности раствора разложение реагента-осадителя и привести к искажению результатов.

К остатку сульфатов после охлаждения добавляют 10 мл 0,1 н. HCl, 20 мл горячей воды, нагревают, добавляют тонкодисперсную бумажную массу и отфильтровывают нерастворимый остаток. Первые 20—30 мл перенефильтровывают, фильтр промывают 3—5 раз горячей водой, объем фильтрата доводят до 90 мл. Охлаждают раствор до 20—22°. Контролируют по индикаторной бумаге pH раствора, значение которого перед осаждением ТФБК должно быть равно 2. В случае необходимости корректируют pH добавлением 0,1 н. раствора HCl или 0,1 н. раствором NaOH.

К полученному раствору прибавляют медленно по каплям из бюретки 8 мл 3,4%-ного раствора тетрафенилбор натрия (осадитель) при непрерывном помешивании. Процесс добавления осадителя должен продолжаться приблизительно 3 мин. Осадок ТФБК отстаивается в течение 10 мин, а затем его отфильтровывают под вакуумом через взвешенный стеклянный фильтр № 3 или 4. Перед фильтрованием отстоявшийся осадок ТФБК перемешивают, затем количественно переносят ТФБК на стеклянный фильтр с помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником. При фильтровании маточный раствор отсасывают, не смешивая с промывной жидкостью. Осадок на фильтре промывают насыщенным раствором ТФБК (промывная жидкость) 8—10 раз порциями по 3 мл, последний раз 1—2 мл холодной воды. В процессе промывки необходимо следить, чтобы хорошо стекала и отсасывалась промывная жидкость, и только после полного ее удаления осадок следует промывать повторно. ТФБК сушат при температуре 120° в течение 2—3 ч. Коэффициент пересчета ТФБК на K₂O равен 0,13143. Параллельно с пробами ведут 3—4 холостых опыта, которые проводят на синтетических растворах, содержащих 10—15 мг K₂O, 10 мг Fe₂O₃ и 40 мг Al₂O₃.

Специальные реактивы

Осадитель. Растворяют 3,4 г тетрафенилбор натрия (C₆H₅)₄BNa в 100 мл дистиллированной воды, взбалтывая в течение 20—30 мин. Добавляют 0,5 г влажной Al(OH)₃. Раствору после перемешивания дают отстояться, затем его фильтруют, первые миллилитры перенефильтровывают. Реактив употребляют

свежеприготовленным. В случае появления мути раствор фильтруют повторно. Указанного количества раствора достаточно для 12 определений калия.

Промывная жидкость. В день осаждения готовят насыщенный раствор ТФБК в дистиллированной воде. Для этого в 1 л воды растворяют навеску 0,5 г х. ч. KCl, предварительно прокаленного в муфеле при 600° в течение 1 ч (прокаливание целесообразно начинать, поместив KCl в холодный муфель). К 90 мл раствора добавляют 3 капли 0,1 н. раствора CH_3COOH и вводят из бюретки по каплям при непрерывном помещении 10 мл раствора $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$. Через 30 мин осадок отфильтровывают и промывают, как указано в ходе анализа пробы. Осадок ТФБК сушат в течение 1 ч при 120° и сохраняют в закрытом бюксе.

Навеску ТФБК 35 мг помещают в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 500 мл, вливают 300 мл воды, взбалтывают суспензию с 5—10-минутными интервалами в течение 1,5 ч, затем фильтруют через бумажный фильтр (синяя лента), первые 20—30 мл перефильтровывают. Употребляют свежеприготовленную промывную жидкость. Если в процессе работы в промывной жидкости появится муть, жидкость фильтруют снова.

Определение фосфора (P_2O_5)

Фосфор определяют фотометрическим методом по окраске фосфорнованадиевомолибденовой гетерополикислоты. При добавлении молибдата к азотнокислому раствору, содержащему фосфорную кислоту и ванадат, образуется фосфорнованадиевомолибденовая гетерополикислота желтого цвета.

В азотнокислой среде (~ 1 н.) на результаты определения влияют железо, алюминий и другие обычные компоненты силикатных пород. Мешают собственной окраской медь, никель, кобальт, хром (III и VI). Арсенат-ион дает окраску в 100 раз слабее, чем соединение фосфата. Восстановители должны отсутствовать. Измерение оптической плотности производят при 450 нм [1; 5]. Метод позволяет определять фосфор в объеме 50 мл от 0,05 до 3 мг P_2O_5 .

Навеску 0,2—0,5 г разлагают в платиновой чашке или в сосуде из фторопласта-4 смесью 5—20 мл 40%-ной HF и 5—20 мл HNO_3 уд. веса 1,40. Если в породе содержатся органические вещества, навеску предварительно обжигают при темно-красном калении. После удаления кремнезема упариванием досуха остаток в чашке выпаривают с 10—15 мл HNO_3 уд. веса 1,40, добавляют 5 мл насыщенного раствора H_3BO_3 10—15 мл HNO_3 и повторяют выпаривание (в присутствии борной кислоты осадок фторидов быстро и полностью растворяется) [3]. Сухой остаток обрабатывают при нагревании 5 мл HNO_3 уд. веса 1,40 и 5—10 мл воды. Если остается нерастворимый остаток, к раствору в чашке добавляют немного бумажной массы, перемешивают и отфильтровывают осадок, промывая горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 50 мл.

Фильтр с осадком озолят в платиновом тигле, сплавляют с минимальным количеством (0,5—1,0 г) Na_2CO_3 . Плав выщелачивают горячей водой и отфильтровывают нерастворимый остаток, промывая 1%-ным раствором Na_2CO_3 . Фильтрат нейтрализуют азотной кислотой (по бумаге конго), выпаривают до небольшого объема и

присоединяют к основному раствору, который разбавляют водой до метки.

При ограниченном количестве анализируемого материала определение P_2O_5 может быть выполнено в ходе полного анализа из осадка «половинных окислов», полученных осаждением гидратов полуторных окислов аммиаком или уротропином, если навеска разлагалась сплавлением, а не выпариванием с фтористоводородной и серной кислотами.

В мерную колбу емкостью 50 мл отбирают 5—25 мл раствора, содержащего 0,05—3 мг P_2O_5 , прибавляют HNO_3 уд. веса 1,40 до содержания 2,5 мл, воду до 30—35 мл, затем 10 мл реактива (А + Б)* и воду до метки. Спустя 10—15 мин измеряют оптическую плотность раствора с синим или фиолетовым светофильтром. Раствором сравнения служит раствор реактивов: 2,5 мл HNO_3 уд. веса 1,40 и 10 мл реактива (А + Б) в объеме 50 мл **. Одновременно с навеской анализируют холостую пробу.

Для построения калибровочных графиков в ряд мерных колб емкостью 50 мл вводят стандартный раствор фосфата ***, по 2,5 мл HNO_3 уд. веса 1,40, разбавляют водой до 30—35 мл, прибавляют по 10 мл реактива А + Б и воду до метки. Оптическую плотность измеряют, как указано для проб.

Микрограммовые количества фосфора устанавливают по окраске синего гетерополисоединения, образующегося при восстановлении фосфорномолибденовой кислоты. Метод основан на способности фосфат- и молибдат-ионов в кислых растворах образовывать фосфорномолибденовую кислоту, которая селективно восстанавливается с образованием синего гетерополисоединения [5]. В качестве восстановителя применяется гидразинсульфат; восстановление производят в 1 н. растворе серной кислоты. Максимум поглощения комплекса находится в области 820—830 нм, но практически оптическую плотность измеряют при 650 нм, чувствительность метода при этом уменьшается приблизительно на 40%.

Определению мешают ионы двухвалентного олова, нитраты, арсенаты. Концентрация трехвалентного железа не должна превышать 200 мкг/мл; концентрация вольфрамата — 10 мкг/мл. Барий, свинец, висмут и трехвалентная сурьма образуют осадки в сернокислых растворах, поэтому должны отсутствовать. Метод позволяет определять в объеме 50 мл от 10 до 150 мкг P_2O_5 .

* Реактив А. Растворяют 10 г $(NH_4)_2MoO_4$ в 100 мл воды, постепенно прибавляют 2 мл HNO_3 уд. веса 1,40; если необходимо, фильтруют.
Реактив Б. Растворяют 0,3 г NH_4VO_3 в 50 мл воды, нагревают до 50—60°, охлаждают и прибавляют 50 мл HNO_3 (5 : 100). Реактив А + Б. Растворы молибдата и ванадата смешивают и добавляют 16 мл HNO_3 уд. веса 1,40. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

** Реактив (А + Б) следует добавлять, когда объем раствора в колбе составляет не менее 30—35 мл.

*** Стандартный раствор фосфата. Растворяют 0,0959 г х. ч. дважды перекристаллизованного и высущенного KH_2PO_4 в 500 мл воды. 1 мл раствора содержит 0,1 мг P_2O_5 .

Вскрытие силикатных пород производят в платиновых чашках или сосудах из фторопласта-4 соляной и фтористоводородной кислотами. Органические вещества предварительно озолят при 600°. Если применяется сплавление с карбонатом натрия (пород, нерастворимых в кислотах остатков, полуторных окислов), то карбонатные вытяжки подкисляют соляной кислотой. Во всех случаях необходимо ограничивать в конечных растворах содержание избыточной HCl 2—5 мл в объеме 50—100 мл.

Солянокислый раствор, содержащий в 10—25 мл не более 150 мкг P₂O₅, помещают в стакан емкостью 50 мл и нейтрализуют NH₄OH (1 : 1) по лакмусовой бумаге. Объем нейтрализованного раствора не должен превышать 40 мл. Добавляют 5 мл раствора молибдата аммония* и 2 мл 0,15%-ного раствора гидразинсульфата. Переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят объем до метки водой и перемешивают. Колбу погружают в кипящую водянную баню на 10 мин, вынимают и быстро охлаждают в проточной воде. Снова перемешивают содержимое колбы и, если необходимо, доводят объем до метки добавлением нескольких капель дистиллированной воды.

Оптическую плотность измеряют с красным светофильтром. Раствором сравнения служит раствор реактивов (5 мл раствора молибдата и 2 мл раствора гидразинсульфата), разбавленный до 50 мл водой, который нагревают и охлаждают параллельно с пробой. Значение, полученное для холостой пробы, учитывают при расчете результатов.

Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб емкостью 50 мл отбирают стандартный раствор фосфата ** с содержанием P₂O₅ 0,10, 20, 40, 60, 100, 150 мкг, приливают дистиллированную воду до объема 25 мл и далее поступают, как указано в ходе анализа.

Определение воды

В полных анализах силикатных минералов и горных пород определяется содержание гигроскопической (H₂O⁻) и конституционной или связанной (H₂O⁺) воды.

Гигроскопическая вода (H₂O⁻)

Навеску породы 1—2 г помещают в бюкс с пришлифованной крышкой, предварительно высушенный при 105—110° до постоянного веса и хранившийся в эксикаторе. Бюкс с навеской ставят в сушильный шкаф, нагретый до 105—110°. Через 1—2 ч бюкс извлекают, закрывают крышкой и помещают в эксикатор. После охлаждения

* Растворяют 25 г молибдата аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O в 10 н. H₂SO₄ и доводят объем до 1 л серной кислотой той же концентрации.

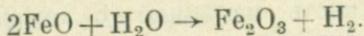
** 25 мл стандартного раствора KН₂РO₄, содержащего в 1 мл 0,1 мг P₂O₅, разбавляют в день употребления до 250 мл водой; в 1 мл полученного раствора содержится 10 мкг P₂O₅.

его взвешивают, предварительно приоткрыв крышку на 1—2 сек. Высушивание повторяют до постоянного веса. Уменьшение в весе (в %) соответствует содержанию гигроскопической воды.

Конституционная вода (H_2O^+)

Метод Пенфильда

Навеску породы прокаливают в запаянном конце стеклянной трубки или пробирки, выделяющуюся воду конденсируют в охлаждаемой части трубки и взвешивают. Метод широко применяется для пород, не содержащих термоустойчивых силикатных минералов. В присутствии последних вводят плавни, снижающие температуру разложения минералов. Летучие вещества (серы, галогены) связывают добавлением к породе перед прокаливанием энергичных окислителей (окислов свинца и других металлов) и карбонатов лития или натрия. Добавка окислителей необходима при определении воды в породах, содержащих закись железа, для подавления реакции восстановления воды *:



В результате термического разложения и окисления органических веществ, содержащихся в породах, образуется вода, отличить которую от связанной воды минералов не представляется возможным.

Применяются следующие плавни и поглотители летучих веществ компонентов породы.

Вольфрамат натрия ($T_{\text{пл}} 698^\circ$) — щелочной плавень, хорошо разлагает термически устойчивые силикаты (слюды). Связывает также окислы серы, однако для пород, содержащих сульфиды, следует предпочесть окислители (окислы свинца и др.). Рекомендовалось также добавлять к вольфрамату несколько кристалликов бертолетовой соли. Сплавление с вольфраматом натрия следует проводить в трубках и пробирках с достаточно толстыми стенками, так как стекло заметно разъедается этим плавнем.

Бихромат калия ($T_{\text{пл}} 395^\circ$) используется для связывания серы и мышьяка в породах, не требующих высокой температуры для выделения H_2O^+ .

Хромат свинца ($T_{\text{пл}} 844^\circ$) связывает галогены, серу; аналогично действует хромат бария и смеси этих окислителей с небольшой добавкой бихромата калия.

Высшие окислы свинца — Pb_3O_4 ($T_{\text{разл}} 530—550^\circ$) и PbO_2 ($T_{\text{разл}} 290—320^\circ$) энергично окисляют сульфиды, закись железа, органические вещества. При значительных содержаниях сульфидов можно применять смесь $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Смесь Pb_3O_4

* В. А. Молева [20] считает маловероятной диссоциацию молекулы воды при сравнительно низких температурах термического разложения (дегидратации) силикатов.

с Na_2CO_3 ($T_{\text{пл}} 851^\circ$) или Li_2CO_3 ($T_{\text{пл}} 618^\circ$) рекомендована для пород, содержащих много фтор-ионов. Для той же цели применяют окись магния, висмута, свинца ($T_{\text{пл}} \text{PbO } 886^\circ$) и кальция [10; 28; 51]. Необходимый избыток безводных плавней и поглотителей, растертых в тонкий порошок, устанавливают опытным путем в зависимости от химического состава пробы; обычно берут не меньше равного объема по отношению к навеске.

Навески прокаливают в специальных трубках. Можно работать с обычными пробирками, причем в зависимости от величины навески (0,3—1 г), количества плавней и поглотителей могут быть использованы пробирки различной длины (10—25 см) и диаметра (1—2,5 см). Нижнюю часть пробирки несколько выше дна размягчают на пламени газовой горелки и вытягивают тонкую перетяжку длиной 4—5 см. Пробирку с образовавшимся сосудиком охлаждают и взвешивают. Нижнюю часть стеклянной трубочки, свободно проходящей через перетяжку, наполняют анализируемым веществом, погружая трубочку несколько раз в пробу. Затем трубочку обтирают снаружи, вводят в пробирку, спускают почти до дна, не касаясь стенок выше перетяжки, и легким постукиванием ссыпают вещество в сосудик пробирки. Величину навески находят вторым взвешиванием. Таким же путем вносят, если необходимо, плавни и поглотители; осторожным встряхиванием и вращением перемешивают содержимое пробирки, а затем смесь покрывают тонким слоем реагентов.

Нижнюю часть пробирки, занятую навеской или смесью с реагентами, заворачивают в мокрую ткань или бумагу. На 3—4 см выше окончания перетяжки, через которую вносили вещество, вытягивают новую перетяжку: пробирку при этом вращают, удерживая под углом $30—45^\circ$ к вертикально направленному пламени горелки. Таким путем получают «трубку Пенфильда», в которой для конденсации воды служит недеформированная средняя часть пробирки между перетяжками. В случае большого содержания воды рекомендуется сделать еще один конденсатор. Обтерев насухо нижнюю часть пробирки, завертывают среднюю часть (конденсатор) в мокрую фильтровальную бумагу и начинают нагревать нижний сосудик с навеской сначала на умеренном, а затем на сильном пламени горелки. Пробирку необходимо держать в руке почти горизонтально, несколько опустив вниз открытый конец пробирки и медленно вращая ее. Можно также пробирку укрепить неплотно в лапке штатива. После достаточного прокаливания (обычно 10—20 мин) перемещают перетяжку ближе к пламени, отплавляют, оперируя тигельными щипцами, нижнюю часть пробирки с навеской и отбрасывают ее.

После охлаждения обтирают пробирку сухой тканью и на короткое время помещают около весов в наклонном положении отверстием вниз (для удаления углекислоты). Затем взвешивают и высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре $100—110^\circ$. Количество выделившейся воды ($\text{H}_2\text{O}^\ddagger$) находят по разности весов.

Метод определения с применением поглотителей

Для определения воды в минералах и породах, трудно отдающих воду, применяют метод, основанный на сплавлении навески с плавнями, понижающими температуру выделения воды и в то же время связывающими летучие соединения, и поглощении воды серной кислотой, хлоридом кальция или ангидроном [1; 26].

Прибор, служащий для прямого определения воды (рис. 2), собирают следующим образом. Толстостенную трубку из тугоплавкого стекла или кварца длиной 40—50 см с внешним диаметром 2 см оттягивают с одного конца так, чтобы получился толстостенный капилляр. Другой конец трубки закрывают резиновой пробкой с проходящей через нее стеклянной трубкой длиной 3—4 см. Пропускают

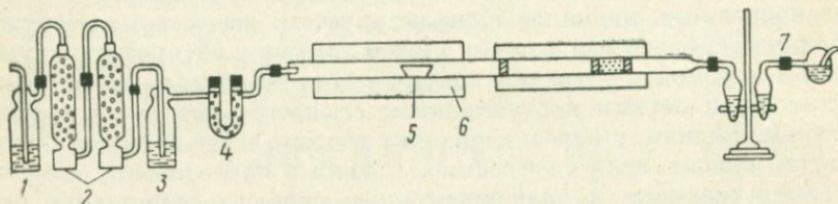


Рис. 2. Прибор для прямого определения конституционной воды

ток сухого воздуха из газометра через осушительную систему, состоящую из: промывной склянки 1 с концентрированной серной кислотой (для поглощения большей части влаги; одновременно она служит счетчиком пузырьков воздуха, проходящего через прибор *); двух колонок 2 с высушенным хлоридом кальция или KOH; склянки 3 с концентрированной серной кислотой; U-образной трубки 4, заполненной фосфорным ангидридом **.

В оттянутый конец предварительно высушенной трубы вкладывают кусочек платиновой сетки или неплотный асбестовый пыж, на который насыпают слой гранулированной смеси окиси и двуокиси свинца (~10 см) для поглощения галогенов и серы ***. Затем следует прослойка из прокаленного асбеста и слой прокаленного хромата свинца (~2—3 см), который связывает также галогены и окислы серы и, кроме того, предупреждает восстановление воды до водорода,

* Серную кислоту предварительно нагревают до выделения паров и охлаждают в экскаторе.

** Чтобы набивка трубы не была слишком плотной, фосфорный ангидрид смешивают предварительно со стеклянной ватой.

*** Равные части химически чистых окиси и двуокиси свинца тщательно истирают в агатовой ступке, смесь переносят в фарфоровую чашку, прибавляют немного воды до образования кашицы, хорошо размешивают и упаривают на водяной бане до получения пастообразной массы. Из последней скатывают маленькие шарики, которые кладут на стекло и сушат в шкафу при 100° 2—3 ч и затем при 200°.

возможное в присутствии закисного железа. Далее снова помещают прокаленный асбестовый пыж. Оттянутый конец трубы соединяют резиновым шлангом с калиаппаратом 7, заряженным серной кислотой. За калиаппаратом располагают счетчик пузырьков, наполненный концентрированной H_2SO_4 .

Собранный прибор проверяют на герметичность. Затем, отсоединив калиаппарат, через прибор пропускают воздух со скоростью 1—2 пузырька в секунду. Одновременно включают трубчатую печь 6 или газовую горелку и доводят температуру до 400° . Часть трубы, в которой находятся поглотители, нагревают до 200 — 250° , применяя для этого газовую горелку и воздушную баню. Через полчаса присоединяют калиаппарат и продолжают пропускать воздух еще 30 мин. Окончив пропускание воздуха, отсоединяют калиаппарат, помещают его для охлаждения в шкафчик весов на 10—15 мин и взвешивают. Затем калиаппарат вновь присоединяют к прибору и, открыв краны, пропускают воздух еще в течение 1 ч и взвешивают в тех же условиях. Если разность в весе превышает 0,2—0,3 мг, пропускание воздуха через прибор повторяют до достижения постоянного веса калиаппарата. После этого приступают к определению воды.

В прокаленную и взвешенную платиновую лодочку вносят на веску минерала 0,2—0,5 г, несколько кристаллов хлората калия для предупреждения возможности окисления закисного железа в окисное при высокой температуре за счет кислорода воды и выделения свободного водорода и 6—7-кратное количество вольфрамата натрия *. Тщательно перемешивают и сверху насыпают тонкий слой вольфрамата натрия. Приготовленную таким образом лодочку быстро помещают в трубку через ее широкий конец. К прибору присоединяют калиаппарат, взвешенный до постоянного веса, и пропускают через прибор воздух со скоростью 2 пузырька в секунду. Одновременно включают трубчатую печь или газовую горелку, постепенно поднимая температуру до сплавления массы в лодочке. Часть кварцевой трубы, в которой находятся поглотители, нагревают до 300° . Нагревание продолжают еще 30 мин. Оседающую на стенках трубы воду осторожным подогреванием переводят в калиаппарат. Затем, не прекращая пропускания воздуха, дают трубке несколько охладиться, отсоединяют калиаппарат, ставят его на 30 мин в шкафчик весов и взвешивают. По привесу калиаппарата судят о количестве выделившейся воды. Вычтя из полученного результата гигроскопическую воду, получают содержание конституционной воды.

* Вольфрамат натрия, обезвоженный. Небольшое количество вольфрамата натрия расплавляют на газовой горелке и держат в расплавленном состоянии несколько минут. Затем охлаждают в экскикаторе, измельчают в агатовой или кварцевой ступке и сохраняют в склянке с притертой пробкой в экскикаторе.

Определение воды и двуокиси углерода из одной навески

В тех случаях, когда навеску, предназначенную для определения воды, желательно сохранить для дальнейшего анализа, можно воспользоваться для определения воды методом элементарного анализа органических веществ. Попутно с водой из той же навески может быть определена двуокись углерода. Для этого к поглотительному калиаппарату присоединяют 1—2 поглотительные трубы с натронной известью для поглощения CO_2 (трубы наполняют на $\frac{2}{3}$ аскаритом и на $\frac{1}{3}$ хлоридом кальция, см. стр. 52); в очистительную систему прибора включают колонку, наполненную на $\frac{2}{3}$ аскаритом и на $\frac{1}{3}$ хлоридом кальция.

Определение потери при прокаливании

Определение основано на прокаливании навески породы до постоянного веса. Убыль в весе — «потеря при прокаливании» — происходит за счет двуокиси углерода, суммарной воды и органических веществ. Определение дает величину, близкую к истинной, только при несложном составе породы. Результаты могут быть искажены при наличии других летучих компонентов — хлора, фтора, сульфатной и сульфидной серы; при значительном содержании элементов, окисляющихся или восстанавливающихся при прокаливании — в первую очередь двухвалентного железа и окислов марганца; при наличии очень прочно связанного водорода или карбонатов, не разлагающихся при температуре прокаливания.

В силикатных породах потеря веса при прокаливании в основном происходит за счет воды (связанной и свободной), в меньшей степени углекислого газа, реже органических веществ.

Навеску породы прокаливают при $1100—1200^\circ$, не доводя породу до спекания. Можно применять фарфоровые, корундовые или платиновые тигли; при использовании фарфоровых тиглей заканчивать определение необходимо в муфельной печи. В случае значительного содержания воды поднимать температуру надо медленно во избежание потерь из-за ее слишком бурного выделения.

При расчете потерь при прокаливании возникают ошибки в результате того, что закисное железо при прокаливании не всегда полностью окисляется до окисного. Рекомендуемое во многих руководствах смачивание прокаленного остатка азотной кислотой и повторное прокаливание не всегда позволяет достичь полного окисления, особенно при наличии магнетита, некоторых шпинелей и других стойких минералов. С другой стороны, при высокой температуре возможен и обратный процесс — частичное восстановление железа до Fe_3O_4 , особенно при малом содержании алюминия [28]. Правильные результаты можно получить, только определив закисное железо в непрокаленной пробе и в остатке после прокаливания. При высоком содержании железа не следует вести прокаливание в платино-

вых тиглях во избежание восстановления железа при соприкоснении с платиной. Влияние марганца при подсчете потерь при прокаливании обычно невелико; исключение представляют некоторые осадочные породы, содержащие свободные окислы марганца. При прокаливании окислы марганца в основном переходят в Mn_3O_4 .

При $1100-1200^\circ$ возможно неполное удаление водорода некоторых минералов, а также частичное улетучивание щелочных металлов.

Фтор в некоторых породах улетучивается полностью, в других он связаночно и сохраняется в остатке (целиком или частично). Получение правильного результата возможно только при определении фтора в непрокаленой породе и в остатке. Поскольку при прокаливании фтор замещается кислородом, должна быть введена поправка на кислород, эквивалентный фтору.

Если двуокись углерода, гигроскопическая вода и другие компоненты определялись отдельно, их содержание вычитают из суммы потерь при прокаливании. Во всех случаях необходимо отмечать, вводились ли поправки и какие именно.

Метод пригоден для пород, не содержащих больших количеств летучих компонентов (фтор, хлор, сульфидная сера) и компонентов, окисляющихся или восстанавливющихся при прокаливании (закисное железо, окислы или карбонаты марганца). В более сложных случаях метод неточен, а многочисленные поправки сильно усложняют его.

Параллельные определения не должны расходиться более чем на 0,2%.

Навеску 0,5—1 г помещают в фарфоровый или платиновый тигель и прокаливают в муфельной печи сначала при медленном повышении температуры, чтобы избежать потерь от бурного выделения воды или углекислого газа, затем при $1100-1200^\circ$ в течение 1 ч, не доводя породу до спекания. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Операцию повторяют до постоянного веса, причем при повторных взвешиваниях ставят сначала на чашку весов разновесы, так как прокаленные окислы сильно гигроскопичны. Чистые карбонатные породы прокаливают при $900-1000^\circ$; если порода содержит сульфаты (гипс), температура не должна превышать $900-950^\circ$ [33].

Вычисление результатов анализа

Потери при прокаливании рассчитывают по следующей формуле:

$$\frac{(A - B) \cdot 100}{H} \%,$$

где А — вес тигля с навеской; Б — вес тигля с прокаленным остатком; Н — навеска.

Расчеты поправок

Поправка на закисное железо:

$$\Pi\% = \Pi_1 + A \cdot 1,11 - A,$$

где Π — исправленная величина потери при прокаливании; Π_1 — найденная величина потери при прокаливании; А — общее содержание железа; 1,11 — коэффициент пересчета.

Поправка на избыточный кислород: к потере при прокаливании прибавляют величину $A \cdot 1,11 - A$, где А — процент FeO.

Поправка на фтор:

$$\Pi\% = \Pi_1 - (A - B) \cdot 0,421,$$

где Π — исправленная величина потери при прокаливании; Π_1 — найденная величина потери при прокаливании; А — общее содержание фтора; Б — содержание фтора в прокаленном остатке; 0,421 — коэффициент пересчета $\left(\frac{0}{F_2}\right)$.

Расчет анализа при наличии сульфидной серы *.

Если содержание сульфидной серы превышает 0,5%, необходимо ввести поправку в величину потери при прокаливании. Для этого следует определить содержимое сульфатной серы в остатке после прокаливания, результаты выражают в процентах к исходной навеске.

Исправленная величина потери при прокаливании Π рассчитывается по формуле

$$\Pi = \Pi_1 - (b - v) \cdot 2,5 - (a - b) + \frac{48}{128} (a - b),$$

где Π_1 — найденная величина потери при прокаливании, %; а — общее содержание серы в навеске, %; б — содержание сульфатной серы в навеске (в пересчете на серу), %; в — содержание сульфатной серы в остатке (в пересчете на серу), %; а — б — содержание сульфидной серы, %; $\frac{48}{128}$ — коэффициент пересчета, $(2FeS_2 \rightarrow Fe_2O_3)$.

При отсутствии сульфатной серы формула упрощается (обозначения те же):

$$\Pi = \Pi_1 - (a - b) \cdot 2,5 - a + 48/128 \cdot a.$$

Весовое определение CO_2 карбонатов с помощью поглотительных трубок

Весовое определение CO_2 в силикатных породах производится в специальных приборах, аналогичных изображенному на рис. 3. Карбонаты породы разлагают разбавленными кислотами — соляной, серной, фосфорной, уксусной **; выделившуюся двуокись углерода освобождают от паров воды и посторонних газов и вытесняют током воздуха в предварительно взвешенные поглотительные U-образные трубки, содержащие аскарит или натронную известь и безводный

* Приводимый расчет пригоден только для случаев, когда вся сульфидная сера присутствует в виде шпирита.

** Из силикатных минералов, содержащих $(CO_3)^{2-}$, слабо разлагаются разбавленной соляной кислотой скаполиты; для полного разложения этих минералов к соляной кислоте добавляют небольшие количества фтористоводородной кислоты [28].

хлорид кальция. Двуокись углерода с гидроокисями реагента-поглотителя образует карбонаты, а полученная при этой реакции вода удерживается в поглотительной трубке избытком реагента и хлоридом кальция. По привесу трубы определяют содержание CO_2 [1; 26; 28].

Прибор состоит из трех основных блоков, в которых последовательно осуществляются разложение карбонатов породы, очистка CO_2 от посторонних паров и газов, и, наконец, поглощение CO_2 .

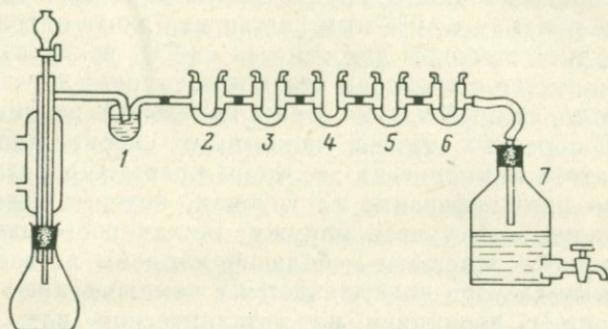


Рис. 3. Прибор для определения CO_2 весовым методом

Для разложения служит колба емкостью 50—70 мл, плотно закрывающаяся резиновой пробкой с отверстием, через которое присоединен обратный холодильник длиной около 25 см; через трубку последнего проходит длинный отвод капельной воронки, доходящий почти до дна колбы. К прибору следует иметь несколько одинаковых взаимозаменяемых колб.

К холодильнику через резиновую пробку тонкой Г-образной стеклянной трубкой присоединен встык счетчик пузырьков 1 с концентрированной серной кислотой (змеевик или калишпараат с тремя шариками) для поглощения паров воды. Далее присоединены две U-образные трубки с пришлифованными кранами: трубка 2 наполнена кусочками пемзы, импрегнированными безводным сульфатом меди *, и служит для поглощения следов сероводорода и хлористого водорода, а трубка 3 с хлоридом кальция предназначена для поглощения следов влаги **.

* Кусочки пемзы размером 5—6 мм кипятят и несколько минут перемешивают с насыщенным раствором сульфата меди; дают стечь раствору на воронку Бюхнера и высушивают пемзу при 175° до полного удаления кристаллизационной воды сульфата.

** Трубку 3 наполняют отсеянным CaCl_2 и пропускают в течение 1 ч сухой углекислый газ из аппарата Киппа (через склянку Тищенко с серной кислотой), затем закрывают последний по ходу газа кран и оставляют трубку на ночь присоединенной к аппарату Киппа. При этой обработке гидроокись кальция, содержащаяся в хлориде, переходит в карбонат, и трубка в дальнейшем не поглощает CO_2 . На следующий день CO_2 , наполняющий трубку, вытесняют сухим воздухом в течение 1—2 ч.

Двуокись углерода поглощается в двух следующих U-образных трубках 4 и 5, наполненных на $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ аскаритом и на $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ безводным хлоридом кальция. U-образная трубка 6 служит для защиты двух предыдущих от паров воды и углекислоты воздуха в случае возникновения обратного тока газов в приборе; ее наполняют аскаритом и хлоридом кальция в отношении 1 : 1 по объему и присоединяют к трубке 5 стороной, наполненной хлоридом кальция. Другой конец трубы 6 соединен с аспиратором 7.

Воздух, поступающий в прибор, проходит через две склянки Тищенко или колонки с 40%-ным раствором едкого натра и с гранулированной едкой щелочью для очистки от CO_2 воздуха. Последняя колонка соединяется с прибором резиновой трубкой через резиновую пробку, плотно закрывающую горло капельной воронки.

Краны U-образных трубок покрывают специальной смазкой. Следует обратить внимание на то, чтобы краны U-образных трубок были хорошо пришлифованы; на трубках, которые взвешиваются, смазка не должна выступать наружу; между реагентами-поглотителями и кранами помещают небольшие тампоны из ваты. Система поглотительных сосудов подвешивается с помощью крючков из мягкой проволоки с изоляцией на металлическом или стеклянном стержне, горизонтально закрепленном в штативах.

Собранный прибор проверяют на герметичность. Для этого открывают краны U-образных трубок, закрывают кран капельной воронки ипускают струю воды из аспиратора. После того как воздух в приборе разредится, ток воды должен остановиться. Если этого не происходит, значит, в систему входит внешний воздух. Чтобы обнаружить это место, закрывают все краны, и затем последовательно открывают, начиная от первого к аспиратору.

Убедившись в герметичности прибора, проводят холостой опыт с разбавленной кислотой; при этом точно соблюдают условия нагревания и продолжительность пропускания воздуха через прибор. Объем израсходованного воздуха отмечают на аспираторе. Закрывают все краны прибора. Взвешивают U-образные трубы 4 и 5, предназначенные для поглощения CO_2 ; привес трубы 5 не должен превышать 0,5 мг.

Величина навески зависит от содержания CO_2 в пробе и обычно составляет 0,5—1,0 г; количество определяемой CO_2 по возможности должно быть в пределах от 2 до 50 мг.

Для разложения обычно применяют HCl (1 : 10). Для анализа карбонатных пород рекомендуют H_2SO_4 (1 : 10), чтобы избежать слишком бурного выделения CO_2 . Если порода содержит много сульфидов, но не содержит органических веществ, вместо соляной кислоты применяют 6%-ный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в H_2SO_4 (1 : 5). Выделение сероводорода в некоторых случаях эффективно подавляется введением 1—2%-ного раствора CuSO_4 в HCl (1 : 10) или в CH_3COOH (1 : 5—1 : 10)*.

* Сидерит FeCO_3 плохо растворяется в уксусной кислоте (см. раздел «Анализ карбонатных пород»).

Породы, содержащие заметные количества высших окислов марганца, можно разлагать солянокислыми растворами в присутствии восстановителей — SnCl_2 или FeSO_4 ; в этих условиях не происходит выделение элементарного хлора. Небольшие количества хлора можно улавливать 20%-ным раствором KI ; поглотительный сосуд с этим раствором помещают непосредственно после холодильника перед поглотителями паров воды.

Навеску породы помещают в колбу, прибавляют 5—10 мл воды, и колбу присоединяют к обратному холодильнику. Закрывают краны трубок 4 и 5 и отсоединяют последние от резиновой трубочки, соединенной с трубкой 3. Дают в прибор ток декарбонизированного воздуха (1—2 пузырька в секунду), которым заполняют свободный объем колбы и остальных сосудов прибора. Присоединяют трубы 4 и 5. Закрывают кран капельной воронки. Открывают пробку, соединяющую воронку с газометром, вливают 20—50 мл разбавленной HCl и снова вводят пробку в горло капельной воронки. Неполностью открывают кран капельной воронки и постепенно приливают кислоту в колбу, избегая бурного выделения CO_2 . Закрывают кран, когда в воронке останется 1—2 мл кислоты. Пускают воду в холодильник и медленно нагревают содержимое колбы до слабого кипения. Необходимо иметь возможность перемещать источник тепла (электроплитку или газовую горелку) относительно колбы. После 20-минутного кипения прекращают нагревание, открывают кран капельной воронки и пропускают воздух в течение 40 мин, регулируя скорость его поступления винтовым зажимом. Закрывают краны всех поглотительных трубок. Отнимают колбу, промывают водой капельную воронку и укрепляют чистую колбу такого же размера. Закрывают краны капельной воронки и газометра. При некотором навыке нетрудно в каждом определении расходовать приблизительно один и тот же объем воздуха.

Снимают U-образные трубы 4 и 5 и через 30 мин взвешивают, предварительно открыв на 1—2 сек краны трубок. При расчете содержания CO_2 учитывают значение холостого опыта. Трубку 4 заменяют новой после обнаружения заметного привеса в трубке 5. Необходима своевременная смена серной кислоты и хлорида кальция в поглотительных сосудах.

ОСОБЫЕ СЛУЧАИ АНАЛИЗА СИЛИКАТНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ЕГО ВЫСОКОМ СОДЕРЖАНИИ

Комплексометрическое определение содержаний железа, превышающих 20—25%, в кислой среде с индикатором сульфосалициловой кислотой затруднено, так как образование больших количеств трилоната железа, обладающего оранжевой окраской, мешает

установлению конца титрования. В этом случае может быть применен способ обратного титрования избытка трилоном Б при рН 5—5,5 [15; 48; 54]. В указанных условиях трилоном Б комплексуются также цинк, медь, свинец, никель, кобальт, ванадий и др. К пробам со значительным содержанием этих элементов метод применяться не может. Трилоном Б при рН 5—5,5 связываются также алюминий и титан, но их влияние исключается в ходе выполнения определения разрушением трилонатов фторидом.

Определению железа могут мешать присутствующие в больших количествах марганец и кальций, поэтому по ходу анализа отделяют железо совместно с алюминием и титаном осаждением уротропином. Титр 0,05 M раствора трилоном Б по Fe_2O_3 равен 0,003993 г/мл.

Навеску пробы 0,3—0,5 г разлагают смесью фтористоводородной и серной кислот (может быть использована и аликовотная часть раствора после выделения кремнекислоты). По выпаривании кислот остаток растворяют в 5 мл HCl уд. веса 1,19 и в воде. Полученный раствор переводят в мерную колбу емкостью 250 мл, доливая до метки дистиллиированную воду. Отбирают аликовотную часть раствора 50 мл в стакан емкостью 100 мл и осаждают гидраты полуторных окислов уротропином. Осадок смывают с фильтра в стакан, где велось осаждение, растворяют, добавляя HCl (1 : 1), и раствор переводят в коническую колбу.

Раствор нейтрализуют NH_4OH (1 : 1) до рН 1,5—2,0, добавляют пипеткой 25 мл 0,05 M раствора трилоном Б * и кипятят 2—3 мин. Горячий раствор нейтрализуют NH_4OH (1 : 1) до побурения бумаги конго, приливают 25 мл ацетатного буферного раствора с рН 5,5 (см. стр. 27), снова нагревают до кипения и кипятят в течение 2—3 мин. В охлажденном растворе оттитровывают избыток трилоном Б 0,05 M раствором ZnCl_2 (см. стр. 28) с индикатором ксиленоловым оранжевым (сухая смесь с KNO_3 1 : 100). При этом определяют суммарное содержание окислов железа, алюминия, титана. К раствору после оттитровывания избытка трилоном Б добавляют 30 мл насыщенного раствора NaF , кипятят в течение 2—3 мин и оставляют на ночь. На другой день тем же раствором хлорида цинка оттитровывают трилон Б, вытесненный фторидом из трилонатов алюминия и титана. По разности объемов растворов, пошедших на оба титрования, определяют количество трилоном Б, соответствующее содержанию железа.

Если содержание алюминия и титана мало (менее 1—2%), их определение можно провести фотометрическими методами и ввести соответствующие поправки при расчете содержания железа, зная титры трилоном Б по Al_2O_3 и TiO_2 . В этом случае опускается стадия вытеснения трилоном Б, вытесненный фторидом из трилонатов алюминия и титана.

* Титр 0,05 M трилоном Б устанавливают по стандартному образцу или раствору железа в условиях анализа пробы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИСУТСТВИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ (ДО 5%)

При применении комплексометрических методов определения железа, алюминия, кальция и магния к породам, осложненным присутствием цветных металлов — цинка, свинца, меди, а также никеля, кобальта — приходится учитывать помехи, оказываемые последними. Из них можно перечислить следующие:

а) на комплексометрическое определение железа в кислой среде ($\text{pH} \sim 1,4$) с индикатором сульфосалициловой кислотой сильное влияние оказывает медь, образующая в этих условиях с трилоном Б комплекс;

б) на определение алюминия комплексометрическим фторидным способом при $\text{pH} 5,5$ цветные металлы не оказывают влияния: они образуют в этих условиях трилонаты, но фторид не вытесняет из них трилона Б;

в) комплексометрическому определению кальция в щелочной среде при $\text{pH} 12-13$ с индикатором флуорексоном мешают медь при содержании ее в пробе более 2% и кобальт при содержании его выше 0,5%;

г) определению магния титрованием трилоном Б в среде аммиачного буфера ($\text{pH} \sim 10$) мешают все рассматриваемые элементы; их трилонаты весьма прочны в условиях аммиачного буфера. Кроме того, ряд индикаторов, с которыми титруют магний трилоном Б, в присутствии цветных металлов не дают четкого перехода окраски в точке эквивалентности.

Для устранения указанных помех возможны следующие дополнительные операции в ходе анализа.

При определении железа в присутствии меди во взятой аликвотной части осаждают гидраты полуторных окислов избытком аммиака. Осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте, устанавливают pH раствора равным 1,4 и титруют железо трилоном Б. При содержаниях меди до 1% возможно титрование железа без отделения. К кислому раствору добавляют 3 мл 20%-ной винной кислоты, дают постоять 5—10 мин, затем устанавливают нужное значение pH и титруют железо.

При определении кальция и магния цветные металлы отделяют экстракцией в виде диэтилдитиокарбаматов [45, 57]. Для этого в растворе осаждают уротропином гидраты полуторных окислов (цветные металлы распределяются между осадком и раствором). Фильтрат помещают в мерную колбу емкостью 200—250 мл и доводят объем до метки водой. Отбирают 100 мл аликвотной части раствора в делительную воронку, добавляют 20 мл 50%-ного раствора ацетата калия, 20 мл 3%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия (концентрация диэтилдитиокарбамата натрия при этом не должна превышать 0,5%), приливают 20 мл бутилацетата * и экстрагируют

* В качестве экстрагента может применяться также хлороформ.

диэтилдитиокарбаматы в течение 1 мин. Водный слой сливают в другую делительную воронку, приливают к нему еще 10 мл бутилацетата и повторяют экстрагирование. Экстрагирование следует повторять до тех пор, пока водный и органический слои не будут бесцветными; обычно достаточно двух экстракций. Водные слои объединяют в конической колбе и промывают 20—40 мл 5%-ного раствора ацетата калия, присоединяя промывные воды к основному раствору. В водном растворе нагреванием удаляют эмульсию бутилацетата и определяют комплексометрически кальций или магний.

Отделение цинка и свинца от породообразующих элементов может быть также осуществлено ионообменным способом [35]. Для этого 30—40 мл 2 н. солянокислого раствора пропускают через колонку с анионитом ЭДЭ-10п в Cl-форме * со скоростью 2 мл/мин. После прохождения исследуемого раствора анионит промывают 200—250 мл 2 н. HCl. Фильтрат, содержащий железо, алюминий, магний, марганец, собирают в мерную колбу и из аликвотных частей определяют указанные элементы.

Цинк и свинец могут быть извлечены с колонки соответственно 200 мл 0,20 н. и 500 мл 0,03 н. растворов HCl и количественно определены.

АНАЛИЗ СИЛИКАТНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МАРГАНЦА

Большие содержания марганца (более 2 мг в аликвотной части, взятой на титрование) искажают точки перехода при титровании трилоном Б алюминия и кальция. Кроме того, определение небольших содержаний магния, рассчитываемого по разности, становится неточным. Поэтому при высоких содержаниях марганца (например, при анализе гранатов, аксинита) его отделяют от алюминия осаждением гидратов полуторных окислов уротропином, а от кальция и магния — экстракцией комплексного соединения марганца с диэтилдитиокарбаматом натрия бутилацетатом, четыреххlorистым углеродом или хлороформом из раствора после выделения гидратов полуторных окислов и титана уротропином [19]. Диэтилдитиокарбамат марганца количественно экстрагируется из растворов с pH 6—9. Совместно с марганцем экстрагируются диэтилдитиокарбаматы цветных и некоторых других металлов (As, Se, Sn, V) [38, 40, 45]. Кальций и магний титруют в водной фазе, как обычно. Марганец из органического растворителя реэкстрагируют 2 н. раствором HCl и титруют раствором трилона Б при pH 10 или определяют фотометрически с формальдексимом. Осадок гидратов полуторных окислов растворяют в соляной кислоте и в полученном растворе определяют железо, алюминий, титан.

* 10 г анионита ЭДЭ-10п с размером зерен 0,2—0,5 мм заливают дистиллированной водой на ночь для набухания. Переводят анионит в хроматографическую колонку диаметром 15 мм, высотой 20 см, пропускают 200 мл 2 н. раствора NaOH, 200 мл дистиллированной воды и 300 мл 2 н. раствора HCl со скоростью 2 мл/мин.

50 мл фильтрата после выделения гидратов полуторных окислов уротропином помещают в делительную воронку, приливают 10—20 мл 2%-ного раствора дистилитокарбамата натрия, 10 мл бутилацетата * (или хлороформа) и экстрагируют в течение 1 мин. Водный слой сливают в другую делительную воронку, приливают к нему 10 мл бутилацетата и повторяют экстракцию. Эту операцию ведут до получения бесцветных водного слоя и органического. Водный слой сливают в коническую колбу емкостью 250 мл. Объединенные органические фракции промывают в делительной воронке 20—50 мл 1%-ного раствора уротропина и промывные воды сливают в ту же колбу.

В водном растворе после разрушения эмульсии бутилацетата (хлороформа) нагреванием титруют кальций и магний трилоном Б, или фотометрически определяют малые содержания магния.

К органической фракции приливают 20 мл 2 н. раствора HCl и реэкстрагируют марганец в течение 1—2 мин. Повторяют реэкстракцию до тех пор, пока окраска органического слоя не будет постоянной (слегка желтой). В реэкстракте титруют марганец при pH 10 так, как указано для титрования суммы кальция, магния и марганца, нейтрализовав предварительно основную часть кислоты аммиаком, или определяют фотометрическим методом с формальдоксимом.

АНАЛИЗ СИЛИКАТНЫХ ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ ХРОМ

Анализ хромсодержащих силикатов осложнен присутствием значительных содержаний хрома, элемента, придающего растворам окраску и образующего комплексные соединения с трилоном Б. В слабокислой среде трехвалентный хром образует с трилоном Б при кипячении раствора комплекс фиолетового цвета, и может быть определен совместно с алюминием обратным титрованием избытка трилона Б солью цинка в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого при pH 5—5,5. Алюминий затем определяют фторидным способом. По разности количества трилона Б, пошедшего на связывание суммы алюминия и хрома и освободившегося из трилоната алюминия, устанавливают количество трилона Б, связанное с хромом [22]. Таким способом хром и алюминий могут быть определены, если содержания Cr_2O_3 не превышают 10,0%. При более высоких содержаниях хрома из-за яркой окраски его трилоната эквивалентную точку установить нельзя.

Для устранения влияния хрома на определение кальция и магния, необходимо проводить выделение гидратов полуторных окислов уротропином после предварительного восстановления хрома до трехвалентного. Навеску пробы 0,5 г разлагают смесью фтористоводородной и серной кислот. В случае значительных количеств хрома, особенно если присутствует хромит, при разложении целесообразно добавить 10—15 мл HClO_4 . После разложения пробы

* Возможно применение этилацетата в двойном количестве.

раствор упаривают до паров серной кислоты. Охлаждают, обмывают края чашки водой и упаривают досуха. Остаток растворяют в 10 мл HCl (1 : 1), разбавляют водой. Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают и сплавляют с карбонатом натрия или пиросульфатом калия, в последнем случае при умеренном нагревании. Плав растворяют в HCl (1 : 1) и воде. В случае сплавления с карбонатом натрия к полученному раствору добавляют несколько капель этилового спирта и кипятят до полного восстановления хрома до трехвалентного состояния; присоединяют раствор к основному. В растворе отделяют гидраты полуторных окислов уротропином. Осадок смывают обратно в стакан, растворяют примерно в 10 мл HCl (1 : 1) и воде при нагревании. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл. Хром определяют в одной аликовотной части с алюминием после оттитровывания железа трилоном Б. Для этого отбирают аликовотную часть — 50 мл, разбавляют водой до 100 мл, устанавливают pH раствора 1,4 по универсальной индикаторной бумаге добавлением NH₄OH (1 : 1) и оттитровывают железо.

К полученному раствору добавляют определенное количество титрованного 0,05 M раствора трилона Б с расчетом, чтобы он находился в избытке. Раствор кипятят в течение 15 мин (время, необходимое для образования трилоната хрома), добавляют NH₄OH (1 : 1), до изменения цвета бумаги конго синей в красную ($\text{pH} \sim 4$), 25 мл ацетатного буферного раствора ($\text{pH } 5,5$) * и снова нагревают до кипения. После охлаждения раствора добавляют к нему индикатор ксиленоловый оранжевый и титруют избыток трилона Б раствором соли цинка (0,05 M) до перехода окраски индикатора из желтой в красную. Затем к раствору добавляют 30 мл насыщенного раствора NaF, кипятят в течение 5 мин, и оставляют на ночь. На другой день вытесненный из трилоната алюминия трилон Б оттитровывают раствором соли цинка. По разности определяют количество трилона Б, связанного с хромом. Зная титр трилона Б ** по хрому, вычисляют содержание последнего в пробе.

АНАЛИЗ ПОРОД С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ SiO₂

В чистых кварцевых песках содержание кремнезема нередко превышает 99%, однако часто встречаются пески со значительным количеством силикатов, главным образом полевых шпатов. При высо-

* Приготовление буферного раствора, раствора трилона Б, раствора соли цинка, индикатора — ксиленолового оранжевого см. стр. 27.

** В конические колбы емкостью 250 мл отбирают стандартный раствор хрома в количествах, соответствующих 0,01; 0,02; 0,03 г Cr₂O₃, разводят объем водой до 100 мл, устанавливают pH раствора равный 2. Затем добавляют избыток раствора трилона Б, кипятят 15 мин, добавляют NH₄OH до перехода индикаторной бумаги конго из синей в красную, 25 мл ацетатного буферного раствора и вновь нагревают до кипения. После охлаждения добавляют индикатор ксиленоловый оранжевый и титруют избыток трилона Б раствором соли цинка до перехода окраски из желтой в красную. Зная соотношение раствора соли цинка к раствору трилона Б (K), рассчитывают количество трилона, пошедшего на титрование хрома, и устанавливают титр.

ком содержании кремнезема обычный ход анализа пород изменяется. Для высокопроцентных кварцевых песков и кварца правильнее определять примеси, а содержание SiO_2 давать по разности.

Содержание кремнезема можно определить весовым способом обработкой прокаленной навески фтористоводородной и азотной кислотами. Следует учитывать, что кварц относительно трудно разлагается кислотами и необходимо тонкое измельчение пробы.

Остаток после удаления фтор-ионов двукратным выпариванием с азотной или серной кислотами сплавляют с небольшим количеством карбоната натрия или пиросульфата калия. Плав растворяют в разбавленной HCl , раствор кипятят до удаления CO_2 и переводят в мерную колбу емкостью 200—250 мл, разбавляя водой до метки, перемешивают. В аликовтных частях раствора производят определения элементов фотометрическими методами; кальций определяют комплексометрически.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ СВОБОДНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Свободная двуокись кремния встречается в горных породах в виде полиморфных кристаллических модификаций SiO_2 и в виде аморфных, водных и безводных кремнеземистых гелей и золей.

Известны различные полиморфные модификации кристаллического кремнезема — кварц, тридимит, кристобалит и очень редкие — китит, коэсит, стишовит. Наиболее распространенным в природе является кварц. Разновидности кварца можно разделить на две группы: 1) крупнокристаллические — прозрачный горный хрусталь, бесцветные, молочно-белые и окрашенные разновидности кварца (аметист, дымчатый кварц, морион и другие); 2) мелкокристаллические до скрытокристаллических, сложенных отдельными зернами или волокнами, которые различимы только при большом увеличении (яшма, халцедон, агат, сердолик и др.).

Аморфные разновидности кремнезема встречаются в горных породах главным образом в виде более или менее гидратированных гелей с колеблющимся в широких пределах содержанием воды. К этой группе относят опаловый кремнезем скелетов диатомей и опал — $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Последние имеют участки локальной упорядоченности и состоят из кристаллических частиц чрезвычайно мелких размеров. На этом основании опал рассматривают как разновидность кристобалита, содержащую большое количество адсорбционной воды — обычно 4—9% [11].

Аморфный кремнезем

Аморфные разновидности кремнезема сравнительно легко извлекаются растворами углекислых и едких щелочей. Скорость растворения пропорциональна концентрации реагента и степени гидратации аморфного кремнезема. Растворы едких щелочей активнее растворов карбонатов тех же весовых концентраций.

Крупнокристаллический кварц, измельченный до — 200 меш., в довольно жестких условиях обработки (10%-ный раствор NaOH. 3 ч нагревания на водяной бане) растворяется незначительно (потеря в весе 1—2%), однако очень тонкий порошок кварца растворяется заметно. Кристобалит в сравнении с кварцем менее устойчив и в 5%-ном растворе карбоната натрия приближается к опалу [13].

Некоторые силикатные минералы заметно разлагаются, особенно растворами едкой щелочи повышенной концентрации; это обстоятельство заставляет во многих случаях при определении аморфного кремнезема ограничиваться использованием растворов карбоната натрия.

Из других элементов, сопровождающих кремнезем в щелочных вытяжках, должен учитываться алюминий. Образование растворимого алюмината возможно как из свободного глинозема пробы, так и из неустойчивых алюмосиликатов. Внесение поправки в результат определения аморфного кремнезема по алюминию разложившихся алюмосиликатов в принципе необходимо, но не всегда может быть сделано с полной уверенностью. Однако нельзя пренебрегать этой возможностью в тех случаях, когда данные минералогического исследования дают достаточно определенные указания.

Предварительное прокаливание пробы недопустимо, так как при этом могут происходить два процесса, влияющие на аналитические результаты в противоположных направлениях: дегидратация водного геля кремнекислоты с образованием более устойчивых форм кремнезема и распад силикатов с выделением свободного кремнезема. Разрушение органических веществ пробы следует производить в щелочных вытяжках, полученных из неденатурированного материала. Предварительная обработка пробы кислотами (для разрушения карбонатов или сульфидов) также недопустима из-за возможности выделения аморфной кремнекислоты при разложении химически малоустойчивых силикатов.

Навеску породы 0,5—1 г (—100 или —200 меш) в платиновой, никелевой или фторопластовой чашке нагревают в течение 2 ч на кипящей водяной бане при периодическом помешивании с 50—100 мл 5%-ного раствора Na_2CO_3 . Добавлением горячей воды поддерживают постоянный уровень жидкости в чашке. Тepлый раствор отфильтровывают через фильтр подходящей плотности для данной пробы (белая или синяя лента), вложенный в полиэтиленовую воронку. Осадок промывают 2 раза 1%-ным раствором Na_2CO_3 , затем 5—7 раз горячей водой, собирая фильтрат и промывную жидкость в другую платиновую чашку (для весового определения SiO_2) или в полиэтиленовый сосуд (для фотометрического определения). Промытый осадок смывают с фильтра струей горячей воды обратно в чашку, воду удаляют полностью выпариванием и повторяют извлечение 5%-ным раствором Na_2CO_3 . Фильтруют через тот же фильтр, раствор собирают и анализируют отдельно. По результатам, полученным при повторной (контрольной) обработке, судят о полноте

извлечения аморфного кремнезема и степени разложения малоустойчивых алюмосиликатов.

Для весового определения извлеченного кремнезема к вытяжке (в фарфоровой или платиновой чашке) добавляют избыток соляной кислоты и дегидратируют кремневую кислоту выпариванием. Смачивают остаток в чашке соляной кислотой, добавляют воду, фильтруют и промывают. Фильтр с осадком озолят в платиновом тигле и прокаливают до постоянного веса при 1000° . Обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами, выпаривают, прокаливают и находят SiO_2 (аморфный) по разности. В фильтрате от кремнекислоты определяют Al_2O_3 комплексометрическим или фотометрическим методами.

Для фотометрического определения извлеченного кремнезема фильтрат и промывные воды разбавляют до 100—200 мл и в аликовтной части (1—10 мл) определяют SiO_2 по восстановленной форме кремнемолибденовой гетерополикислоты. В другой аликовтной части определяют Al_2O_3 фотометрическим методом с алюминием. По полученным данным вычисляют количество SiO_2 , связанной с найденным количеством Al_2O_3 , если минералогический состав пробы допускает реальность такого расчета. Избыток SiO_2 представляет собой аморфный кремнезем пробы. Определение аморфного кремнезема с использованием 5%-ного раствора едкого кали или едкого натра производят точно по приведенной выше прописи.

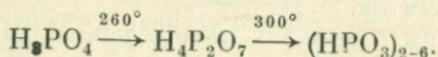
Свободный кристаллический кремнезем

Для определения кристаллического кремнезема (кварца) предложено несколько химических методов, основанных на применении реагентов, не взаимодействующих с кварцем, но избирательно разлагающих силикаты и другие минералы горных пород [4, 44, 47]. Ниже приводятся прописи фосфорнокислого и фторидного методов, принятых для практической работы в лаборатории ВСЕГЕИ.

Фосфорнокислый метод

Метод основан на избирательном вскрытии силикатов и алюмосиликатов орто- и пирофосфорными кислотами; продуктами реакции являются кислые фосфаты и пирофосфаты металлов, фосфорнокремневая поликислота и аморфный кремнезем, от которых кварц отделяют в дальнейшем ходе анализа.

Фосфорнокислый метод известен в нескольких вариантах, существенно отличающихся на отдельных стадиях анализа. В качестве реагента для вскрытия применяют ортофосфорную кислоту уд. веса 1,7—1,8 или пирофосфорную ($T_{пл} 60^{\circ}$), которую получают из орто-гидрата. При нагревании последнего в зависимости от температуры имеют место следующие превращения:



Процесс разложения ведут при температурах от 210° до 280±20°; наивысшая температура отвечает началу образования метафосфорной кислоты. Обычно употребляют значительный избыток реагента — до 20—100-кратного по весу — при продолжительности нагревания 15—20 мин. Вскрытие проводят в платиновых тиглях или чашках, в кварцевых, фарфоровых тиглях и в колбах из жаростойкого стекла.

Пирофосфорной кислотой практически полностью разлагаются олигоклаз, ортоклаз, микроклин, лабрадор (группа полевых шпатов), биотит, мусковит, серицит (группа слюд), альмандин, грессуляр (группа гранатов), монтмориллонит, лейцит, кордиерит, волластонит, оливин, эпидот, тальк, каолинит. Несколько прочнее сfen, диопсид, актинолит, tremolit. Значительной устойчивостью отличаются берилл, циркон, турмалин, топаз. К числу неразлагаемых пирофосфорной кислотой минералов относят ставролит, кианит, андалузит, силлиманит, дюмортьерит, пирофиллит, муллит, хромит, корунд, рутил.

Растворимость кварца в пирофосфорной кислоте незначительна, но повышается с увеличением дисперсности: частицы кварца размером 30 мк растворяются в условиях метода на 0,2—0,3%, частицы < 5 мк — в количестве до 6% [9]. При нагревании со 100-кратным избытком фосфорной кислоты в течение 15 мин при 230—240° фракция кварца размером частиц 2—5 мк потеряла в весе 4%, а фракция 1—2 мк 14% [44]. Уменьшение веса крупнокристаллического кварца, измельченного до —200 меш (74 мк), в условиях приведенной ниже прописи не превышало 1—2%. Растворимость кристобалита, тридимита и скрытокристаллических разновидностей кремнезема значительно выше, чем кварца: кристобалит с размером частиц < 5 мк потерял в весе 66,2%, кремень при зернистости 50—63 мк 8% и при < 5 мк 25% [47].

Отделение кварца от продуктов разложения горных пород пирофосфорной кислотой, особенно от аморфной кремнекислоты, — довольно трудоемкая операция. Наилучшие результаты дает последовательная обработка фтороборной кислотой и раствором едкой щелочи. Вместе с кварцем концентрируются минералы, не полностью разложившиеся пирофосфорной кислотой. Если эти минералы содержат кремнезем и разлагаются при последующем удалении кварца фтористоводородной и серной кислотами, то получаются завышенные результаты по кварцу. Для ряда силикатных минералов найдены коэффициенты, на которые умножают величины нелетучих после обработки фтористоводородной и серной кислотами остатков для определения связанного кремнезема неразложившихся силикатов [44]. Однако внесение соответствующей поправки для горных пород сложного состава довольно затруднительно: необходимо знание минералогических составов исходной пробы и фракции «сырого» кварца, а также химического состава «нелетучего» (после $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$) остатка.

Навеску породы 0,3—0,5 г, измельченной до —200 меш, пере-

носят в коническую плоскодонную колбу из жаростойкого стекла емкостью 100—150 мл. Добавляют 15—25 мл H_3PO_4 уд. веса 1,75 и ставят на закрытую асбестом электрическую плитку с равномерным нагревом. На плитке диаметром 15 см удобно размещаются три колбы. В одну из них погружают ртутный шарик термометра * со шкалой до 360° , укрепленного в штативе. Нагревают до $250 \pm 5^\circ$ и выдерживают при этой температуре в течение 15—17 мин, периодически перемешивая содержимое колбы вращением. Затем колбы снимают, охлаждают до 30 — 40° , добавляют 15—30 мл воды, 10—20 мл фтороборной кислоты ** и содержимое перемешивают. Через 10—15 мин осадок отфильтровывают через плотный фильтр небольшого диаметра (5 см) и промывают несколько раз горячей водой. Фильтр с осадком переносят в ту же колбу, добавляют 25—30 мл 10%-ного раствора $NaOH$ и нагревают на пару кипящей водяной бани в течение 1 ч. Содержимое колбы разбавляют равным объемом воды, фильтр разрывают и отфильтровывают осадок с бумажной массой через плотный фильтр, промывая 5—7 раз горячей водой, 10—15 раз горячей HCl (1 : 10) и 4—5 раз водой до полного удаления растворимых солей. Фильтр с осадком смачивают H_2SO_4 (1 : 10), переносят во взвешенный платиновый тигель, высушивают и проекаливают при 900 — 1000° до постоянного веса. К остатку в тигле добавляют 1—2 мл воды, 5—10 капель H_2SO_4 (1 : 1), 2—5 мл NH_4F , закрывают тигель крышкой и нагревают на плитке до полного растворения. Снимают крышку, выпаривают до появления белых паров, охлаждают, добавляют 1—2 мл воды, 5 капель H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают досуха и проекаливают при 900 — 1000° . По уменьшению веса определяют содержание кварца. Если количество нелетучего остатка в тигле превышает 1—2 мг, определение повторяют из уменьшенной навески.

При значительном содержании карбонатов или сульфидных минералов пробу предварительно обрабатывают кислотами (соляной, царской водкой), отфильтровывают нерастворимый остаток, озолят при невысокой температуре ($\sim 600^\circ$) и затем определяют кварц в полученной таким образом нерастворимой части пробы. Органические вещества разрушают озолением при $\sim 500^\circ$ после удаления карбонатов и сульфидов обработкой кислотами.

Для приготовления препаратов фтороборной кислоты с постоянными свойствами и слабо действующих на кварц следует применять тщательно проанализированные исходные вещества (фтористоводородную и борную кислоты), а реакцию проводить в строго стехиометрических соотношениях.

Общее содержание фтористого водорода определяют титрованием 1 н. раствором $NaOH$ 50%-ного спиртового раствора (200 мл) навески фтористоводородной кислоты (2 г), содержащего 2 г KCl .

* Шарик термометра рекомендуется защищать от непосредственного воздействия фосфорной кислоты чехлом из тонкой платиновой жести.

** Приготовление фтороборной кислоты описано ниже.

Кремнефтористоводородную кислоту определяют в том же растворе и тем же титрантом после удаления спирта выпариванием. Таким путем находят содержание свободного HF во фтористоводородной кислоте. В отдельной навеске (10 г) определяют серную кислоту, на содержание которой вносится поправка.

Содержание борной кислоты в препаратах, имеющихся в продаже, определяется алкалиметрическим методом в присутствии маннита. К отмеренному количеству фтористоводородной кислоты с установленным содержанием свободного HF добавляют небольшими порциями при помешивании точную навеску борной кислоты, охлаждая платиновую чашку с реакционной смесью в ледяной ванне. Недостаток или избыток борной кислоты, составляющий $\pm 0,2$ г на 25 г фтористоводородной кислоты, заметно влияет на свойства препарата; при недостатке наблюдается повышенная растворимость кварца, избыток борной кислоты снижает активность препарата.

Фторидный метод

Метод основан на избирательном вскрытии силикатов и алюмосиликатов 3%-ным раствором фторида натрия в концентрированной соляной кислоте [39; 41]. В условиях метода практически полностью (на 95—100%) разлагаются полевые шпаты, биотит, мусковит, каолинит, хлорит, амфибол, роговая обманка, змеевик, монтмориллонит, эпидот, тальк, гранат, волластонит, пироксен. Турмалин отличается высокой устойчивостью.

Крупнокристаллический кварц (горный хрусталь, белый кварц, аметист), измельченный до —200 меш, растворяется слабо (1,1—2,8%), равно как и тонкопорошковая разновидность кварца — маршаллит (1,6%). Аморфные разновидности растворяются почти полностью. Так, нерастворимый остаток опала, содержащего 3,5% H_2O^+ , составил всего лишь 0,4%; растворимость минералов скрыто-кристаллического строения весьма значительна — масса кремния уменьшилась на 41,5%, сердолика 29,8%, хризопраза 27,0%, халцедона 22,0%, двух проб яшмы 39,3 и 42,5%.

Для полного удаления продуктов разложения силикатных пород солянокислым раствором фторида натрия необходима дополнительная обработка фракции «сырого» кварца раствором едкого натра. Навеску породы 0,5—1,0 г, измельченной до —200 меш, переносят в коническую колбу емкостью 250 мл. В присутствии карбонатов, сульфидов, органических веществ навеску предварительно обрабатывают, как указано при описании фосфорнокислого метода.

Добавляют в колбу с навеской 50 мл HCl уд. веса 1,19 и при помешивании 1,5 г NaF. Закрывают часовым стеклом, отмечают уровень жидкости и нагревают на пару кипящей водяной бани в течение 6 ч, периодически перемешивая содержимое колбы. Постоянный уровень жидкости поддерживают добавлением HCl уд. веса 1,19. Через 6 ч разбавляют водой до 200 мл и оставляют на ночь. На следующий день фильтруют через плотный фильтр (синяя лента) воз-

можно меньшего диаметра, чтобы не вводить излишнего количества бумажной массы в анализ; большую часть прозрачной жидкости можно осторожно отделить сифоном от хорошо отстоявшегося осадка.

Фильтр с осадком, не промывая его, помещают в ту же колбу и добавляют 50 мл 10%-ного раствора NaOH. Колбу нагревают на пару водяной бани в течение 2 ч, разбавляют водой до 150 мл и количественно переносят остаток с бумажной массой на двойной плотный фильтр. Промывают 4 раза 1%-ным раствором NaOH, 4 раза горячей водой, 2—3 раза горячей HCl (1 : 20) и 4—5 раз горячей водой до полного удаления растворимых солей. Наконец, фильтр с осадком смачивают H_2SO_4 (1 : 10), переносят во взвешенный платиновый тигель, высушивают и прокаливают при 900—1000° до постоянного веса. К остатку в тигле добавляют 1—2 мл воды, 5—10 капель H_2SO_4 (1 : 1), 2—5 мл HF, закрывают тигель крышкой и нагревают на плитке с умеренным нагревом до полного растворения. Снимают крышку, выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, добавляют 1 мл воды, 5 капель H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают досуха и прокаливают. По уменьшению массы определяют содержание кварца.

Последним взвешиванием определяется также величина нелетучего остатка, в котором могут присутствовать химически устойчивые минералы (турмалин, шпинели и др.), сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов и окислы тяжелых металлов. Сульфаты и окислы образуются из силикатов, неразложившихся в смеси соляной кислоты и фторида натрия, но вскрытых при обработке смесью фтористоводородной и серной кислот. Минералогическое и химическое исследование нелетучего остатка при значительной величине его может представлять существенный интерес. Если величина нелетучего остатка превышает 1—2 мг, необходимо повторить анализ из уменьшенной навески. Полное отсутствие нелетучего остатка может указывать на преобладание в пробе высокодисперсных минеральных частиц (в том числе кварца).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Л., Госхимиздат, 1956 [1959]. 1055 с.
2. Анализ силикатных пород с применением комплексометрии. — «Информ. сб.», № 51. Методы анализа минерального сырья. Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1961, с. 103—111. Авт.: Л. Г. Каменцева, И. Б. Мойжес, И. А. Столярова, Н. И. Шувалова.
3. Белопольский М. П. К вопросу об определении пятиокиси фосфора в силикатных и карбонатных породах. — В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР, вып. 10. Магаданское книжное изд-во, 1956, с. 210—214.
4. Белопольский М. П., Филатова М. П. Химические методы фазового (вещественного) анализа минералов кремнезема. М., ВИЭМС, 1970, № 3, 29 с.
5. Болл Д. Ф., Льюис Ч. Г. Фосфор. — В кн.: Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. М., Изд-во иностр. лит., 1963, с. 9—68.

6. Ветрова Н. И. К вопросу колориметрического определения марганца при комплексометрическом анализе силикатных пород. — В кн.: Методы анализа минерального сырья. Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1964, с. 21—22. («Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», новая серия, т. 117.)
7. Гровс А. Анализ силикатов. М., Изд-во иностр. лит., 1953. 304 с.
8. Гумбар К. К. Определение закисного железа в турмалине. — В кн.: Химический анализ минералов. Л., «Недра», 1966, с. 170—171. (Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та, новая сер., т. 125.)
9. Добровольская В. В. Определение свободной двуокиси кремния в пыли по методу с пирофосфорной кислотой. — В кн.: Определение свободной двуокиси кремния в горных породах и рудничной пыли. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 15—22.
10. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. Перевод с чешского Попова Н. П. и Сочеванова В. Г. М., «Мир», 1968. 276 с.
11. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии. Т. III. Минералы кремнезема. М.—Л., «Мир», 1966. 430 с.
12. Егорова Е. Н. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959. 149 с.
13. Залманзон Э. С. Определение форм некоторых элементов и анализ коллоидной фракции глин. — В кн.: Методы изучения осадочных пород, т. II. М., Госгеолтехиздат, 1957, с. 53—69.
14. Каменцева Л. Г. Комплексометрическое определение железа в силикатах. — «Информ. сб.», № 18. Методы анализа минерального сырья. Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1959, с. 115—119.
15. Конкин В. Д., Жихарева В. И. Комплексометрический анализ. Киев, «Наука», 1964. 255 с.
16. Левина Н. Д., Пантелеева Л. И. Применение тетрафенилбора натрия для определения калия в стекле. — «Заводская лаборатория», 1957, т. XXIII, № 3, с. 285—287.
17. Минин А. А. К вопросу колориметрического определения титана при помощи дианттипирилметана. — «Ученые записки Пермского университета», 1961, т. 19, вып. 1, с. 97—102.
18. Мойжес И. Б., Столярова И. А., Шувалова Н. И. Ускоренный анализ некоторых групп силикатных минералов. — В кн.: Химический анализ минералов. Л., «Недра», 1966, с. 186—194. («Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та, новая сер., т. 125.»)
19. Мойжес И. Б., Филюзина В. С. Комплексометрический анализ гранатов. — В кн.: Химический анализ минералов. Л., «Недра», 1966, с. 195—199. («Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», новая сер., т. 125).)
20. Молева В. А. К вопросу о роли воды в силикатах и алюмосиликатах и методах ее определения. — В кн.: Методы химического анализа минералов. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 47—67. («Труды Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии», вып. 81).
21. Определение алюминия в силикатах, карбонатах, железных, титано-магнетитовых и марганцевых рудах. — «Труды Кавказского института минерального сырья», вып. V (7). Тбилиси, 1963, с. 81—94. Авт.: Л. Д. Долаберидзе, Ю. В. Политова, Л. Т. Гвелесиани, А. Г. Джалиашвили.
22. Павлов П. И., Кузнецова А. Р. Трилонометрическое определение Cr^{3+} и Al^{3+} при совместном присутствии. — «Заводская лаборатория», 1963, т. XXIX, № 9, с. 1059.
23. Пешкова В. М., Овсянникова А. А. Колориметрическое определение марганца формальдоксимом. — «Заводская лаборатория», 1937, т. VI, № 7, с. 800—803.
24. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., «Химия», 1967. 307 с.
25. Поляк Л. Я. Фотометрическое определение титана в сплавах на основе ниobia с применением дианттипирилметана. — «Журнал аналитической химии», 1964, т. XIX, вып. 12, с. 1468—1470.

26. Пономарев А. И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных пород. М., Изд-во АН СССР. 1961. 414 с.
27. Попов Н. П. Разложение минерального сырья в посуде из полимеров. М., ОНТИ ВИЭМС, 1970. 47 с. (Сер.: «Лабораторные и технологические исследования и методы обогащения», № 1).
28. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957. 1016 с. Авт.: В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман.
29. Пршибиль Р. Комплексоны в химическом анализе. М., Изд-во иностр. лит., 1960. 580 с.
30. Русакова Г. Г. Изучение условий осаждения при помощи тетрафенилбората натрия. — «Журнал аналитической химии», 1963, т. XVIII, вып. 2, с. 154—159.
31. Сендел Е. Б. Колометрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964. 902 с.
32. Сочеванова М. М. Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексометрии. М., «Наука», 1969, 160 с. («Труды Геологического института АН СССР», вып. 184:)
33. Справочник химика. Л., Госхимиздат, 1951, т. 2. 1147 с.
34. Столярова И. А., Мойжес И. Б. Анализ борсодержащих минералов с применением ионного обмена и комплексометрии. — В кн.: Химический анализ минералов. М., «Недра», 1966, с. 157—169. («Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», новая сер., т. 125.)
35. Столярова И. А., Николаева Г. В. Комплексометрическое определение цинка и свинца после хроматографического отделения. — «Информ. сб.», № 30. Методы анализа минерального сырья. Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1960, с. 45—49.
36. Столярова И. А., Шувалова Н. И. О фотоколометрическом определении железа и алюминия. — «Информ. сб.», № 51. Методы анализа минерального сырья, № 51. Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1961, № 51, с. 97—102.
37. Стукалова М. М. Определение закиси железа в силикатах, содержащих небольшие количества сульфидов. — «Геохимия», сб. 6. Л., Госгеотехиздат, 1947, с. 22—25 (Материалы Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та.)
38. Усатенко Ю. И., Федаш Н. П. Исследование диэтилдиокарбамина марганца в неводных растворителях. — «Труды Комиссии по анализ. химии», т. XIV. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 183—190.
39. Фазовый химический анализ руд черных металлов и продуктов их переработки. М., «Недра», 1972, с. 146—154. Авт.: М. Ф. Федорова, К. С. Криводубская, Г. Н. Осокина, Г. И. Костоусова.
40. Федаш Н. П., Усатенко Ю. И. Ускоренное определение кальция в высокочромистых и высококремниевых шлаках с применением экстрагирования. — В кн.: Труды Днепропетр. химико-технологического ин-та, 1959, т. 12, № 1, с. 185—194.
41. Федорова М. Н., Клименко Ю. В. Фазовый анализ железных руд. — «Заводская лаборатория», 1953, т. XIX, № 1, с. 11—16.
42. Финкельштейн Д. Н., Борецкая В. А. Методы анализа минерального сырья. М., Госгеотехиздат, 1968, 184 с.
43. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.—Л., «Химия», 1965.
44. Ва́бса́н J. Kvantitativní stanovení krémene v nerostném materiálu. — Sborník ústavu nerostných surovin v Kutně Horé. Praha, 1962.
45. Водехе H. Sistematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldiokarbamate in der Analyse. — Z. anal. Chem., 1954, Bd 143, S. 182—195.
46. Cluley H. J. The determination of potassium by precipitation as Potassium tetraphenylboron and its application to silicate analysis. — Analyst. 1955, v. 80, p. 354—364.
47. Dress W. Über die chemische Bestimmung dervfreien Kieselsäure in Standproben. — Silikat Techn., 1963, Bd. 8, s. 229—232.
48. Evans W. H. Rapid complexometric determination of aluminium and total iron in silicate and other rock material. — Analyst, 1967, v. 92, N 1100, p. 685—689.

49. Kohler M. Die Bestimmung von Kalium und Ammonium mit Tetraphenylbornatrium $[(\text{PH})_4\text{BNa}]$ in mineralsaurer Lösung und die Bestimmung beider Ionen in einem Arbeitsgang. — Z. anal. Chem. 1953, Bd. 138, S. 9—18.

50. Langmyhr F. J., Graff P. R. A contribution to the analytical chemistry of silicate rocks: a scheme of analysis for eleven main constituents based on decomposition by hydrofluoric acid. Oslo, Universitetsforlager, 1965, N 230, p. 16—52.

51. Patrovský V. Rychlé stanovení chemické vazany vody v mirealech a horninách. — Chem. listy, 1962, R. 56, st. 182—184.

52. Sajó J. Eine neue Methode zur Schnellanalyse der Silicate, Gesteine, Erze Schlacken, feuerfesten Stoffe, usw. — Asta Chim. Acad. Sci. Hung., 1955, v. 6, p. 233—241.

53. Shapiro L. Rapid analysis of rocks and minerals by a single — solution method. — U. S. Geol. Surv. Prof. Pap., 1967, N 575-B, p. 187—191.

54. Šír Z., Přibil R. Complexometrické titrace (chelatometrie) XVII. Výspěvek ke stanovení mědi, železa, hliníku a titanu. — Chem. listy, 1956, R. 50, st. 221—226.

55. Unteghem H. Eine neue Methode zur Bestimmung von Eisen (II) in Gesteinen und Mineralen, insbesondere auch in bitumenhaltigen Proben. — Z. angew. Geol. 1965, Bd. 11, H. 9, s. 500—505.

56. Wilson A. D. A new method for the determination of ferrous iron in rocks and minerals. — Bull. of the Geol. survey of Great Britain, 1955, N 9, p. 56—58.

57. Yankovský Y. Chelometrische bestimmung von calcium und magnesium in erzen und konzentraten von schwermetallen. — Z. anal. Chem., 1966, Bd. 220, H. 1, s. 26—33.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

СЕРА

Обычно содержание серы в силикатных и карбонатных породах невелико, причем сера находится главным образом в виде сульфидов — пирита (FeS_2) или пиротина (Fe_7S_8). Серосодержащие силикаты — нозеан ($Na_8(AlSiO_4)_6SO_4$), гаюин ($Na_6Ca(AlSiO_4)_6SO_4$) — встречаются редко. Из сульфатов в малых количествах часто встречаются барит, целестин, ангидрит, гипс и алуният. К наиболее распространенным из этих минералов относится барит. Серу встречается в элементном (самородном) виде или входит в состав органических соединений породы.

Определение различных форм серы при анализе горных пород обычно сводится к определению «общей» (сплавлением) и «сульфатной» серы. По разности вычисляют содержание «сульфидной» серы; при этом содержание «сульфидной» серы завышено за счет барита и других минералов, нераразложившихся при определении «сульфатной» серы. С другой стороны, при определении «сульфатной» серы возможно некоторое завышение результатов, вследствие частичного окисления сульфидов железом (III) (в солянокислом растворе) и кислородом воздуха.

При значительном содержании барита имеет смысл определять серу (сплавлением) в нерастворимом остатке после разложения пробы «царской водкой» или $HNO_3 + KClO_3$ (серу сульфидов и растворимых сульфатов), при этом содержание «баритной» серы занижено вследствие частичного растворения барита в кислотах. Выбор методов обусловливается минералогическим составом пробы и химическими свойствами преобладающей формы. Фазовый анализ минералов серы в донных отложениях Черного моря описан в опубликованных работах [27; 60].

Определение „общей“ серы

Разложение сплавлением. Навеску 0,5—1 г пробы, измельченную до — 80—100 меш, смешивают в платиновом тигле с 3—6 г безводного Na_2CO_3 и 0,3—0,5 г KNO_3 или $KClO_3$. Содержимое тигля покрывают ровным слоем карбоната натрия (около 1 г), которым

предварительно «обмывают» стеклянную палочку, употребляющуюся для перемешивания пробы с плавнем. Помещают закрытый тигель в холодный муфель, поднимают температуру до 900—1000°. Выдерживают при указанной температуре в течение 15 мин. Если сплавление производят на газовой горелке, то принимают меры против проникновения в тигель продуктов горения газа. Для этого закрытый тигель помещают в отверстие асбестового листа, наклонно укрепленного в штативе, и нагревают дно и нижнюю половину тигеля. Переносят тигель и крышку в стакан и выщелачивают плав 50—100 мл горячей воды, раздавливая комки стеклянной палочкой. Добавляют несколько капель этанола и кипятят 5 мин для разрушения марганцовистой кислоты. Фильтруют (белая лента) и промывают осадок несколько раз горячим 1%-ным раствором Na_2CO_3 , собирая прозрачный фильтрат и промывные воды в стакан емкостью 500—600 мл. Закрывают стакан стеклом и через носик постепенно добавляют небольшой избыток HCl (1 : 1). Кипятят несколько минут, не снимая стекла, до удаления углекислого газа. Переносят раствор в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Добавляют 5—10 мл HCl уд. веса 1,19 и выпаривание повторяют.

К сухому остатку добавляют 1—2 мл HCl уд. веса 1,19, дают постоять 5 мин, затем добавляют 50—100 мл горячей воды, перемешивают, отфильтровывают осадок кремневой кислоты (белая лента) и промывают его горячей разбавленной соляной кислотой (2—3 капли HCl уд. веса 1,19 в 100 мл воды). Фильтрат разбавляют до 200—350 мл, нагревают до кипения и приливают за один прием избыток (5—10 мл) горячего 5%-ного раствора BaCl_2 . Раствор с осадком нагревают почти до кипения (или на водяной бане) в течение 1 ч, оставляют на ночь. Осадок BaSO_4 отфильтровывают (синяя лента) и промывают холодной водой до отрицательной реакции на хлор-ион.

Фильтр с осадком переносят во взвешенный фарфоровый или платиновый тигель, высушивают, озоляют при низкой температуре (500—600°), не допуская горения бумаги пламенем (вспышки), а затем, когда осадок примет белый цвет, прокаливают при 700—800°. Охлаждают в экскаторе, взвешивают. Повторяют прокаливание до постоянного веса. Пересчетный коэффициент 0,1374.

Возможно загрязнение осадка следами кремневой кислоты, удержаншейся в фильтрате после удаления основной ее части выпариванием. В этом случае его смачивают в платиновом тигле 1—2 каплями H_2SO_4 (1 : 1) и 0,5 мл HF, удаляют избыток добавленных кислот выпариванием, прокаливают и взвешивают. Эта очистка обязательна, если анализ производился без отделения кремнекислоты выпариванием, т. е. осаждением BaSO_4 из фильтрата после отделения нерастворимого остатка плава.

При определении серы в горных породах, содержащих хром, в водную вытяжку плава переходит щелочной хромат. После восстановления Cr (II) не только соосаждается вместе с BaSO_4 , но и препятствует осаждению сульфата, образуя комплексные хром-

сульфатные ионы. Для того чтобы осаждение сульфат-иона было полным, хром связывают в хромацетатный комплекс.

Фильтрат после выделения кремниекислоты нейтрализуют карбонатом натрия, затем соляной кислотой до слабокислой реакции. Выпаривают до объема 50—70 мл, добавляют 20—30 мл ледяной уксусной кислоты, 20—30 мл 40%-ного раствора формалина и кипятят в течение 20 мин до полного восстановления хромата. Раствор разбавляют до 300—400 мл горячей водой, нагревают до кипения и осаждают сульфат-ион 10—20 мл горячего 1%-ного раствора ацетата бария, прибавляя его небольшими порциями при помешивании. Кипятят некоторое время, затем переносят в теплое место и дают отстояться. Осадок фильтруют на другой день и промывают горячей водой, подкисленной уксусной кислотой, помещают его во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно озолят, прокаливают и взвешивают.

Разложение спеканием. При разложении пород спеканием с карбонатом натрия и окисью цинка или магния навеску тонкоизмельченного материала 0,5—1 г смешивают в фарфоровом тигле с 3—5 г смеси, состоящей из 1 ч. Na_2CO_3 и 4 ч. $\text{ZnO}(\text{MgO})$. Шихту покрывают слоем указанной смеси, открытый тигель ставят в холодный муфель, медленно поднимают температуру муфеля до 800—850° и выдерживают его 1,5—2 ч при данной температуре до полного окисления серы; при работе с шихтой, содержащей MgO , температуру повышают до 850—900°.

Спек выщелачивают 50 мл горячей воды. Марганцовистую кислоту разрушают 2—3 каплями 3%-ного раствора H_2O_2 . Отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его не менее 10 раз горячим 1%-ным раствором Na_2CO_3 . Фильтрат нейтрализуют по метиловому оранжевому соляной кислотой и сверх того добавляют ее в избытке по 1 мл на каждые 100 мл раствора. Раствор (объемом 150—200 мл) нагревают до кипения и приливают при помешивании тонкой струей 25—50 мл горячего 1%-ного раствора BaCl_2 . Кипятят 5 мин и оставляют на ночь. Анализ заканчивают, как описано выше.

Если в пробе присутствует вольфрам, то перед осаждением сульфата бария к раствору добавляют 0,5 г лимонной кислоты. При анализе фторсодержащих проб на этой же стадии вводят 1 г H_3VO_3 или 10—15 мл 10%-ного раствора AlCl_3 . Хромат восстанавливают, $\text{Cr}(\text{III})$ связывают в ацетатный комплекс и осаждают сульфат так, как было описано выше.

Для сульфидных руд и пород с большим содержанием органического вещества спекание проводят со смесью перманганата калия и карбоната натрия [61]. Навеску тонкорастертой пробы 0,5—1 г смешивают с 4—5 г смеси KMnO_4 и Na_2CO_3 (1 : 1) в железном, никелевом или фарфоровом тигле. Покрывают содержимое тигля некоторым количеством той же смеси, закрывают крышкой и помещают в холодный муфель. Медленно нагревают, доводят температуру до 800° и выдерживают при этой температуре 30—40 мин. Затем тигель охлаждают и спек выщелачивают горячей водой. Отфильтровывают

осадок. Фильтрат подкисляют соляной кислотой и дальнейшее определение проводят, как указано при определении общей серы спеканием с другими смесями.

Разложение кислотами. Навеску анализируемого материала 0,5—2 г помещают в стакан или коническую колбу, прикрывают сверху воронкой, смачивают водой, прибавляют 0,5—1 г KClO_3 и небольшими порциями приливают 15—30 мл HNO_3 так, чтобы смесь не разогревалась. В случае разогревания ее охлаждают. Можно пользоваться насыщенным раствором KClO_4 в азотной кислоте. Полученную смесь оставляют на ночь в холодном месте. На другой день ее нагревают медленно, чтобы реакция не шла бурно. Если по окончании разложения в нерастворимом остатке будут замечены черные включения, прибавляют небольшими порциями HCl уд. веса 1,19. После полного разложения сульфидов снимают воронку с колбы и раствор выщаривают досуха на водяной бане или плите; смачивают 5—7 мл HCl уд. веса 1,19 и вновь упаривают досуха. Остаток снова смачивают 2—3 мл HCl уд. веса 1,19, дают некоторое время постоять в теплом месте, прибавляют 100 мл горячей воды и кипятят до полного растворения солей. Если содержание серы велико, то, не отфильтровывая нерастворимого остатка, прибавляют к горячему раствору аммиак для осаждения гидроокисей металлов. После отстаивания на водяной бане в течение 10—15 мин раствор фильтруют и осадок промывают горячей водой, содержащей аммиак. Затем осадок гидроокисей растворяют в нескольких миллилитрах соляной кислоты и вновь осаждают аммиаком. Фильтраты объединяют, нейтрализуют соляной кислотой по метиловому оранжевому и прибавляют по 0,5 мл HCl на каждые 100 мл раствора. Раствор, имеющий объем 300—400 мл, нагревают до кипения и при помешивании прибавляют в один прием горячий 5%-ный раствор BaCl_2 . Далее анализ заканчивают, как указано выше.

В присутствии бария часть серы остается в нерастворимом остатке в виде сульфата бария. В этом случае для определения общей серы нерастворимый остаток отфильтровывают, осторожно озолят и сплавляют с карбонатом натрия. Плав выщелачивают горячей водой и фильтруют. Фильтрат подкисляют соляной кислотой. Если выпадает кремнекислота, раствор выпаривают досуха для ее выделения. Сухую массу смачивают соляной кислотой, фильтруют, промывают кремнекислоту горячей водой и осаждают в фильтрате сульфат-ион хлоридом бария.

Аналогичным путем ведут анализ после разложения навески породы (0,5—2 г) царской водкой (15—30 мл смеси HCl уд. веса 1,19 и HNO_3 уд. веса 1,40 в отношении 1 : 3 по объему). После растворения сульфидов раствор выпаривают на водяной бане досуха, удаляют азотную кислоту и окислы азота двукратным выпариванием с HCl уд. веса 1,19 и заканчивают анализ, как указано выше.

Определение сульфатной серы растворимых в соляной кислоте сульфатов

При обработке соляной кислотой растворимые сульфаты переходят в раствор, а сульфидная сера частично выделяется в виде сероводорода, а частично остается в нерастворимом остатке.

Навеску породы 0,3—1 г обрабатывают 25—50 мл HCl (1 : 10) при кипячении. Когда проба разложилась, приливают 100—150 мл горячей воды и отфильтровывают нерастворимый остаток. При малом содержании сульфатов раствор нейтрализуют аммиаком, добавляют избыток соляной кислоты из расчета 0,5 мл на 100 мл раствора и осаждают сульфат-ион хлоридом бария. Если содержание серы велико, то, не отфильтровывая нерастворимого остатка, прибавляют к горячему раствору аммиак до ясного запаха и осаждают гидроокись железа и других металлов. После отстаивания в течение 10—15 мин в теплом месте раствор фильтруют и осадок промывают горячей водой с несколькими каплями аммиака. Если осадок гидроокисей велик, его переосаждают. В фильтрате осаждают BaSO₄. Фактор пересчета: %BaSO₄ · 0,3430 = % SO₃.

Если в анализируемой пробе наряду с сульфидами присутствуют минералы — окислы железа или железосодержащие силикаты, разлагаемые соляной кислотой, то в солянокислый раствор перейдет и железо в виде FeCl₃; последнее будет окислять сульфидную серу, и для сульфатной серы будут получены завышенные результаты, а для сульфидной — заниженные. Для предотвращения этой ошибки следует нагревание с соляной кислотой производить в присутствии солянокислого гидроксилаамина или гидразина, восстанавливающих Fe (III); реагенты вводят периодически небольшими порциями.

Определение элементарной серы

Элементарную серу определяют экстракцией органическими растворителями или объемным сульфитным методом [5].

Экстрагирование четыреххлористым углеродом

Навеску породы 0,5—5 г в зависимости от предполагаемого содержания серы помещают в специальный патрон или бумажную гильзу аппарата Сокслета, соединенного со взвешенной колбочкой Жукова. Прибор предварительно промывают и высушивают. Затем в аппарат Сокслета наливают столько свежеперегнанного четыреххлористого углерода, чтобы его перетянуло сифоном в колбочку. После этого прибавляют еще около трети этого количества (в колбочке постоянно должно оставаться немного четыреххлористого углерода). Аппарат соединяют с обратным холодильником, пускают через него воду, а затем колбочку нагревают в теплой воде ($T_{\text{кип}} \text{CCl}_4$ 76,7°). Экстрагирование продолжают 5—6 ч. Прибор разъединяют, колбочку присоединяют к прямому холодильнику и отгоняют

CCl_4 на водяной бане. Отогнанный растворитель используют для других определений. Когда в колбочке останется 5 мл раствора, отгонку прекращают и оставшийся растворитель испаряют в вакуум-экскаторе до исчезновения запаха. При таком способе получается чистая желтая кристаллическая сера, которую взвешивают.

Если в породе присутствуют растворимые в CCl_4 битуминозные вещества, то они также будут извлечены, и в результате получают содержание серы и битумов. Для раздельного определения серы и битумов можно поступить различно:

— полученную смесь экстрагируют бензолом. При этом битумы растворяются в бензоле, сера при обычной температуре растворяется незначительно; отогнав бензол, получают в остатке битум, по разности находят серу;

— с помощью окислителей (царская водка с бромной водой и др.) окисляют серу до сульфатной и определяют ее в виде сульфата бария;

— экстрагированием определяют сумму содержаний серы и битумов; из другой навески кипячением с сульфитом натрия (см. ниже) определяют серу; по разности находят содержание битумов.

Объемный метод

Навеску породы 0,5—2 г помещают в колбу с пришлифованным обратным холодильником. Прибавляют 50—75 мл воды, 20—25 г Na_2CO_3 и кипятят в течение 1,5—2 ч. При этом сера растворяется с образованием тиосульфата. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу емкостью 200—250 мл, доводят водой до метки. Берут аликвотную часть, равную 50 мл (при малом содержании серы — весь раствор), прибавляют 5 мл 40%-ного формалина, чтобы связать избыток сульфита натрия в соединение, не реагирующее с иодом. Выделившийся при реакции сульфита с формалином едкий натр нейтрализуют уксусной кислотой до слабокислой реакции (по лакмусу) и оттитровывают образовавшийся тиосульфат 0,1 н. раствором иода в присутствии крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора I_2 соответствует 0,003206 г S.

ФТОР

Фтор-ионы являются главным компонентом минералов флюорита, криолита, в значительных количествах содержатся во фторапатитах, турмалинах, слюдах и амфиболах. В породах содержание фтор-иона редко превышает десятые доли процента, обычно оно еще ниже; более заметные количества фтор-иона связаны с кислыми породами.

Для определения фтор-ионов в породах применяют фотометрический метод. Метод основан на измерении степени ослабления синей окраски комплекса тория с арсеназо I при pH 2 вследствие связывания тория в прочный фторидный комплекс. Окраска раствора ослабевает сразу после прибавления фтор-ионов. Максимум светопоглощения комплекса тория с арсеназо I находится в области λ 570—580 нм [47]. Оптическая плотность растворов не подчиняется закону Бера; график зависимости оптической плотности от концентрации фтор-ионов представляет собой вогнутую линию. Обнаруживаемый минимум составляет 0,01—0,02 мкг/мл F.

Определению фтор-ионов мешают элементы, образующие окрашенные соединения с красителем при рН 2 (Fe (III), Al, Zr, Ti, U (VI), W, редкоземельные элементы), элементы, связывающие фтор-ионы в комплексные соединения (Al, Ti, Zr), анионы, образующие при взаимодействии с торием трудно растворимые или комплексные соединения (фосфаты, сульфаты). Интенсивность окраски комплекса тория с арсеназо I снижается в присутствии большого количества солей, в том числе солей щелочных металлов.

Мешающее действие сопутствующих элементов устраняется отгонкой фтор-ионов в виде кремнефтористоводородной кислоты или гидролитически — выделением гидроокисей металлов, кремнекислоты и фосфата (в присутствии избытка трехвалентного железа) аммиаком [5].

Фтор-ионы отгоняют в виде кремнефтористоводородной кислоты с водяным паром из раствора, содержащего серную и фосфорную кислоты и тонкодисперсный кварцевый песок, при температуре $140 \pm 5^\circ$ [54]. Фосфорная кислота связывает алюминий, титан, цирконий, освобождая фтор-ионы из комплексных соединений и облегчая этим образование кремнефтористоводородной кислоты. Чтобы предотвратить попадание в дистиллят серной и фосфорной кислот, для перегонки используют колбы, снабженные каплеуловителем типа ловушки Кельдаля. Отгонка фтор-ионов мешает гелеобразная кремневая кислота, выделяющаяся из раствора в осадок и захватывающая часть фтор-ионов.

Гидролитическое отделение мешающих элементов осаждением аммиаком следует применять для пород, содержащих не более 1% F, при более высоком содержании фтор-ионы могут частично оставаться с осадком гидроокисей, либо удерживать в растворе алюминий. Этот способ неприменим для пород, содержащих сульфаты.

Для разложения силикатных пород применяют в зависимости от их состава различные методы. Породы, содержащие в навеске не более 40—50 мг кремнекислоты, разлагаются сплавлением с карбонатом натрия. Породы, содержащие большие количества кремнекислоты, сплавляют с карбонатом калия-натрия и окисью цинка; после выщелачивания плава водой силикат цинка остается в нерастворимом остатке. Сульфидные породы сплавляют с перекисью натрия. Метод пригоден для определения 0,02—5,0% фтор-ионов с применением отгонки и не более 1% — при гидролитическом отделении.

Разложение проб и отделение фтор-ионов. Прибор для отгонки кремнефтористоводородной кислоты состоит из перегонной колбы емкостью 150—250 мл, снабженной ловушкой Кельдаля и муфтой для термометра, парообразователя емкостью 1 л, шарикового ходильника, двух электрических колбонагревателей и химического термометра (0—250°).

При большом содержании кремнекислоты навеску 0,5 г сплавляют в платиновом или никелевом тигле с 0,6 г ZnO и 3—4 г KNaCO₃. Сплавление производят в течение 15 мин на слабом огне и 15—20 мин

на более сильном. Во избежание порчи тигля необходима окислительная среда. Плав выщелачивают водой и отфильтровывают осадок, промывая его несколько раз 3%-ным раствором Na_2CO_3 . Фильтрат нейтрализуют на холода H_2SO_4 (1 : 1) и помещают в дистилляционную колбу.

Навеску породы 0,1—0,2 г, содержащую не более 40—50 мг кремнекислоты, сплавляют в платиновом тигле с 2—3 г Na_2CO_3 до прекращения выделения пузырьков. Плав выщелачивают водой, не отфильтровывая осадка, нейтрализуют на холода H_2SO_4 (1 : 1) и помещают в дистилляционную колбу. В присутствии небольшого количества сульфидов в дистилляционную колбу прибавляют перманганат калия до исчезающей росовой окраски.

В дистилляционную колбу, куда перенесен раствор пробы, прибавляют 30 мл H_2SO_4 (2 : 1), 2 мл H_3PO_4 уд. веса 1,7; 0,1—0,2 г кварцевого песка и несколько крупинок пористого стекла для предотвращения толчков при кипении. Парообразователь наполняют водой более чем наполовину, положив на дно несколько крупинок пористого стекла. Парообразователь и перегонную колбу нагревают на электрических колбонагревателях. Приемником служит стакан емкостью 250—300 мл, в который предварительно наливают 3—4 мл воды, куда опускают конец холодильника. Нагревают колбу с водой до кипения, выпуская пар на воздух. Затем нагревают дистилляционную колбу до 120—130°, после чего пропускают в нее пар. Поддерживая температуру $140 \pm 5^\circ$, проводят отгонку с водяным паром, пока в приемнике не соберется 200—250 мл дистиллята. Последний переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Разложение проб и отделение мешающих компонентов гидролитическим путем. Навеску 0,1—0,5 г сплавляют с шестикратным количеством карбоната натрия (отвешивают на технических весах). Плав выщелачивают 40—50 мл горячей воды, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 10—15 мл 3%-ного раствора Na_2CO_3 . Фильтрат нейтрализуют по каплям HCl (1 : 1) до отчетливо кислой реакции по лакмусу (приблизительно 14 мл кислоты при навеске 0,5 г). К кислому раствору прибавляют 1—2 мл 25%-ного раствора FeCl_3 , аммиак до слабого запаха, и умеренно нагревают раствор с вышавшим осадком. После коагуляции осадка последний отфильтровывают и промывают 20—25 мл 2%-ного раствора NH_4Cl . Фильтрат нагревают до удаления запаха аммиака, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Фотометрирование. Аликовтную часть полученного отгонкой дистиллята (2—20 мл), содержащую не более 50—60 мкг F, или 2—10 мл фильтрата после отделения мешающих компонентов гидролитическим путем помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют дистиллированную воду до объема приблизительно 30—40 мл, 5 капель индикатора (насыщенный раствор α -динитрофенола) и HCl (1 : 1) по каплям до обесцвечивания индикатора. Затем прибавляют NH_4OH (1 : 10) до перехода индикатора в желтый цвет и две капли

в избыток. Приливают 5 мл стандартного раствора тория (30 мкг/мл)* и 1 мл 0,05%-ного раствора арсеназо I. Раствор доводят водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с желтым светофильтром (λ 584 нм). Измерение проводят относительно нулевого раствора, в состав которого входят все реактивы. Содержание в аликовтной части раствора определяют по калибровочному графику.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы емкостью 50 мл помещают стандартный раствор Б** в количестве, соответствующем 0; 5; 10; 20; 30; 40; 50 мкг F. Доливают дистиллированной водой приблизительно до 40 мл и далее поступают, как описано при фотометрировании проб. По полученным результатам строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание фтора (в мкг), а по оси ординат — оптическую плотность. Меньшим количествам F⁻ соответствует большая оптическая плотность.

Построение калибровочного графика можно провести и по разности в интенсивности окрасок между нулевым раствором и раствором пробы с возрастающим количеством фтора. При пользовании этим графиком измеряют оптическую плотность нулевого раствора относительно раствора пробы. Если отделение производилось гидролитическим путем, необходимо учитывать солевой состав пробы. Для этого строят несколько калибровочных графиков, содержащих различные количества солевого раствора холостой пробы (2,5—10 мл) и определяют F по графику, соответствующему аликовтной части пробы.

Поскольку все компоненты силикатного анализа рассчитываются на окислы, при наличии фтор-ионов сумма результатов анализа превышает 100. Необходимо вычесть кислород, замещенный в породе фтором. Для этого процентное содержание фтор-ионов умножают на отношение атомных масс $\left(\frac{O}{2F} = \frac{16}{2 \cdot 19} = 0,421\right)$ и найденную величину вычинают из суммы результатов анализа.

ХЛОР

Содержание хлор-ионов в горных породах обычно составляет менее 0,1% и редко превышает 0,2%; наибольшие содержания хлор-ионов встречаются в породах с большим количеством натрия, содержащих нефелин, содалит, минералы группы скаполита. Хлор

* Один грамм Th(NO₃)₄ · 4H₂O растворяют в 1 л воды. Титр раствора устанавливают весовым методом. Разбавлением полученного раствора готовят раствор, содержащий Th 30 мкг/мл. На каждые 100 мл такого раствора добавляют 1 мл HCl уд. веса 1,19.

** Стандартные растворы. Раствор A. Растворяют 0,221 г чистого перекристаллизованного сухого NaF в 1 л дистиллированной воды. 1 мл раствора A содержит 100 мкг F. Раствор B. 100 мл раствора A разбавляют водой до 1 л. 1 мл раствора B содержит 10 мкг F.

присутствует также в хлорапатитах, в жидких включениях кварца [117].

Воднорастворимый хлор (NaCl) легко переходит в водную вытяжку при нагревании навески пробы с водой. Из кислоторастворимых минералов, таких, как содалит и хлорапатит, хлор-ион извлекается разбавленной азотной кислотой при кратковременном кипячении. Хлор, присутствующий в минералах группы скаполита, определяют после сплавления пробы с карбонатом натрия или калия. Для определения хлор-ионов в природных соединениях при содержании более 0,5% применяют весовые и объемные методы, для определения меньших содержаний — фотометрические и электрохимические.

Фотометрический роданидный метод

Метод основан на измерении интенсивности окраски роданидного комплекса трехвалентного железа, образующегося в растворе, который содержит роданид ртути (II) и трехвалентное железо, в присутствии хлоридов. В результате реакции между роданидом ртути (II) и хлоридом образуется растворимое, но слабодиссоциирующее соединение — хлорид ртути. Освободившиеся роданид-ионы образуют с ионами железа окрашенное соединение [115]. Интенсивность окраски полученного раствора пропорциональна содержанию хлор-ионов. Определению Cl^- мешает присутствие больших количеств фтор-ионов (более 2 мг в колориметрируемом объеме). Для устранения этой помехи фотометрирование проводится в присутствии борной кислоты.

При определении малых количеств хлор-ионов большое внимание должно быть уделено чистоте применяемых реагентов в отношении содержания в них Cl^- . Необходимо строго учитывать содержание Cl^- в применяемых реактивах и воде, а также обращать внимание на возможность попадания Cl^- в анализируемую пробу из лабораторного воздуха. Применение для анализа реагентов квалификации ч. д. а. без дополнительной очистки от хлор-ионов позволяет определить содержание хлора не ниже 0,01%.

Навеску породы 0,5 г помещают в платиновый тигель и сушат в термостате в течение 1 ч при температуре 110°. Затем в тигель добавляют 3,5 г Na_2CO_3 или KNaCO_3 , 0,6 г ZnO , перемешивают и сплавляют в течение 15 мин при температуре 900° на горелке *. После охлаждения в тигель прибавляют горячую воду и плав переносят в стакан емкостью 50 мл. Объем раствора при этом должен составлять около 20 мл. Добавляют несколько капель этилового спирта и нагревают на закрытой плите при помешивании до кипения и полного разложения плава. Осадок отфильтровывают и промывают 4—5 раз водой, добавляя небольшое количество карбоната натрия. При достаточном содержании хлор-ионов и условии, что из того же раствора проводится определение фтор-ионов, фильтрат и промывные

* Из той же навески может быть определено содержание фтор-ионов.

воды собирают в колбу емкостью 50 мл и доводят водой до метки. Если определяют только хлор-ионы, то для взятия большей аликовотной части нейтрализуют весь раствор. Для удобства нейтрализации фильтрат собирают в стакан емкостью 100 мл. После нейтрализации HNO_3 уд. веса 1,40 до слабокислой реакции раствор переносят в колбу емкостью 50 мл и доводят водой до метки. Одновременно ведут холостой опыт.

Для определения хлор-ионов аликовотную часть раствора (не более 15 мл, если раствор щелочной, и не более 20 мл нейтрализованного раствора, содержащего не больше 100 мкг Cl^-) помещают в колбу емкостью 25 мл. Вносят 0,5 г H_3BO_3 . Щелочной раствор осторожно по каплям нейтрализуют HNO_3 уд. веса 1,40 до слабокислой реакции и перемешивают для удаления CO_2 . В колбу прибавляют 2 мл раствора $\text{Fe}(\text{III})^*$, 2 мл раствора $\text{Hg}(\text{SCN})_2^{**}$, доводят объем водой до метки, перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с синим светофильтром (λ 460 нм) относительно нулевого раствора. Окраска раствора устойчива не менее 1 ч.

Содержание хлор-ионов определяют по калибровочному графику, при этом вносят поправку на холостую пробу, которую анализируют так же.

Для построения калибровочного графика в колбы емкостью 25 мл вносят стандартный раствор хлор-ионов ***, чтобы содержание Cl^- составляло 10, 20, 40, 60, 80 и 100 мкг, добавляют по 0,5 г борной кислоты, приливают воду до объема 20 мл и перемешивают до растворения борной кислоты. Прибавляют по 2 мл растворов $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, доводят объемы до метки и фотометрируют в указанных выше условиях.

Амперометрический метод

В основе амперометрического метода лежит реакция осаждения хлор-ионов нитратом серебра. В процессе титрования идет реакция осаждения AgCl . После связывания хлор-ионов избыточные ионы серебра восстанавливаются на платиновом электроде, давая ток [83].

Определение производится на амперометрической установке с вращающимся платиновым электродом без наложения внешнего напряжения. Диаметр индикаторного электрода 0,55 мм, длина 4 мм;

* Раствор трехвалентного железа готовят растворением 12 г $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ в 100 мл 9 н. раствора HNO_3 .

** Заливают 0,35 г $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 100 мл 95%-ного этилового спирта и оставляют на ночь.

*** Стандартный раствор готовят из хлорида натрия. Для этого соль нагревают в платиновом тигле до плавления и после охлаждения измельчают. Навеску 0,0824 г растворяют в 0,5 л дистиллированной воды. 1 мл раствора содержит 100 мкг Cl^- . Для получения раствора с содержанием Cl^- 10 мкг/мл исходный раствор разбавляют водой в 10 раз.

скорость вращения 500 об/мин. В качестве электрода сравнения используется меркур-иодидный электрод, потенциал которого по отношению к нормальному водородному электроду +0,02 в. Для измерения силы тока применяется милливольтмикроамперметр типа М-198 с чувствительностью 10^{-6} а/деление. Разность потенциалов между меркур-иодидным электродом и платиновым достаточна для восстановления серебра. При титровании с меркур-иодидным электродом без наложения внешнего напряжения ионы металлов, обладающие положительным потенциалом — Cu(II), Bi(III), Sb(III), Fe(III), могут восстанавливаться на вращающемся платиновом электроде, в связи с этим возникает большой начальный ток, поэтому указанные элементы в процессе подготовки раствора должны быть удалены. Незначительные количества меди, которые могут перейти в раствор, практически не мешают определению. В раствор перед титрованием вводится желатин, препятствующий непосредственному восстановлению серебра из хлорида.

Навеску пробы 0,3—0,5 г сплавляют с шестикратным количеством Na_2CO_3 в платиновом тигле при невысокой температуре. Если анализируется силикатная порода, сплавление проводят со смесью Na_2CO_3 и ZnO (5 : 1), чтобы связать кремнекислоту, которая при нейтрализации может выпасть в осадок. Выделившаяся SiO_2 не мешает титрованию, но затрудняет регистрацию показаний гальванометра вследствие возникающих флюктуаций. Плав выщелачивают небольшим количеством горячей воды, отфильтровывают нерастворимый остаток, промывая на фильтре 3—4 раза горячей водой. Фильтрат (25—30 мл) нейтрализуют азотной кислотой, не содержащей Cl^- , добавляя избыток, чтобы pH раствора равнялся ~ 1 . Охлаждают, добавляют 2—3 капли 0,1%-ного раствора желатина и титруют 0,005 н. раствором AgNO_3 . Эквивалентную точку находят графически. Одновременно с партией проб проводят холостой опыт.

Метод позволяет определять содержания хлор-ионов от тысячных долей процента. Практически, учитывая наличие значимой величины холостого опыта, этим методом можно определять 0,005—0,5% Cl^- . Относительная ошибка определения сотых долей процента составляет 20—30%.

При подсчете суммы полного анализа, если компоненты даются в виде окислов, необходимо ввести поправку на кислород, эквивалентный хлору, присутствующему в виде хлорида. Для этого процентное содержание хлор-ионов умножают на отношение атомных масс кислорода и хлора ($\frac{\text{O}}{2\text{Cl}} = \frac{16}{2 \cdot 35,5} = 0,22$) и найденную величину вычитают из суммы результатов анализа.

ЛИТИЙ, РУБИДИЙ И ЦЕЗИЙ

Литий в небольших количествах встречается во многих минералах с высоким содержанием щелочных металлов, например в полевых шпатах, слюдах, горных породах. Известны собственно литиевые

вые минералы: амблигонит, фторофосфат лития и алюминия, сподумен, лепидолит, имеющий непостоянный состав, цинивальдит — железисто-литиевая слюда, трифилит и литиофилит — фосфаты лития, железа и марганца. Некоторое количество лития содержат бериллы. В результате процессов выветривания литий переходит в растворимые соли, вследствие чего встречается в ключевых и минеральных водах и почвах.

Рубидий и цезий в малых количествах находятся в минералах, таких, как полевые шпаты, берилл, слюды, лейцит, сподумен, карналлит. Подобно литию, соединения рубидия и цезия при процессах выветривания растворяются, и их следы находят в минеральных водах.

Среди минералов рубидия и цезия известны родицит, поллуцит, некоторые разновидности лепидолита содержат до 3% Rb_2O и до 0,7% Cs_2O ; в разновидности берилла — воробьевите — содержится до 3% Cs_2O .

Определение лития, рубидия и цезия производится методом фотометрии пламени на пламенном спектрофотометре в воздушно-ацетиленовом пламени по аналитическим линиям: литий — по красной линии 670,8 нм, рубидий — по линии 794,8 нм и цезий — по линии 852,1 нм [65].

Водный раствор, полученный разложением навески фтористо-водородной и серной кислотами, выпаривается досуха и остаток растворяется в воде. Для повышения чувствительности определения в раствор добавляется бутиловый спирт. В случае анализа проб, не разлагающихся указанным способом, следует прибегнуть к спеканию по Смиту или к разложению кислотами под давлением, как описано в разделе «Определение щелочных металлов».

На определение лития, рубидия и цезия оказывают влияние соли натрия и калия, понижающие степень ионизации определяемых элементов в пламени, кроме того, калий весьма сильно повышает фон линии рубидия (линия калия 766,5—769,9 нм). Для подавления влияния щелочных металлов в фотометрируемый раствор вводится сульфат калия в количестве 3 мг/мл [88]. Определению лития мешает стронций, молекулярная полоса которого находится при λ 670 нм, но в присутствии ионов SO_4^{2-} (добавка K_2SO_4) растворимость $SrSO_4$ понижается. Кроме того, присутствующий в растворе алюминий связывает кальций и стронций в малодиссоциирующие алюминаты. Метод позволяет определять Li_2O , Rb_2O и Cs_2O из навески 2,0 г при содержаниях их от 0,0005% и более.

Навеску 0,5—2,0 г помещают в платиновую чашку и разлагают смесью 7—10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 20—30 мл НФ. По разложении навески выпаривают раствор досуха. К сухому остатку добавляют 50—60 мл воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают и переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, отфильтровывая нерастворимый остаток и промывая его водой. В колбу добавляют 10 мл 5,6%-ного раствора K_2SO_4 и 3 мл бутилового спирта. Объем раствора доводят до метки водой, перемешивают и фотометрируют.

Фотометрирование лития ведут по линии 670,8 нм методом двух близких стандартов. Рубидий и цезий фотометрируют соответственно по линиям 795,8 и 852,1 нм также методом двух близких стандартов. Измерения производят в максимуме излучения линии и у ее основания (фон). Среднее из двух замеров фона с обеих сторон эмиссионной линии вычтут из значения измерения степени излучения в максимуме линий. Так же проводят измерения стандартных растворов. Содержания Li_2O , Rb_2O , Cs_2O в пробах находят графически.

Шкалу стандартных растворов с содержаниями определяемых элементов 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10 мкг/мл готовят разбавлением их стандартных растворов * и добавлением K_2SO_4 и бутилового спирта в тех же концентрациях, что в растворы проб.

БЕРИЛЛИЙ

Бериллий относится к числу рассеянных элементов, в малых количествах (тысячные доли процента) находится во многих силикатных породах. Известны минералы с высоким содержанием берилля, в основном силикаты: фенавит, берtrandит, берилл, эвклиаз, силикаты, содержащие серу, — гельвин, даналит.

При химическом определении малых содержаний берилля в силикатных породах используют фотометрические и флуориметрические методы.

Фотометрический метод определения с бериллоном II ИРЕА

Метод основан на фотометрическом определении берилля в виде его комплексного соединения с бериллоном II ИРЕА. В щелочном растворе бериллон имеет фиолетовый цвет (λ_{\max} 560 нм) и образует с бериллием при рН 12,4—12,6 соединение синего цвета (λ_{\max} 595 нм). Фотометрирование ведется с красным светофильтром (608—625 нм). Окраска соединения берилля с бериллоном устойчива в течение нескольких суток [34; 44].

Так как реагент не является специфичным для берилля, последний отделяют от сопутствующих элементов по ходу анализа. Отделение производится соосаждением с фосфатом титана или экстракцией берилля в виде ацетилацетоната. В первом случае бериллий соосаждают с фосфатом титана при рН 6. Бериллий затем извлекают из фосфатного осадка раствором едкого натра. Железо, хром и другие трехвалентные металлы связывают перед осаждением трилоном Б [5]. При экстракции бериллий отделяют от железа, алюминия, хрома,

* Стандартный раствор лития, содержащий Li_2O 1 мг/мл, готовят растворением 4,28 г $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде; раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой. Стандартный раствор рубидия, содержащий Rb_2O 1 мг/мл, готовят растворением 1,428 г $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде, раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой. Стандартный раствор цезия, содержащий Cs_2O 1 мг/мл, готовят растворением 1,283 г Cs_2SO_4 в воде, раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой.

меди, ванадия и других элементов экстракцией его ацетилацетоната четыреххлористым углеродом в присутствии трилона Б при рН 6–8 [3; 35, 45; 109]. Органическое вещество экстракта разрушают смесью хлорной и азотной кислот. Во избежание получения большого избытка солей кислоты удаляют выпариванием.

Навеску породы 0,2–1,0 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 5–10 мл 40%-ного раствора HF, перемешивают, упаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 5–6 г KHF₂ и нагревают до тех пор, пока расплавившаяся масса вновь не затвердеет, и затем при температуре 850–900° до получения прозрачного плава. По охлаждении приливают 15–20 мл H₂SO₄ (1 : 1) и нагревают до полного удаления ее избытка. Остаток сплавляют с образовавшимся пиросульфатом калия.

Трилонофосфатный способ отделения бериллия от мешающих элементов. Плав растворяют в 50–60 мл HCl (1 : 20) и переносят раствор в стакан. К раствору объемом 50–60 мл добавляют 2 мл 0,2%-ного раствора соли титана*, 1–2 капли HNO₃, 10 мл 10%-ного раствора (NH₄)₂HPO₄ и 10 мл 15%-ного раствора трилона Б**. Раствор нейтрализуют NH₄OH (1 : 10) до слабокислой реакции по метиловому оранжевому, добавляют 10 мл 15%-ного раствора ацетата натрия и кипятят 2–3 мин. Осадок оставляют на ночь. На другой день раствор фильтруют через плотный фильтр с бумажной маской, промывают осадок 2–3 раза холодной водой и затем растворяют на фильтре 10–20 мл горячей HCl (1 : 4). Фильтр промывают 3–4 раза горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан, в котором производилось осаждение. К объединенному фильтрату добавляют 2,5 мл 3%-ной H₂O₂ и по каплям 20%-ный раствор NaOH до обесцвечивания окраски титанового соединения. Полученный раствор переносят в мерную колбу емкостью 50–100 мл и добавляют 20%-ный раствор NaOH из расчета 2,5 мл на 100 мл, затем разбавляют до метки водой и перемешивают***. Для фотометрирования в колбу емкостью 50 мл отбирают аликовотную часть раствора, содержащую 3–90 мкг BeO.

Экстракционное отделение бериллия в виде ацетилацетоната. Плав в чашке заливают небольшим количеством (5 мл) соляной кислоты (1 : 1), разбавляют водой и нагревают до растворения солей. Содержимое чашки переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки водой. Отбирают в делительную воронку аликовотную часть 10–20 мл (3–90 мкг BeO); добавляют 10–20 мл 15%-ного

* Готовят растворением металлического титана в HCl или сплавлением соответствующего количества двуокиси титана с пиросульфатом калия с последующим выщелачиванием плава HCl (1 : 3).

** В работе Р. Н. Плотниковой и других исследователей [63] отмечено, что при высоком содержании железа (200 мг) требуется 15 мл 15%-ного раствора трилона Б, для 400 мг 20 мл. При избытке трилона Б он связывает и титан, препятствуя осаждению последнего, поэтому если после прибавления всех реагентов осадок фосфата титана не выпадает, добавляют избыток раствора титана.

*** Подготовку раствора к фотометрированию бериллия следует проводить в день определения.

раствора трилона Б, 0,25 мл ацетилацетона и перемешивают. Вводят в раствор 3 капли спиртового 0,1%-ного раствора фенолового красного и устанавливают pH 6—8 добавлением NH₄OH (1 : 10) до появления красной окраски *. Приливают 10 мл CCl₄ и экстрагируют ацетилацетонат берилля в течение 30 сек. Органический слой сливают в другую делительную воронку, а к водному слою добавляют 2—3 капли ацетилацетона, несколько капель аммиака для установления нужного значения pH, приливают 10 мл CCl₄ и повторяют экстрагирование в течение 30 сек. Объединенные экстракты промывают в делительной воронке 20 мл промывной жидкости ** встряхиванием в течение 1 мин.

Промытый органический слой сливают в стакан емкостью 50 мл, добавляют по 3 мл концентрированных HNO₃ и HClO₄ и, покрыв часовым стеклом, слабо нагревают до удаления четыреххлористого углерода. Затем снимают стекло, обмывают водой и выпаривают раствор до влажных солей. Остаток растворяют в воде и раствор переводят в мерную колбу емкостью 50 мл для фотометрирования.

Фотометрирование. Доводят объем в мерной колбе емкостью 50 мл водой до 30—35 мл ***, добавляют 3 капли 0,1%-ного водного раствора индикатора тропеолина О и устанавливают pH ~12,5 добавлением по каплям разбавленной HCl или 10%-ного раствора NaOH, сравнивая окраску пробы с окраской «свидетелей» ****. Окраска пробы должна быть промежуточной между окрасками «свидетелей». Затем добавляют 5 мл 0,08%-ного раствора бериллона, раствор доводят до метки водой и перемешивают. Спустя 5—10 мин фотометрируют с красным светофильтром относительно раствора сравнения в кюветах шириной 10 мм.

Для построения калибровочного графика при работе с отделением трилонофосфатным способом в ряд мерных колб емкостью 50 мл помещают 0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0 мл стандартного раствора Б, содержащего BeO 30 мкг/мл. Доливают воду до 30—35 мл, добавляют 3 капли индикатора тропеолина О и устанавливают pH ~ ~ 12,5 по окраске «свидетелей». Затем добавляют по 5 мл 0,08%-ного раствора бериллона, доводят объемы водой до меток и перемешивают. Через 5—10 мин растворы фотометрируют, как пробы.

При работе с экстракционным отделением берилля указанные количества стандартного раствора Б помещают в делительные во-

* В случае значительного содержания в пробе железа pH устанавливают добавлением NH₄OH (1 : 10) до появления красной окраски комплекса железа, которую затем уничтожают добавлением 1—2 капель HCl (1 : 1).

** 0,1%-ный раствор трилона Б, нейтрализованный по универсальной индикаторной бумаге, pH 7.

*** В случае трилонофосфатного способа отделения вводят 1 мл 10%-ного раствора трилона Б.

**** Для приготовления «свидетелей» в две мерные колбы емкостью по 50 мл вливают по 35 мл воды и добавляют по 3 капли индикатора тропеолина О. Затем в одну колбу вводят 1 мл 1 н. раствора NaOH (pH 12,3), в другую 2 мл 1 н. раствора NaOH (pH 12,6). В колбах, закрытых пробками, растворы «свидетелей» сохраняются 1—2 месяца.

ронки, разбавляют водой до ~ 20 мл, прибавляют по 3 капли фенолового красного, устанавливают нужное значение pH и далее поступают, как описано в ходе анализа пробы.

Стандартные растворы бериллия. Раствор А. Навеску 2,25 г х. ч. нитрата бериллия растворяют в дистиллированной воде, подкисленной 5—6 каплями HNO_3 уд. веса 1,4. Если необходимо, раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 1 л и доводят объем до метки дистиллированной водой.

1 мл полученного раствора содержит около 300 мкг BeO. Титр раствора устанавливают весовым путем. Для этого отбирают 100 мл раствора в стакан емкостью 300 мл, добавляют 5 г NH_4Cl , 5 мл HCl уд. веса 1,19, 3 мл 15%-ного раствора трилона Б и 3 мл 20%-ного раствора $(NH_4)_2HPO_4$. Раствор нагревают до кипения, прибавляют несколько капель раствора метилового красного и затем по каплям NH_4OH до изменения окраски в желтую. Стакан помешают в кипящую водяную баню. После того как осадок из аморфного переходит в кристаллический, стакан снимают с бани и оставляют на ночь. На другой день прибавляют немного фильтробумажной массы, перемешивают, фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), смывают стенки стакана и промывают осадок 2%-ным раствором нитрата аммония. Фильтр с осадком помешают во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, озолят осадок, прокаливают до постоянной массы при температуре 1000°, взвешивают.

Раствор Б. В мерную колбу емкостью 1 л отбирают такое количество раствора А, чтобы содержание в нем окиси бериллия составляло 0,030 г. Разводят водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора Б содержит 30 мкг BeO.

Флуориметрический метод

Метод основан на изменении интенсивности флуоресценции комплекса бериллия с морином, образующегося в щелочных растворах [63]. Определению мешают железо, титан, хром и др. Бериллий отделяют от мешающих элементов осаждением с фосфатом титана или экстракцией ацетилацетоната. Метод позволяет определять содержания бериллия от $1 \cdot 10^{-4}\%$ и более, с экстракционным отделением — от $2 \cdot 10^{-5}\%$. Разложение навески и отделение бериллия от мешающих элементов производится, как и в фотометрическом методе определения.

При определении бериллия соосаждением с фосфатом титана ход анализа тот же, что описан в фотометрическом варианте. Осадок фосфата отфильтровывают через плотный фильтр, промывают 2—3 раза холодной водой и смывают с развернутого фильтра минимальным количеством горячей воды в стакан, где велось осаждение. Прибавляют к содержимому стакана 5—6 мл 5%-ного раствора $NaOH$, тщательно перемешивают, упаривают до объема 10—15 мл, охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 50—100 мл, разбавляя до метки водой. Для флуориметрирования отбирают аликовую часть 1—5 мл, нейтрализуют серной кислотой.

При определении бериллия экстракцией в виде ацетилацетоната остаток после упаривания экстракта до влажных солей с азотной и хлорной кислотами, растворяют в 2—3 мл воды и переносят в пробирку для флуориметрирования.

Для флуориметрирования к аликовой части раствора, содержащей 0,1—1 мкг BeO, прибавляют 2 мл комплексообразующего

раствора * (если в растворе содержится до 10 мг молибдена и магния, или до 25 мг алюминия, кальция и марганца, приливают 2,5 мл 15%-ного раствора трилона Б), нейтрализуют 10%-ным NaOH до начала покраснения бумаги конго, прибавляют 5 капель 0,05%-ного спиртового раствора ализаринового синего С и продолжают нейтрализацию 5%-ным раствором NaOH до перехода окраски из желто-коричневой в зелено-синюю. Приливают 1 мл буферного раствора **, 1 мл 0,002%-ного раствора морина ***, доводят водой до 10 или 12 мл, если была взята аликовотная часть — 5 мл; в этом случае до того же объема доводят растворы стандартной шкалы. Спустя 5 мин (не менее!) измеряют интенсивность флуоресценции. Расчет содержания ведут по калибровочному графику.

Для построения калибровочного графика стандартные растворы с содержанием Be 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мкг/мл помещают во флуориметрические пробирки, добавляют до 2 мл H_2SO_4 (1 : 19) и готовят их вместе с пробами к флуориметрированию, начиная со стадии прибавления комплексообразующего раствора. Полученные стандартные растворы флуориметрируют одновременно с пробами.

При работе с флуориметром ФО-1 в качестве первичного светофильтра используют три стекла: ЖС-11 толщиной 3 мм, СС-4 толщиной 4 мм и СЗС-21 толщиной 3 мм. Вторичным светофильтром служат 2 стекла: ЖС-4 и ЖС-18 толщиной по 3 мм каждое.

СТРОНЦИЙ

Известны минералы стронция — стронцианит, целестин, стронциоапатит и др. Содержание стронция в силикатных породах редко превышает 0,1%. Он, вероятно, замещает в минералах кальций или калий, поэтому находится, как правило, в породах, богатых этими элементами.

Для определения малых содержаний стронция применяют метод фотометрии пламени. В ходе полного анализа стронций устанавливают комплексометрическим титрованием совместно с кальцием.

Определение стронция методом фотометрии пламени производится на пламенном спектрофотометре по резонансной линии 460,7 нм в ацетилено-воздушном пламени [65]. Для повышения чувствительности метода в фотометрируемый раствор может быть введен органический растворитель. На результаты исследований оказывает влияние присутствие в растворе солей натрия, магния, бария. Фосфаты и алюминий в сильной степени гасят излучение стронция. Поэтому

* В 80—90 мл воды последовательно растворяют 1 г метабисульфита калия или натрия, по 2,5 г аскорбиновой и лимонной кислот и 5 г трилона Б. Затем разбавляют водой до 100 мл. Если трилон полностью не растворится, прибавляют несколько капель NaOH. Раствор готовят в день употребления.

** Буферный раствор с pH 13. Последовательно растворяют в воде 18,6 г H_3BO_3 , 96,0 г NaOH и разбавляют водой до 1 л.

*** Готовят 0,02%-ный спиртовой раствор, перед употреблением разбавляют водой в 10 раз.

стронций вместе с кальцием и барием отделяют от сопутствующих элементов [85]. Влияние кальция и бария устраняется измерением фона у основания аналитической линии стронция. Метод позволяет определять содержания SrO от 0,005 до 15%.

Ход анализа аналогичен применяемому при определении кальция пламеннофотометрическим методом. Фотометрирование ведется на пламенном спектрофотометре при λ 460,7 нм в ацетилено-воздушном пламени методом близких (ограничивающих) стандартов. Измеряют интенсивность пробы в максимуме излучения линии стронция, а затем по обеим сторонам у ее основания. Средние значения отсчетов для фона вычитают из отсчетов для пробы и стандартных растворов. По разности этих двух измерений устанавливают интенсивность излучения стронция.

Для приготовления стандартных растворов в ряд мерных колб емкостью 1 л отбирают 1,0; 2,5; 5, 10; 20 и 40 мл стандартного раствора *, доливают до метки и перемешивают. Полученные растворы содержат SrO соответственно 1,0; 2,5; 5,0; 10; 20,0 и 40,0 мкг/мл.

БАРИЙ

Метод определения бария основан на осаждении его серной кислотой в виде сульфата [5; 67]. При этом можно исследовать навеску для общего хода анализа; при достаточном количестве материала лучше анализировать отдельную навеску. Кремнекислота должна быть удалена. Растворимость сульфата бария в воде незначительная, но в присутствии минеральных кислот повышается. Для того чтобы уменьшить адсорбцию посторонних веществ осадков и получить более крупные кристаллы, сульфат бария следует осаждать из горячих разбавленных растворов, подкисленных соляной кислотой. Метод позволяет определять 0,1% BaO из навески породы 0,5 г.

Навеску 0,5—1,0 г разлагают фтористоводородной и серной кислотами. Раствор выпаривают до обильного выделения паров серной кислоты, по охлаждении сильно разбавляют водой. Раствор с осадком оставляют отстояться на 2—3 ч или на ночь. Затем отфильтровывают нерастворимый остаток через плотный фильтр (синяя лента), промывая горячей водой. Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель и сжигают, сплавляют остаток с карбонатом натрия и плав выщелачивают водой. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором карбоната натрия. Фильтрат отбрасывают и остаток растворяют в HCl (1 : 5), последний должен раствориться полностью. Полученный раствор разбавляют водой до 200—300 мл, нагревают до кипения и осаждают барий добавлением 5—10 мл H₂SO₄ (1 : 1). Осадку дают отстояться в теплом месте в течение нескольких часов, при малом содержании бария

* Стандартный раствор готовят растворением в разбавленной HCl навески 1,425 г высущенного при 110° SrCO₃ ч. д. а. Раствор кипятят для удаления CO₂, по охлаждении переводят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой. 1 мл полученного раствора соответствует 1 мг SrO.

оставляют на ночь. Осадок BaSO_4 отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента), промывают горячей водой, озоляют фильтр в фарфоровом или платиновом тигле, не сильно прокаливают ($t \sim 700^\circ$) и взвешивают сульфат бария. Коэффициент пересчета с BaSO_4 на BaO равен 0,6570.

Фильтрат от первого нерастворимого остатка можно использовать для определения ряда элементов.

Определение бария в присутствии стронция и кальция. Барий осаждают в виде хромата, отделяя от стронция и кальция. Из фильтрата после отделения бария углекислым аммонием выделяют стронций и кальций в виде карбонатов. После переведения осадка в раствор можно определить кальций и стронций комплексометрическими или пламенно-фотометрическими методами.

Навеску породы 0,5—1,0 г сплавляют с 6—8 г безводного Na_2CO_3 . Плав выплачивают при нагревании водой. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 1%-ным раствором Na_2CO_3 до отрицательной реакции на сульфат-ион. Остаток смывают с фильтра в тот же стакан, приливают 5 мл HCl уд. веса 1,19 и промывают фильтр горячей HCl (1 : 5). Солянокислый раствор помещают в фарфоровую чашку, выпаривают на водяной бане досуха и отфильтровывают кремнекислоту. Прокаленный осадок SiO_2 обрабатывают $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$, остаток сплавляют с 1,0 г Na_2CO_3 . Плав растворяют в горячей HCl (1 : 1) и раствор присоединяют к фильтрату от кремнекислоты. Солянокислый раствор кипятят для удаления CO_2 и, добавляя аммиак, выделяют гидраты полуторных окислов. Осадок гидроокисей переосаждают. Фильтраты от осаждения и переосаждения гидроокисей соединяют, выпаривают до начала выделения солей, приливают 15—20 мл HNO_3 уд. веса 1,40 и, прикрыв стакан стеклом, нагревают для разрушения аммонийных солей. Когда выделение бурых паров прекратится, стекло снимают, обмывая водой, и раствор выпаривают до небольшого объема, после чего его разбавляют водой до 150 мл. Азотнокислый раствор нейтрализуют в присутствии индикатора метилового оранжевого NH_4OH (1 : 1). К нейтральному раствору приливают 10 мл 30%-ного раствора ацетата аммония и 1 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты. Раствор нагревают до кипения и осаждают BaCrO_4 , приливая по каплям при помешивании 10—15 мл 10%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. При охлаждении и отстаивании в течение 2 ч осадок BaCrO_4 отфильтровывают декантацией через плотный фильтр (синяя лента), промывают 10%-ным раствором ацетата аммония, нейтрализованного аммиаком; промывание продолжают до исчезновения желтого окрашивания промывного раствора.

Осадок BaCrO_4 растворяют в 15—20 мл HNO_3 (1 : 10), к раствору по каплям прибавляют аммиак до тех пор, пока появляющийся осадок хромата бария не перестанет исчезать при помешивании. Затем приливают 10 мл 30%-ного раствора ацетата аммония, 3 мл 10%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, нагревают раствор и дают ему стоять. Переосажденный осадок отфильтровывают, озоляют, слабо прокаливают (600—700°) и взвешивают в виде BaCrO_4 . Коэффициент пересчета BaCrO_4 на BaO — 0,6053.

Раствор после отделения BaCrO_4 объемом около 150 мл нагревают до 60—70°, приливают при помешивании аммиак до отчетливого запаха и небольшими порциями 10%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, вводя его с небольшим избытком, а затем 15—20 мл 25%-ного аммиака. Раствор с осадком карбонатов кальция и стронция нагревают до начала кипения, затем дают ему отстояться при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 3—4 раза холодным 1%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, нейтрализованным несколькими каплями NH_4OH .

Осадок смывают в стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют в 5 мл HCl уд. веса 1,19, промывая фильтр горячей HCl (1 : 5). Прозрачный раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. В аликовтных частях определяют стронций и кальций методами пламенной фотометрии или комплексометрическими.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ТОРИЙ И СКАНДИЙ

Редкоземельные элементы довольно широко распространены в природе, главным образом в рассеянном состоянии. Наиболее распространенными являются элементы цериевой подгруппы, составляющие почти 72% от суммы всех РЗЭ [80].

Известно более 50 собственно редкоземельных минералов и более 200 минералов, содержащих РЗЭ. Редкоземельные минералы принадлежат к следующим классам: силикаты, карбонаты, окислы, фосфаты, фториды, сульфаты. Особенно часто встречаются редкоземельные минералы: ортит, гадолинит, бастнезит, лопарит, эвксениит, монацит, рабдофанит, ксенотит. Довольно часто РЗЭ сопутствуют торий и скандий.

Наиболее распространенные минералы тория: торианит, торит, монацит и др. Кроме того, торий в виде изоморфной примеси часто присутствует в сложных окислах (титано-тантало-ниобатах) групп первовскита, пирохлора, фергюсонита — эвксениита — самарскита.

Скандий является типично рассеянным элементом [19]. Собственные минералы скандия — тортвейтит (силикат скандия) и стерреттит (фосфат скандия) — встречаются очень редко. В основном скандий присутствует в виде изоморфной примеси в других минералах. Скандийсодержащие минералы принадлежат к следующим классам: окислы, вольфрамиты, карбонаты, фосфаты и силикаты. Повышенными содержаниями скандия (от 0,01% до десятых долей процента Sc_2O_3) характеризуются преимущественно тантало-ниобаты редких земель, вольфрамиты, кассiterиты, бериллы, цирконы, слюды и силикатные минералы, богатые магнием и железом.

Определение РЗЭ, тория и скандия в горных породах и минералах весовыми и фотометрическими методами связано с необходимостью предварительного полного (или почти полного) отделения сопутствующих элементов. Для выделения РЗЭ, тория и скандия применяются реакции осаждения (соосаждения), экстракционные и хроматографические методы. Разделение суммы РЗЭ на отдельные элементы проводится методом распределительной бумажной хроматографии.

Фотометрическое определение малых содержаний РЗЭ, тория и скандия выполняется с реагентами арсеназо I (РЗЭ), арсеназо III (Th) и ксиленоловым оранжевым (Sc).

Методы выделения РЗЭ, тория, скандия

Выделение РЗЭ и тория фторидным и оксалатным методами

РЗЭ и торий образуют фториды, нерастворимые в фтористоводородной кислоте и разбавленных минеральных кислотах; выделение скандия этим методом ненадежно вследствие частичного образова-

ния растворимых комплексных фторидов типа $(ScF_5)^{2-}$ и других [103]. Осадок фторидов РЗЭ и тория содержит Ca, Sr, Ba и Pb, которые выделяются количественно или почти полностью; частично переходят в осадок в зависимости от состава пробы Al, Fe (III), Mg и некоторые другие элементы (Sn, Mn, K, Na). Большие количества алюминия и щелочноземельных элементов необходимо предварительно отделять обработкой раствора едкой щелочью и аммиаком. Фторидный метод обеспечивает практически полное отделение Nb, Ta, Zr, Ti, U (VI) (фторид U (IV) выделяется количественно в осадок) и других элементов, образующих растворимые фторидные комплексы. Кальций часто применяется в качестве соосадителя фторидов РЗЭ и тория. Количественное выделение фторидов РЗЭ, по данным В. С. Быковой [22], происходит только в присутствии соосадителя или ионов аммония и других металлов I и II аналитических групп, образующих с РЗЭ «двойные» фториды.

Оксалаты РЗЭ и тория осаждаются из слабых растворов минеральных кислот (HCl , HNO_3) в присутствии значительного избытка щавелевой кислоты. Концентрация минеральной кислоты (HCl , HNO_3) не должна превышать 0,5% по объему после добавления к анализируемому раствору равного объема насыщенного раствора щавелевой кислоты. При избыточной концентрации осадителя наилучшие условия осаждения соответствуют pH 1,85—2,75 [72]. Осаждение может быть выполнено по методу возникающих реагентов (гомогенное осаждение) с применением для этой цели ацетондищавелевой кислоты [31]. Соосаждение РЗЭ и тория с оксалатом кальция способствует полному их выделению, однако более или менее заметные потери РЗЭ и тория возможны и в присутствии соосадителя. Многие элементы — Al, Fe(III), Ti, Zr — препятствуют количественному выделению РЗЭ оксалатным методом вследствие образования растворимых комплексов [5]. Это обстоятельство ограничивает применение оксалатного метода для прямого выделения РЗЭ и тория, особенно небольших количеств этих элементов, при анализе алюмосиликатов. В настоящем руководстве осаждение оксалатов РЗЭ и тория рекомендуется только в качестве одной из завершающих операций анализа.

Навеску породы 0,5—1,0 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 10—15 мл H_2SO_4 (1 : 1), 10—15 мл HF и ~3 мл HNO_3 уд. веса 1,40. Нагревают до паров серной кислоты, охлаждают, обмывают стенки чашки водой и нагревают до удаления серной кислоты. Остаток в чашке растворяют 5—10 мл HCl (1 : 1) и переносят в стакан. Если проба полностью не разложилась, осадок отфильтровывают, сплавляют с пиросульфатом калия. Плав растворяют в минимальном количестве разбавленной соляной кислоты и присоединяют к общему раствору. В случае присутствия в исследуемом материале циркона неразложившийся остаток сплавляют с бифторидом калия, фтор-ион удаляют дымлением с серной кислотой, остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте и присоединяют к общему раствору. Если порода содержит барий, образо-

вавшийся осадок сульфата бария отфильтровывают, промывают и отбрасывают.

При значительном содержании алюминия и щелочноземельных элементов их предварительно отделяют. Алюминий отделяют осаждением щелочью, добавив в пробу при малом содержании железа 20—50 мг Fe_2O_3 в виде раствора хлорида. В раствор осторожно добавляют сухое едкое кали (натр) или его концентрированный раствор до образования осадка и затем горячий 2 н. раствор в количестве $\frac{1}{3}$ объема нейтрализованного раствора. Раствор с осадком нагревают до кипения, после отстаивания осадок отфильтровывают и промывают 1%-ным горячим раствором хлорида натрия. Гидроокиси смывают в стакан, где проводилось осаждение, фильтр промывают горячей разбавленной HCl (1 : 10). При растворении осадка необходимо избегать избытка соляной кислоты. Раствор охлаждают и на холода осаждают гидроокиси аммиаком, добавляя его избыток в количестве 3 мл на 100 мл раствора. После отстаивания осадок отфильтровывают и промывают 2—3%-ным раствором NH_4OH .

Для отделения Fe , Ti , Zr , Nb и других элементов производят осаждение РЗЭ и тория фтористоводородной кислотой. Осадок гидроокисей смывают водой в платиновую чашку, фильтр озолят и золу присоединяют к осадку. Прибавляют 5—10 мл фтористоводородной кислоты и нагревают для растворения гидроокисей и выделения осадка фторидов. При малом содержании РЗЭ и тория добавляют хлорид кальция (5 мг CaO). Раствор выпаривают до объема 1—2 мл, разбавляют горячей водой, прибавляют 1—2 капли HNO_3 , перемешивают и оставляют на ночь. На следующий день осадок переносят на фильтр (синяя лента), вложенный в полиэтиленовую или платиновую воронку, и промывают 5—7 раз разбавленной HF (1 : 20). Фильтр с осадком переносят в чашку, в которой производилось осаждение, и осторожно озолят. Если осадок большой, его смывают в чашку, фильтр озолят и золу присоединяют к осадку. В чашку добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают до паров серной кислоты, охлаждают, обмывают стенки чашки водой и вновь выпаривают до влажных солей. Соли растворяют в разбавленной соляной кислоте и из небольшого объема осаждают аммиаком гидроокиси РЗЭ и тория, соблюдая условия, указанные выше.

При весовом окончании анализа осаждение аммиаком повторяют до полного удаления кальция. Осадок на фильтре растворяют в горячей HCl (1 : 1) с несколькими каплями перекиси водорода. При малом содержании РЗЭ и тория добавляют раствор хлорида кальция (5 мг CaO) и выпаривают на водяной бане досуха, до полного удаления HCl . Сухой остаток хлоридов растворяют в 5—10 мл 1 н. уксусной кислоты ($\text{pH } 2$), добавляют 5—10 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты нагревают до кипения и оставляют на ночь. На другой день осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты, переносят фильтр с осадком в платиновый или фарфоровый тигель, прокаливают при 800° и при весовом окончании анализа взвешивают сумму окисей РЗЭ и тория.

Концентрирование РЗЭ, тория и скандия

Металлы, образующие в сильнокислых растворах (HCl , 1 : 4) прочные купферонаты (Fe , Ti , Zr , V и др.), отделяют экстракцией последних хлороформом. В водной фазе количественно сохраняются РЗЭ, торий и скандий [9; 10]. Необходимо предварительное удаление кремнезема, щелочных и щелочноземельных металлов, а также элементов сероводородной группы; фосфат и другие анионы отделяют вместе с алюминием в виде растворимых щелочных солей, большие количества фосфата — ионообменным способом.

В растворе-концентрате, полученном после купферон-хлороформовой экстракции, содержатся следы элементов, мешающих определению РЗЭ и скандия весовым и фотометрическим методами. Для выделения РЗЭ совместно с торием из раствора-концентрата применяют оксалатный метод; скандий осаждают с тартратом аммония-итрия. Определение малых содержаний тория возможно непосредственно в растворе-концентрате. В этом случае фотометрирование выполняется в среде 6 н. HCl с реагентом арсеназо III.

Переведение навески в раствор, отделение щелочноземельных элементов и алюминия проводятся, как описано выше. Полученный осадок гидроокисей растворяют в соляной кислоте. Раствор вышаривают до влажных солей. Соли растворяют в 10—20 мл HCl (1 : 4) и переносят в делительную воронку емкостью 100—200 мл. Добавляют 5—15 мл 6%-ного раствора купферона, 1—3 мл HCl уд. веса 1,19, для компенсации кислотности, и экстрагируют купферонаты Fe , Ti , Zr , V и других элементов 10—20 мл хлороформа в течение 1—2 мин. Органическую fazу сливают в стакан емкостью 100 мл. В воронку добавляют купферон, HCl уд. веса 1,19, и экстрагирование хлороформом повторяют. Введение купферона прекращают с момента появления в растворе белого осадка. Затем для полного удаления купферонатов и избытка нитрозофенилгидроксиламина производят еще 2—3 экстракции хлороформом. Последняя порция экстрагента должна быть бесцветной. Водный слой сливают через фильтр в стакан и обмывают воронку соляной кислотой. Объединенные хлороформовые экстракты переводят в делительную воронку и промывают, встряхивая с 10—20 мл HCl (1 : 4). После разделения фаз органический слой сливают, кислотную вытяжку дополнительно обрабатывают минимальным (1—2 мл) количеством купферона и хлороформа и присоединяют к основному раствору. Для разрушения органических веществ в раствор добавляют 5 мл HNO_3 уд. веса 1,40 и 2—3 мл H_2SO_4 (1 : 1) и вышаривают под часовым стеклом, неплотно закрывающим стакан. После обесцвечивания раствора полностью удаляют дымлением серную кислоту. Для этого стенки стакана несколько раз обмывают водой и каждый раз вышаривают досуха. Для фотометрических определений сухой остаток растворяют при нагревании в HCl (1 : 1), прозрачный раствор переносят в колбу емкостью 50 мл и доводят до метки HCl (1 : 1). Из аликовотных частей раствора-концентрата могут быть определены торий, РЗЭ, церий и скандий.

Необходимо иметь в виду, что медь частично или полностью удаляется в фильтрат при осаждении аммиаком, свинец — при осаждении едкой щелочью. Однако при значительном содержании металлов сероводородной группы необходимо их отделение, которое может быть произведено из конечного раствора-концентрата или после осаждения гидроокисей едкой щелочью. Для этого 1—2%-ный по соляной кислоте раствор нагревают до 90° и пропускают через него сероводород до охлаждения. Разбавляют водой вдвое и через 1—2 ч отфильтровывают нерастворимые сульфиды. Фильтрат выпаривают, если купферонаты не экстрагировались, окисляют двухвалентное железо и продолжают анализ, как описано выше.

Фотометрические методы определения РЗЭ и тория

Определение РЗЭ с арсеназо I

Ионы РЗЭ образуют с арсеназо I при pH 7,2 комплексные соединения сине-фиолетового цвета. В этих условиях ионы многих металлов также дают цветные реакции. Поэтому при фотометрическом определении РЗЭ с арсеназо I необходимо предварительное отделение следов посторонних металлов, присутствие которых возможно в растворе-концентрате после купферон-хлороформовой экстракции. Для отделения примесей производится соосаждение РЗЭ с оксалатом кальция.

Торий сопутствует РЗЭ и также образует окрашенные комплексы с арсеназо I. На его содержание вносится поправка методом последовательного фотометрирования с арсеназо III. Для этого в раствор окрашенных комплексов РЗЭ и тория с арсеназо I после измерения оптической плотности вводят соляную кислоту (до 5 н. по HCl) и арсеназо III. По образовавшейся окраске комплекса тория с арсеназо III определяют его содержание в анализируемом растворе. По калибровочному графику, построенному для тория с арсеназо I при pH 7,2, находят оптическую плотность раствора, соответствующую найденному содержанию тория. Эту величину вычитают из оптической плотности комплексов РЗЭ и тория с арсеназо I при pH 7,2. По разности, пользуясь калибровочным графиком для РЗЭ, находят содержание РЗЭ в аликовтной части раствора-концентрата. Удовлетворительные результаты получаются при соотношениях $\text{TR}_2\text{O}_3 : \text{ThO}_2$, не превышающих 1 : 5 и 5 : 1.

В стаканы емкостью 50 мл отбирают аликовтную часть раствора-концентрата, содержащую 20—60 мкг окислов РЗЭ и тория, добавляют 5 мг CaO в виде раствора хлорида, и выпаривают на водяной бане досуха, до полного удаления HCl. Сухой остаток хлоридов растворяют в 5—10 мл 1 н. раствора уксусной кислоты (pH 2), добавляют 5—10 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, нагревают до кипения и оставляют на ночь. На другой день осадок оксалатов переносят на фильтр, промывают 4—5 раз 1%-ным раствором щавелевой кислоты, озолят и прокаливают при 700° в платиновом или фарфоровом тигле. Окись кальция, содержащую РЗЭ и торий,

растворяют в 2—5 мл HCl (1 : 1), раствор переносят в стакан и выпаривают до влажных солей. Соли растворяют в 10 мл воды и раствор нейтрализуют разбавленным раствором NH₄OH (1 : 20) до pH 6 по универсальной индикаторной бумаге. Добавляют 0,5 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 0,5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 3 мл 0,05%-ного раствора арсеназо I и 4 мл 20%-ного раствора уротропина. Раствор перемешивают, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, доводят до метки водой и сразу измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с желто-зеленым свето-фильтром ($\lambda_{\text{макс}} 570 \text{ нм}$) в кюветах шириной 2 см относительно раствора сравнения, содержащего все реагенты, включая кальций. Окрашенные растворы с арсеназо I не отличаются посторонством, поэтому оптическую плотность необходимо измерять непосредственно после приготовления растворов.

После установления оптической плотности комплексов РЗЭ и тория с арсеназо I раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 20 мл HCl уд. веса 1,19, 4 мл 0,1%-ного раствора арсеназо III и воду до метки. Раствор перемешивают и измеряют оптическую плотность комплекса тория с арсеназо III на фотоколориметре с красным светофильтром ($\lambda_{\text{макс}} 665 \text{ нм}$) в кюветах шириной 2 см относительно раствора сравнения, содержащего все реагенты. По калибровочным графикам рассчитывают содержание ThO₂ и TR₂O₃.

Для построения калибровочного графика РЗЭ с арсеназо I в стаканы емкостью 50 мл вводят от 1 до 7 мл стандартного раствора РЗЭ, имеющего состав, близкий к анализируемым, содержащего 10 мкг окислов РЗЭ в 1 мл, 5 мг CaO в виде раствора хлорида и выпаривают до влажных солей, не высушивая. Соли растворяют в 10 мл воды, раствор нейтрализуют раствором NH₄OH (1 : 20) до pH 6 по универсальной индикаторной бумаге, добавляют все реагенты и фотометрируют, как указано выше. При отсутствии окислов РЗЭ, близких по составу к анализируемым, строят калибровочные графики по индивидуальным окислам иттрия и церия, занимающим крайние положения на графике для РЗЭ. Расчет результатов анализа производят по усредненному графику.

Для построения калибровочных графиков для тория с арсеназо I и арсеназо III в стаканы емкостью 50 мл вводят от 1 до 7 мл стандартного раствора тория *, содержащего 10 мкг ThO₂ в 1 мл, 5 мг CaO в виде раствора хлорида и выпаривают до влажных солей, не высушивая. Соли растворяют в 10 мл воды и далее поступают, как при построении калибровочного графика для РЗЭ с арсеназо I.

После измерения оптической плотности комплекса тория с арсеназо I растворы количественно переносят в мерные колбы емкостью 50 мл, прибавляют по 20 мл HCl уд. веса 1,19, по 4 мл 0,1%-ного раствора арсеназо III, доводят водой до метки и измеряют оптическую плотность растворов, как указано выше.

* Приготовление стандартного раствора тория см. на стр. 108.

Определение тория с арсеназо III

Определение малых содержаний тория можно проводить непосредственно в растворе-концентрате, полученном после купферон-хлороформовой экстракции. Следы сопутствующих элементов, оставшиеся в растворе, в этих условиях не мешают фотометрическому определению тория с арсеназо III.

Арсеназо III образует с торием в сильнокислых растворах (6—11 н. раствор HCl) прочные комплексные соединения зеленого цвета. Определению мешают Zr, Hf, U (IV) и актиниды, заметные содержания U (VI) и РЗЭ ($\text{TR}_2\text{O}_3 : \text{ThO}_2 > 10$). При определении тория с арсеназо III в 6 н. растворе HCl следы циркония (до 100 мкг ZrO_2) маскируются щавелевой кислотой. Влияние РЗЭ может быть учтено с помощью специальных поправочных графиков, которые строят по известным количествам окислов РЗЭ, имеющих состав, близкий к анализируемому материалу, или на индивидуальных окислах иттрия и церия. При заметном содержании ($\text{U} : \text{ThO}_2 > 2$) влияние U (VI) эффективно подавляется введением значительного избытка серной кислоты и уменьшением количества арсеназо III. В растворах 5 н. по HCl и 5 н. по H_2SO_4 10 мкг ThO_2 можно определять в присутствии 250 мкг U, 60 мкг ZrO_2 и 250 мкг Ce_2O_3 [10].

Определение тория в 6 н. растворе HCl. Аликовотную часть раствора-концентрата, содержащую 5—70 мкг ThO_2 , переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 0,5 г щавелевой кислоты, 6 н. раствор HCl до объема 40—45 мл, перемешивают. После растворения щавелевой кислоты добавляют 4 мл 0,1%-ного раствора арсеназо III, доводят 6 н. раствором HCl до метки и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с красным светофильтром (λ_{\max} 665 нм) в кюветах шириной 2 см (> 20 мкг ThO_2) или 5 см (< 20 мкг ThO_2) относительно раствора сравнения, содержащего все реагенты.

Для построения калибровочных графиков в мерные колбы емкостью 50 мл помещают от 10 до 70 мкг ThO_2 в виде раствора хлорида, все реагенты и фотометрируют, как описано выше. Аналогично строят график для содержаний 5, 10, 15 и 20 мкг ThO_2 , эти растворы фотометрируют в кюветах шириной 5 см. Для построения поправочного графика на преобладающие количества РЗЭ, фотометрируют в указанных условиях 100, 250, 500 и 1000 мкг окислов РЗЭ близкого состава; для этой цели могут быть использованы природные или искусственные смеси.

Определение тория в смеси кислот. Аликовотную часть раствора, содержащего от 5 до 50 мкг ThO_2 , переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят содержание HCl уд. веса 1,19 до 20 мл, добавляют 12 мл 20 н. раствора H_2SO_4 уд. веса 1,54, воду и перемешивают. После охлаждения раствора прибавляют 1 мл 0,1%-ного раствора арсеназо III, доливают воду до метки и фотометрируют, как указано выше, относительно раствора сравнения, содержащего все реагенты. Калибровочный график строят для 5—50 мкг ThO_2 , соблюдая описанные выше условия.

Фотометрический метод определения скандия

В слабокислых растворах ($\text{pH} \sim 2$) ион Sc (III) реагирует с ксиленоловым оранжевым (КО) с образованием комплексного соединения красного цвета. Торий дает аналогичную реакцию. Умеренные количества РЗЭ не мешают (оптимальная величина pH для развития окраски РЗЭ с КО около 6). Сульфат- и фосфат-ионы должны отсутствовать.

Скандий может быть определен из аликовотной части раствора-концентраты или из отдельной навески после тех же операций отделения посторонних элементов. Удаление тория и следов мешающих элементов, оставшихся в растворе-концентрате после купферонхлороформовой экстракции, осуществляется соосаждением скандия с основным тартратом аммония — иттрия [9]. При не слишком малом содержании скандия в анализируемой навеске ($>20-25 \text{ мкг } \text{Sc}_2\text{O}_3$) возможно его прямое фотометрическое определение с КО на фоне иттрия, количество которого в этом случае должно быть точно известным для внесения поправки [11]. При малом содержании скандия проводится отделение иттрия — носителя, для чего применяются экстракция скандия раствором теноилтрифторацетона (ТТА) в ксиоле или распределительная хроматография на бумаге.

Соосаждение скандия с тартратом аммония-иттрия

Аликовотную часть раствора-концентраты или весь раствор после экстракции купферонатов, если следы скандия определяют из отдельной навески, вышаривают в стакане емкостью 100 мл до влажных солей. Добавляют 10—15 мл 20%-ного раствора винной кислоты и 5 мл раствора хлорида иттрия в 5%-ной HCl , содержащего 1 мг Y_2O_3 в 1 мл. Нагревают почти до кипения и нейтрализуют по каплям 10%-ным раствором аммиака по индикатору нейтральному красному (1—2 капли 0,1%-ного спиртового раствора) до появления оранжевой окраски индикатора ($\text{pH} 7-8$). Добавляют около 0,5 мл аммиака в избыток. Раствор должен иметь отчетливо желтый цвет и заметный запах аммиака. Разбавляют до 20—30 мл водой, закрывают стеклом и нагревают несколько минут при температуре, близкой к кипению. Образование муты, переходящей затем в белый хлопьевидный осадок, происходит в течение первых 3—5 мин. Добавив несколько капель (до 0,5 мл) аммиака для пополнения потери от улетучивания, оставляют на ночь в пустом эксикаторе под крышкой.

На следующий день осадок смешанных тартратов переносят на фильтр (4—5 см) и 4—5 раз промывают 3%-ным раствором тартрата аммония, содержащим 5 мл аммиака на 100 мл промывного раствора. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель № 1 или № 2 и сохраняют. Из фильтрата выпариванием удаляют объем, равный количеству употребленной промывной жидкости. К полученному раствору добавляют 5 мг Y_2O_3 в виде хлорида и осаждают аммиаком, как указано выше. Осадок отфильтровывают на следующий день

и фильтр с осадком присоединяют к первому, сохранявшемуся в фарфоровом тигле. Второе осаждение из фильтрата гарантирует полноту выделения скандия на этой стадии анализа.

В редких случаях при значительном содержании тория или фосфат-иона следует переосаждать смешанные тартраты. Для этого первый осадок на фильтре растворяют в горячей HCl (1 : 1) и фильтр тщательно промывают, собирая раствор в стакан, в котором производилось осаждение; затем выпаривают до объема 1—2 мл, добавляют 10 мл 20%-ного раствора винной кислоты и осаждение повторяют. Фильтр с осадком переосажденных тартратов переносят в тигель. Объединенные фильтраты вышаривают, добавляют 5 мг Y_2O_3 осаждают и переосаждают осадок тартратов. Объединенные осадки тартратов озолят при 500—600°.

Отделение скандия от иттрия экстракцией ТТА

Скандий количественно экстрагируется ТТА (0,5 M раствор в ксилоле) из растворов 0,05 н. по HNO_3 (pH 1,3) [55]. Аналогично ведут себя торий, цирконий и медь. Метод применяется для отделения скандия (тория) от преобладающих количеств РЗЭ, включая иттрий и кальций. Умеренные количества фосфат-иона не препятствуют извлечению скандия; торий частично удерживается в водной фазе даже при незначительном содержании фосфата.

Оксись иттрия, содержащую скандий, растворяют в стакане емкостью 50 мл в избытке HCl (1 : 1). Вышаривают на водяной бане досуха до полного удаления HCl. Сухой остаток растворяют при нагревании в 5 мл 0,05 н. раствора HNO_3 . Раствор переносят в делительную воронку емкостью 50 мл и обмывают стакан той же кислотой (5 мл). Добавляют 10 мл 0,5 M раствора ТТА в ксилоле* и энергично встряхивают 10 мин. После отстаивания водную фазу сливают в тот же стакан, а органическую переводят в другую делительную воронку. Повторяют экстракцию скандия 10 мл экстрагента. Органические фазы объединяют и промывают 3—5 мл 0,05 н. раствора HNO_3 .

Рэкстракцию скандия производят дважды, встряхивая органическую фазу по 3 мин с 10 мл 2—3 н. раствора HCl. Полученные солянокислые реэкстракти (20 мл) вышаривают досуха в стакане из жаростойкого стекла емкостью 50 мл. Остатки органических веществ разрушают осторожным нагреванием до 400—500°, обеспечивая полное разрушение органических веществ, среди которых возможно присутствие комплексообразователей, связывающих скандий в условиях его фотометрического определения с КО. После охлаждения в стакан добавляют 5—10 мл HCl уд. веса 1,19 и выпаривают на водяной бане досуха, до полного удаления HCl.

* Растворяют 56 г ТТА в 500 мл ксилола, фильтруют и хранят в склянке из темного стекла с пришлифованной пробкой.

Отделение скандия от иттрия распределительной хроматографией на бумаге

В условиях описываемого метода [66] происходит многократное распределение ионов скандия и иттрия между двумя фазами: неподвижной, адсорбированной на бумаге, и подвижной — органическим растворителем, перемещающимся по бумаге. Скорости передвижения ионов скандия и иттрия различны и характеризуются величиной R_f , которая представляет собой отношение отрезка, пройденного ионами данного металла, к отрезку, пройденному растворителем. На скорость передвижения ионов влияет много факторов: температура, при которой выполняется разделение, сорт бумаги, состав органического растворителя и способ его перемещения (восходящий, нисходящий или комбинированный), конструкция камеры. При соблюдении одинаковых условий разделения величины R_f для скандия и иттрия постоянны; в рекомендуемых ниже условиях они соответствуют 0,46—0,52 и 0,10—0,20. Раствор хлоридов иттрия и скандия не должен содержать фосфат- и сульфат-ионы. Методом распределительной хроматографии с уверенностью может быть установлено присутствие 1—2 мкг Sc_2O_3 .

Растворителем служит смесь равных объемов ацетона, этилового эфира и нормального бутанола или изобутанола, содержащая азотную кислоту и приведенная в равновесие с насыщенным раствором нитрата аммония.

Для выполнения процесса разделения могут быть использованы стеклянные сосуды с пришлифованными крышками, выпускаемые в настоящее время промышленностью для бумажной хроматографии, а также металлические камеры. Здесь описывается конструкция алюминиевой камеры, которая в течение ряда лет применяется в лаборатории ВСЕГЕИ для разделения РЗЭ и отделения скандия.

Камера представляет собой алюминиевый ящик размером 68 × 83 × 17 см. Передняя съемная стенка выполнена из листового плексигласа толщиной 12 мм и герметически прижимается откидными болтами к корпусу камеры, имеющему по периметру бортов плотную резиновую прокладку. На расстоянии 9 см от верхней стенки по длине камеры горизонтально расположены три стеклянных стержня. Через первый перебрасываются ленты (восходяще-нисходящий способ), а на два следующие укрепляется легкий алюминиевый штатив с десятью гнездами для стаканов емкостью 100 мл. Винтовые зажимы штатива позволяют регулировать отношение длин восходящей и нисходящей частей лент. На дно камеры для создания атмосферы насыщения помещают 3—4 стакана емкостью 100—250 мл с отработанным растворителем. Для хроматографической бумаги марки «Б» или «М» восходящая часть хроматограммы составляет ~10 см.

Окись иттрия, содержащую скандий, растворяют в тигле осторожным нагреванием в избытке HCl уд. веса 1,19. Выпаривают до влажных солей и растворяют в 1—2 каплях HCl (1 : 10). Полученный раствор хлоридов выпаривают до объема 0,05—0,1 мл и с помощью ка-

пиллярной микропипетки емкостью 0,01—0,02 мл наносят на ленту бумаги в точку, находящуюся на расстоянии 10 см от края ленты *. Для перенесения всего раствора необходимо сделать микропипеткой ряд кратковременных прикосновений в точке нанесения, подсушивая током теплового воздуха влажное пятно эллиптической формы (30×15 мм). После перенесения всего раствора на ленту в тигель добавляют 2—3 капли HCl (1 : 10), обмывают, вращая, стенки тигля и выпаривают до небольшого объема. Раствор той же микропипеткой присоединяют к главной части хлоридов на ленте. Таким же путем промывают тигель и пипетку второй раз, количественно перенося промывные воды на бумагу. Ленту переносят в камеру, в штативе которой помещены стаканы с 65—75 мл растворителя **. Верхний конец ленты утяжеляют стеклянной палочкой длиной 5 см и погружают в стаканы с растворителем. На расстоянии 15—20 см от верхнего края ленту перебрасывают через передний стеклянный стержень. Нижний конец ленты утяжеляют стеклянной палочкой. Камеру после заполнения всех гнезд герметически закрывают.

Для четкого разделения и устраниния помех от загрязнений, которые практически всегда вносятся на ленту с хлоридами иттрия и скандия, необходимо, чтобы растворитель прошел по ленте расстояние 40—50 см. Для прохождения указанного отрезка может потребоваться от 20 до 48 ч, что зависит главным образом от температуры помещения и количества растворителя, внесенного в камеру. По истечении необходимого времени ленты извлекают, высушивают на воздухе в парах амиака и затем опрыскивают из стеклянного пульверизатора 0,1%-ным раствором арсеназо I в смеси этанола и насыщенного водного раствора уротропина (2 : 1). Зона скандия фиолетового цвета проявляется на середине расстояния между центром нанесения хлоридов и фронтом растворителя. Зона иттрия продвигается незначительно.

Проявленную зону скандия вырезают, помещают в фарфоровый тигель, очень осторожно обугливают и затем озоляют при 500°. После охлаждения добавляют в тигель несколько капель HCl уд. веса 1,19 и медленно выпаривают на водянной бане почти досуха. Снова добавляют кислоту и выпаривание повторяют. Смывают содерни мое тигля 5—10 мл HCl (1 : 10) в стакан и выпаривают на водянной бане досуха до полного удаления HCl.

Хлорид скандия растворяют при нагревании в 10 мл 0,01 н. HCl и количественно переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, обмывая

* Приготовление бумаги для хроматографирования. По длине стандартного листа (65 см) нарезают ленты шириной 4 см. На обоих концах лент пробивают отверстия, через которые в дальнейшем пропускают стеклянные палочки. Ленты погружают в 2%-ный раствор HCl, затем промывают 2—3 раза погружением в дистиллированную воду и высушивают на воздухе. Высушенные ленты пропитывают 20%-ным раствором нитрата аммония, снова высушивают и сохраняют.

** Смешивают по 300 мл этилового эфира, ацетона и нормального бутанола или изобутанола. Прибавляют 200 мл насыщенного раствора нитрата аммония и несколько раз встряхивают. Сливают с кристаллического осадка прозрачную органическую fazу и добавляют к ней 15 мл HNO₃ уд. веса 1,40.

стакан 20 мл горячей 1 н. уксусной кислоты (рН 2,2). Добавляют 2 мл 10%-ного раствора гидроксиламина, нагревают до кипения (для восстановления следов Fe^{3+}), охлаждают, добавляют 2,5 мл 0,2%-ного раствора КО в 50%-ном этаноле и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора на фотоколориметре с зеленым светофильтром (λ_{\max} 536 нм).

Для построения калибровочного графика к стандартным растворам хлорида скандия, содержащим от 10 до 100 мкг Sc_2O_3 добавляют 10 мг Y_2O_3 и соосаждают скандий с основным тартратом аммония-иттрия, соблюдая условия описанные ранее. Скандин отделяют от иттрия экстракцией ТТА или распределительной хроматографией и строят калибровочный график, как указано выше.

Определение скандия с ксиленоловым оранжевым в присутствии иттрия

От 25 до 75 мкг Sc_2O_3 с удовлетворительной точностью можно определить фотометрически с ксиленоловым оранжевым в присутствии 10 мг Y_2O_3 . Для этого осадки, полученные при двухкратном выделении скандия соосаждением с тартратом иттрия, озоляют во взвешенном платиновом или фарфоровом тигле. Обычно получают 8,5—9,5 мг Y_2O_3 (85—95% введенной окиси). Взвешенную сумму окисей иттрия и скандия растворяют в HCl (1 : 1), смывают раствор в стакан емкостью 50 мл и добавляют недостающее до 10 мг количество Y_2O_3 в виде стандартного раствора хлорида иттрия, содержащего 1 мг Y_2O_3 в 1 мл. Выпаривают на водяной бане досуха, до полного удаления запаха HCl. Одновременно выпаривают 10 мл раствора хлорида иттрия (10 мг Y_2O_3).

Сухие хлориды растворяют в 10 мл 0,01 н. раствора HCl и сливают раствор в мерную колбу емкостью 50 мл. Стакан тщательно обмывают двумя порциями по 10 мл горячего 1 н. раствора уксусной кислоты, добавляют 2 мл 10%-ного раствора хлорида гидроксиламина и нагревают до кипения. Охлаждают, добавляют 2,5 мл 0,2%-ного раствора KCl в 50%-ном этаноле и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора на фотоколориметре с зеленым светофильтром (λ_{\max} 536 нм) в кюветах шириной 2 см относительно нулевого раствора, содержащего все реагенты, включая иттрий.

Для построения калибровочного графика к стандартным растворам хлорида скандия, взятым в количествах, отвечающих 10—80 мкг Sc_2O_3 с интервалом 10 мкг, добавляют 10 мг Y_2O_3 в виде раствора хлорида, выпаривают и далее поступают, как описано в ходе анализа.

Методы разделения РЗЭ и тория

В ходе анализа выделяют сумму окисей РЗЭ и тория. Весовым или фотометрическими методами с внесением соответствующих поправок или после предварительного их разделения определяют со-

держение РЗЭ и тория. Разделение необходимо при количественном отношении РЗЭ: Th, превышающем 1 : 5, в случае определения малых содержаний тория в присутствии значительно преобладающих количеств РЗЭ, а также при больших содержаниях РЗЭ и тория. Для разделения применяют иодатный метод выделения тория, экстракционное разделение с применением теноилтрифторацетона (TTA) или ионный обмен.

Разделение РЗЭ и тория ионообменным методом на катионите КУ-2 описано в разделе «Анализ фосфатов».

Иодатный метод выделения тория

В азотнокислом растворе торий и Ce (IV) образуют малорастворимые иодаты; в присутствии перекиси водорода Ce (IV) восстанавливается до Ce (III) и отделяется от тория вместе с РЗЭ. Для отделения церия от остальных РЗЭ в раствор после отделения тория и разрушения перекиси водорода, добавляют окислитель и осаждают иодат церия. Осадок иодата тория (церия) переводят в оксалат, который затем прокаливают и взвешивают двуокись тория (церия) [5].

Взвешенные окислы РЗЭ и тория количественно переносят в стакан и растворяют при нагревании в HNO_3 уд. веса 1,40 с несколькими каплями перекиси водорода. Раствор выпаривают до влажных солей и остаток растворяют в HNO_3 (1 : 3); содержание тория не должно быть менее 2 мг в 5 мл анализируемого раствора. Добавляют 2–3 капли 3%-ного раствора перекиси водорода для восстановления церия и равный объем раствора А*. Нагревают 10–15 мин при 60–80° и разбавляют равным объемом раствора Б**, через 15–20 мин белый творожистый осадок отфильтровывают и промывают раствором Б. Иодат тория переосаждают, для чего осадок смывают с фильтра струей горячей воды в стакан, в котором производилось осаждение, добавляют несколько миллилитров азотной кислоты, выпаривают до влажных солей и последние растворяют в необходимом объеме HNO_3 (1 : 3) в присутствии перекиси водорода. Осаждают иодатом калия, как было описано. Осадок иодата тория промывают раствором Б, фильтр с осадком помещают в стакан, добавляют 10–30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и кипятят под стеклом до полного удаления фиолетовых паров иода и обесцвечивания раствора. Разбавляют равным объемом воды и оставляют на ночь, добавив 1–2 капли HNO_3 . На другой день оксалат тория отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты, прокаливают и взвешивают.

Для выделения церия к азотнокислому раствору, содержащему 25–30% HNO_3 , после отделения иодата тория и разрушения перекиси

* Раствор А. Растворяют 15 г KIO_3 в 50 мл HNO_3 уд.веса 1,40, и 10 мл воды.

** Раствор Б. Растворяют 8 г KIO_3 в 50 мл HNO_3 уд. веса 1,20 и 800 мл. воды.

водорода добавляют 0,5 г бромата калия. Когда бромат калия растворится, добавляют избыток иодата калия (раствор А) и оставляют на ночь. На другой день отфильтровывают желтый творожистый осадок иодата церия и промывают раствором Б. Переосаждают иодат церия из меньшего объема HNO_3 (1 : 2) в присутствии бромата калия. Осадок отфильтровывают, промывают и переводят в оксалат, как описано для тория. Прокаливают и взвешивают CeO_2 .

Экстракционный метод разделения РЗЭ и тория

Торий, подобно скандию, количественно экстрагируется ТТА ($0,5\text{ M}$ раствор в ксиоле) из 0,05 н. раствора HNO_3 (рН 1,3) [55]. РЗЭ остаются в водном растворе. Разделению РЗЭ и тория предшествует выделение их суммы щавелевой кислотой.

Прокаленную и взвешенную сумму окислов РЗЭ и тория растворяют при нагревании в HNO_3 уд. веса 1,40 с несколькими каплями перекиси водорода. При преобладающем содержании тория для переведения в раствор прокаленные окислы сплавляют с пиросульфатом калия. Плав растворяют в разбавленной соляной кислоте, осаждают аммиаком гидроокиси и осадок растворяют в разбавленной азотной кислоте. Аликовтную часть раствора, содержащую не более 60 мкг окислов РЗЭ (в случае преобладающих количеств тория), или весь раствор помещают в стакан емкостью 50 мл и выпаривают сначала при слабом нагреве, затем на водяной бане досуха, до полного удаления запаха кислоты. В стакан прибавляют 10 мл 0,05 н. раствора HNO_3 и нагревают под стеклом для растворения остатка.

Раствор переводят в делительную воронку емкостью 50—100 мл, обмывая стакан 2 раза по 1,5—2,0 мл 0,05 н. раствора HNO_3 , прибавляют равный объем $0,5\text{ M}$ раствора ТТА в ксиоле и экстрагируют в течение 10 мин. После расслаивания водную фазу сливают в другую делительную воронку, прибавляют равный объем $0,5\text{ M}$ раствора ТТА в ксиоле и экстракцию повторяют. Объединенные органические фазы в делительной воронке промывают 2—3 раза по 5—8 мл 0,05 н. раствором HNO_3 . Водную фазу и промывной раствор, содержащие РЗЭ, переносят в стакан емкостью 50 мл, выпаривают досуха и осторожным прокаливанием удаляют следы органических веществ. Остаток растворяют при нагревании в HNO_3 уд. веса 1,40 и определяют РЗЭ с арсеназо I, как было описано ранее.

В случае разделения РЗЭ и значительно преобладающих количеств тория (РЗЭ : Th > 1 : 10) в растворе, содержащем РЗЭ, возможно присутствие следов тория (несколько микрограмм). Поэтому после определения РЗЭ с арсеназо I в этом растворе методом последовательного фотометрирования с арсеназо III определяют содержание тория и, если необходимо, в содержание РЗЭ вносят поправку.

Торий реэкстрагируют из органической фазы тремя порциями по 15 мл 2 н. раствора HCl в течение 3 мин. В растворе, если необходимо, определяют содержание тория весовым или фотометрическим методами.

Разделение редкоземельных элементов

Метод основан на различной скорости передвижения ионов РЗЭ при распределении между двумя фазами: неподвижной, адсорбированной на бумаге, и подвижной — органическим растворителем, перемещающимся по бумаге. В качестве растворителя применяют смесь эфира, н-бутанола (изобутанола) и ацетона, содержащую азотную кислоту и приведенную в равновесие с насыщенным раствором нитрата аммония или раствор роданида аммония в метилэтилкетоне, насыщенный 2 н. соляной кислотой [66; 73]. Используется комбинированный (восходяще-нисходящий) способ хроматографирования.

В описываемых ниже условиях при применении в качестве растворителя смеси эфира, н-бутанола и ацетона в результате хроматографирования получают зоны следующих элементов и групп: лантана, церия, празеодима, неодима, самария, гадолиния вместе с европием, тербия, иттрия вместе с диспрозием, голмия, эрбия, иттербия вместе с тулием и лютесцием. Фронт хроматограммы равен 40—45 см.

При использовании в качестве растворителя раствора роданида аммония в метилэтилкетоне получают при хроматографировании отдельные зоны следующих элементов: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd (вместо Eu), Tb, Y, Dy, Ho, Tu, Yb, Lu. Фронт хроматограммы равен 52—57 см. Зоны Th и Sc на хроматограмме не остаются, а уходят за фронт растворителя.

Проявление лент производится раствором арсеназо I. С этим же реагентом осуществляется и конечное фотометрическое определение РЗЭ. Необходимое для анализа количество суммы окисей РЗЭ 0,5 мг. Минимальное содержание РЗЭ, определяемое в зоне хроматограммы, равно 5 мкг окиси РЗЭ. Для хроматографического разделения РЗЭ применяют камеры, описание которых приведено при разделении скандия и иттрия.

Сумму окислов РЗЭ и тория выделяют по методу, описанному ранее. Взвешенные окислы РЗЭ (тория) растворяют в тигле при нагревании на водяной бане в HNO_3 уд. веса 1,40 с добавлением перекиси водорода, и раствор выпаривают досуха. Для хроматографии на бумаге сухие нитраты РЗЭ (тория) растворяют в 0,12 н. растворе азотной кислоты с таким расчетом, чтобы в 0,01 мл раствора содержалось 1 мг окислов.

Хроматограммы РЗЭ получают следующим образом. На высушенные полосы бумаги на расстоянии 7 см от верхнего края, в двух сантиметрах от левого края и в одном от правого очерчивают простым карандашом места, куда будут наноситься растворы*. На левое

* Приготовление бумаги для хроматографирования. Нарезают полосы бумаги по длине стандартного листа шириной 6 см. Промывают их двукратным погружением в 0,1 н. спиртовой раствор NaOH и дают стечь избыtkу раствора, после чего также промывают бумагу 2%-ным раствором HCl и дают стечь избыtkу. Затем бумагу промывают погружением (2—3 раза) в дистиллированную воду и высушивают на воздухе. Высушеннную бумагу пропитывают 20%-ным раствором нитрата аммония и снова высушивают на воздухе.

очерченное место капиллярной пипеткой с острооттянутым концом * наносят несколькими прикосновениями раствор анализируемой смеси РЗЭ общим объемом 0,003 мл (300 мкг суммы окислов РЗЭ). Прикосновение капиллярной пипетки с раствором к хроматографической бумаге оставляет пятно диаметром 1,0—1,5 мм. После каждого прикосновения бумагу высушивают теплым воздухом и продолжают наносить раствор, сохраняя величину пятна равной 1—2 мм. На правое очерченное место такой же микропипеткой наносят раствор стандартной смеси РЗЭ ** в объеме 0,0005—0,001 мл (одно прикосновение). Затем полосы бумаги помещают на 20—30 мин в камеру для увлажнения (эксикатор большого размера, на дно которого помещена смоченная водой вата) и сразу после этого в камеру для хроматографирования.

Для хроматографической бумаги марки «Б» восходящая часть хроматограммы при применении в качестве растворителя смеси эфира, н-бутанола и ацетона, составляет 16 см. В случае применения раствора роданида аммония в метилэтилкетоне восходящая часть хроматограммы 31—32 см. Верхние концы увлажненных полос утяжеляют стеклянными палочками длиной 6 см, опускают в стаканы, содержащие 60—70 мл раствора для хроматографирования ***, и пе-ребрасывают через стеклянные стержни. Нижние концы бумажных полос для равномерного стока раствора по бумаге утяжеляют стеклянными палочками, проткнутыми через бумагу; в стаканы на дно камеры наливают по 200—300 мл отработанного растворителя. Герметически закрывают камеру и оставляют при температуре помещения 18—23° на 46—48 ч в случае применения в качестве растворителя смеси эфира, н-бутанола и ацетона и на 20 ч, когда растворителем служит роданид аммония в метилэтилкетоне.

По истечении указанного времени полосы вынимают, высушивают, сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу при температуре 90—100°. Высущенные ленты опрыскивают из стеклянного пульверизатора 0,1%-ным спиртовым раствором арсеназо I. При этом на розовом фоне выделяется ряд окрашенных в фиолетовый цвет пятен.

* Капиллярную пипетку оттягивают из толстостенной стеклянной трубы с внутренним диаметром 1 мм. Длина оттянутой части составляет 3—4 см. Наружный диаметр оттянутого конца 0,5—1,0 мм. Градуируется пипетка с помощью микропипетки на объем 0,1 мм.

** Смесь нитратов РЗЭ известного состава: неодима, гадолиния, иттрия, голмия, европия, эрбия, лютенция с концентрацией каждого по 10 мкг в 1 мл в расчете на окислы. При применении растворителя роданида аммония в метилэтилкетоне используется смесь, состоящая из нитратов неодима, гадолиния, иттрия, голмия, тулия и лютенция.

*** Растворы для хроматографирования. 1. Приготовление смеси ацетона, этилового эфира и бутанола описано при отделении скандия от иттрия распределительной хроматографией на бумаге. 2. Растворяют 10 г NH_4SCN в 900 мл метилэтилкетона, прибавляют 100 мл 2 н. раствора HCl и встряхивают в делильной воронке в течение 1—2 мин до просветления верхнего слоя. Нижний слой отбрасывают, а прозрачный органический используют. Бывший в работе растворитель очищают перегонкой, отбирая фракцию с температурой кипения 78—81°.

Ленты слегка просушивают на воздухе и очерчивают простым карандашом зоны. Затем на хроматограмме анализируемой смеси РЗЭ сравнением со стандартной хроматограммой, расположенной рядом на одной полосе бумаги, находят зоны каждого (или суммы двух) РЗЭ и обозначают их.

Очерченные на бумаге зоны вырезают. Вырезанные отрезки бумаги помещают в фарфоровые тигли, смачивают каплей 5%-ного раствора нитрата бария, подсушивают на плитке, озолят и прокаливают в муфеле при 600—500° в течение 15—20 мин (лучше с закрытыми крышками).

В охлажденные тигли добавляют по 2 мл 2,5 н. раствора HCl *. Содержимое тиглей тщательно растворяют при нагревании. Растворы переносят в цилиндры или градуированные пробирки и обмывают тигли водой, сохраняя объем 3,5—4,0 мл. Добавляют каплю 0,2%-ного водного раствора индикатора паранитрофенола и нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака до желтой окраски. Прибавляют по 0,3 мл 5%-ного раствора салицилата натрия, затем осторожно по каплям 1 н. раствор HCl до обеспечения и избытка 0,1 мл. Добавляют по 0,5 мл 0,1%-ного водного раствора арсеназо I, по 2 мл 25%-ного раствора уротропина и до 8 мл воды. Растворы перемешивают и через 10—15 мин фотометрируют в кюветах шириной 1 см с желто-зеленым светофильтром ($\lambda_{\text{макс}}$ 570 нм), относительно раствора сравнения, содержащего 1 мл 2,5 н. раствора HCl и остальные реактивы в тех же концентрациях, что и пробы. После измерения оптической плотности растворы сливают обратно в градуированные пробирки, прибавляют по капле 2%-ного раствора двузамещенного фосфата натрия для маскировки РЗЭ и через 5 мин измеряют оптическую плотность растворов в тех же условиях. Разность величин оптических плотностей первого и второго измерения соответствует оптической плотности РЗЭ. По калибровочным графикам для индивидуальных РЗЭ находят содержание окислов отдельных элементов, суммируют их и вычисляют процентное содержание каждого.

Для построения калибровочных графиков в ряд градуированных пробирок помещают 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1 мл рабочего раствора ** каждого РЗЭ, добавляют по 0,1 мл раствора, содержащего 0,25 мг FeCl_3 в 1 мл, воду до 4 мл и далее поступают, как при определении РЗЭ в зонах хроматограммы.

* В тигель с церием прибавляют 0,5—1 мл HCl (1 : 1), каплю перекиси водорода и выпаривают до небольшого объема (не высушивая), повторяют операцию выпаривания с кислотой и далее поступают, как в случае других РЗЭ.

** Исходный раствор, содержащий 1 мг окисла РЗЭ в 1 мл, готовят растворением 100 мг окисла РЗЭ в 1—2 мл HNO_3 уд. веса 1,40 и разбавлением до 100 мл водой. Рабочий раствор, содержащий 100 мкг окисла РЗЭ в 1 мл, готовят разбавлением исходного раствора в 10 раз (не рекомендуется хранить более 10—15 дней).

**Фотометрический метод
определения ультрамикроколичеств
тория в горных породах**

Для проведения геохимических исследований необходимо определить $n \cdot 10^{-5}\%$ тория в различных природных образованиях. Предлагаемый метод определения ультрамикроколичеств тория применим для основных, ультраосновных пород и известняков.

Метод основан на фотометрическом определении тория с арсеназо III в 6 н. растворе HCl в объеме 5 мл после полного отделения сопутствующих элементов. Навеску породы разлагают смесью серной и фтористоводородной кислот. Отделение элементов производят последовательно осаждением уротропином (Ca, Mg, Mn), щелочью (Al, PO_4^{3-}), экстракцией растворимых в хлороформе купферонатов (Fe, Ti, Zr, V и др.) и хроматографическим отделением на анионите дауэкс 1×10 в азотнокислой среде (U, РЗЭ, Sc, Ni, Co, Zn, Cu, Cr и др.) [78]. Условия хроматографического разделения разработаны для содержаний $0,1\text{--}1,0$ мкг Th; $0,1$ мг U; $0,1$ мг Zr; $0,4$ мг Sc; $4,0$ мг РЗЭ; 10 мг Cr, Ni, Co, Cu, Zn. Фотометрическое определение выполняется на фотоколориметре с применением приспособлений для снижения определяемого минимума [14].

Минимальное содержание тория при навеске 1,5 г и величине оптической плотности 0,05 составляет $0,15 \cdot 10^{-4}\%$ ThO_2 . При анализе известняков величина навески может быть значительно увеличена. Навеска 5 г позволяет снизить определяемый минимум до $0,4 \cdot 10^{-5}\%$ ThO_2 . Относительное квадратичное отклонение для интервалов содержаний ThO_2 $0,15\text{--}0,30 \cdot 10^{-4}$ и $0,31\text{--}0,70 \cdot 10^{-4}\%$ соответственно равно 15,7 и 10,8%.

Навеску породы 0,5—1,5 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 10—15 мл H_2SO_4 (1 : 1), 15—25 мл HF и 5 мл HNO_3 уд. веса 1,40. Нагревают до паров серной кислоты, охлаждают, обмывают стенки чашки водой и продолжают нагревание до получения влажных солей. Остаток в чашке растворяют в 20—40 мл HCl (1 : 2) при нагревании и переносят в стакан емкостью 250 мл. Если проба полностью не разложилась, остаток отфильтровывают, промывают разбавленной соляной кислотой, озолят в платиновом или кварцевом тигле и сплавляют с пиросульфатом калия. Плав растворяют в разбавленной соляной кислоте и раствор при соединяют к основному. В раствор добавляют 2 мл HNO_3 и кипятят для окисления железа.

Для отделения Ca, Mg, Mn производят осаждение уротропином, для чего холодный раствор нейтрализуют аммиаком до pH 2 и добавляют 15—25 мл 20%-ного раствора уротропина. Раствор с осадком гидроокисей нагревают до 80° , после коагуляции осадок отфильтровывают и промывают горячим 1%-ным раствором уротропина. Затем осадок смывают с фильтра в тот же стакан и растворяют в минимальном количестве HCl (1 : 1).

Для отделения Al и PO_4^{3-} производят осаждение щелочью. В пробы, содержащие незначительное количество железа, приливают раствор FeCl_3 до содержаний Fe_2O_3 50 мг. (Количество железа в пробе определяют по данным спектрального анализа или по цвету осадка гидроокисей при осаждении уротропином). Затем в раствор осторожно добавляют сухое едкое кали (натр) или его концентрированный раствор до образования осадка и затем его горячий 2 н. раствор с таким расчетом, чтобы конечная концентрация щелочи была не более 0,5 н ($\sim \frac{1}{3}$ объема нейтрализованного раствора). Раствор с осадком нагревают до кипения, после отстаивания осадок отфильтровывают и промывают 1%-ным горячим раствором NaCl . Осадок на фильтре растворяют в HCl (1 : 4) и выпаривают раствор до влажных солей. При повышенном содержании титана раствор выпаривают до 1 мл, добавляют 10—15 мл HCl (1 : 4) и нагревают до растворения солей.

Для отделения Fe, Ti, Zr, V проводят купферонхлороформовую экстракцию. В полученный раствор для разрушения органических веществ добавляют ~ 5 мл HNO_3 уд. веса 1,40 и выпаривают до влажных солей под стеклом, подложив под него стеклянный треугольник. После окончания выпаривания стекло и треугольник обмывают горячей разбавленной HNO_3 . Раствор выпаривают до небольшого объема. Возможный осадок (следы органических веществ и кремневой кислоты) отфильтровывают. Фильтрат собирают в стакан емкостью 50 мл, выпаривают до влажных солей. Для полного удаления соляной кислоты остаток смачивают HNO_3 уд. веса 1,40 и выпаривание повторяют. Операцию удаления соляной кислоты удобнее проводить на водяной бане, где исключается разбрзгивание раствора и пересушивание остатка. Остаток растворяют при нагревании в 5 мл 6 н. раствора HNO_3 .

Для хроматографического разделения полученный раствор переносят в колонку, заполненную анионитом дауэкс $1 \times 10^*$. Перед началом работы анионит переводят в форму NO_3^- , для чего в колонку наливают 10 мл 6 н. раствора HNO_3 . Слабым продуванием воздуха в расширенную часть колонки вводят смолу. После прохождения раствора через анионит пропускают еще 10 мл 6 н. раствора HNO_3 , затем пропускают раствор пробы, обмывая стакан 5 мл 6 н. раствора HNO_3 , и колонку промывают 50 мл 6 н. раствора HNO_3 . Торий десорбируют, пропуская 5 мл воды и 25 мл 0,5 н. раствора HCl , и собирают элюят в стакан емкостью 50 мл. Раствор, содержащий торий, выпаривают до капли, не высушивая. Обмывают стенки стакана водой, добавляют 4—5 капель HCl уд. веса 1,19 и выпаривание

* Анионит дауэкс 1×10 , размер зерен 200—400 меш. Сухой анионит заливают дистиллированной водой и оставляют на ночь. Затем воду сливают и анионит обрабатывают 1 н. HCl . После кислотной обработки анионит промывают несколько раз водой и переносят в хроматографическую колонку. Размеры колонки: высота 10—12 см, внутренний диаметр $\sim 0,6$ см, диаметр капилляра выходной трубки $\sim 0,15$ см. Высота слоя анионита 6,5—7,0 см, скорость протекания раствора при атмосферном давлении $-0,3$ мл/мин.

повторяют. Для полного удаления азотной кислоты эту операцию повторяют дважды *. Затем в стакан вводят 5 мл раствора для фотометрирования ** и через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с красным светофильтром в кюветах шириной 5 см. Кювета для пробы содержит вкладыш из фторопластика-4 ***. Для уменьшения сечения светового пучка на окна светофильтров внутри кюветной камеры укрепляют диафрагмы с центральным отверстием диаметром 3,5 мм.

Фторопласт-4 не смачивается водными растворами. Поэтому, чтобы избежать образования пузырьков на стенках вкладыша, перед вливанием пробы внутреннюю поверхность вкладыша смачивают спиртом. Избыток спирта удаляют стряхиванием, вкладыш помешают в кювету и через небольшую стеклянную воронку, вставленную в вертикальное отверстие, вливают пробу. Раствором сравнения служит раствор для фотометрирования. Содержание тория рассчитывают по калибровочному графику.

Для построения калибровочного графика в стаканы емкостью 50 мл вводят стандартные растворы тория ****, содержащие 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 мкг ThO_2 . Осторожно выпаривают до капли, не высушивая, добавляют 5 мл раствора для фотометрирования и измеряют оптическую плотность в указанных выше условиях.

ЦИРКОНИЙ

Цирконий широко распространен в природе, значительная часть его находится в рассеянном состоянии. В виде изоморфной примеси цирконий входит в состав многих силикатов сложного состава, но его содержание в них не превышает 0,2% ZrO_2 . В кислых породах, в присутствии больших количеств натрия (нефелиновые сиениты) содержание ZrO_2 может превышать 1% [117]. Цирконий встречается также в амфиболитах, богатых натрием пироксенах (акмит). Из минералов циркония наиболее распространен циркон; более редки

* Выпаривание раствора необходимо проводить в условиях, исключающих возможное попадание следов железа и других загрязнений. Фотометрируемый раствор не должен содержать следов окислителей и восстановителей, которые разрушают реагент. HCl уд. веса 1,19 для приготовления раствора арсеназо III кипятят для удаления следов хлора.

** Раствор для фотометрирования готовят, смешивая 8 мл 0,1%-ного раствора арсеназо III, 50 мл HCl уд. веса 1,19 и 42 мл дистиллированной воды.

*** Вкладыш из фторопластика-4 с осевым цилиндрическим отверстием диаметром 8,0 мм для кюветы шириной 5 см. Необходимый объем раствора 4,6 мл.

**** Раствор А, содержащий 0,5 мг ThO_2 в 1 мл. Растворяют 209,1 мг $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в HCl (1 : 1) и выпаривают до влажных солей. Для полного удаления азотной кислоты выпаривание с HCl повторяют дважды. Соли растворяют в HCl (1 : 1), раствор переносят в мерную колбу емкостью 200 мл и доводят той же кислотой до метки. Титр раствора проверяют весовым путем. Раствор Б, содержащий 10 мкг ThO_2 в 1 мл. Помещают 5 мл раствора А в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят HCl (1 : 1) до метки. Раствор В, содержащий 0,20 мкг ThO_2 в 1 мл. Помещают 5 мл раствора Б в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят HCl (1 : 1) до метки.

эвдиалит, циркелит, бадделеит. Цирконий часто ассоциирует с титаном, ниобием, tantalом, РЗЭ. Гафний сопутствует цирконию обычно в соотношении $Hf : Zr$ порядка 2 : 100; только в тортвейтите, силикate РЗЭ и скандия содержание гафния больше, чем циркония.

При химическом анализе пород цирконий обычно определяют фотометрическим методом с арсеназо III в 6 н. растворе HCl после отделения сопутствующих элементов [38; 74]. Вследствие склонности к гидролизу в ходе полного анализа при выделении кремнекислоты цирконий может попасть в осадок SiO_2 и при обработке осадка $HF + H_2SO_4$ и прокаливании будет находиться в виде ZrO_2 . В присутствии больших содержаний фосфатов в осадок кремнекислоты может попасть фосфат циркония.

Арсеназо III образует с цирконием прочные внутрикомплексные соединения в сильнощелочных растворах (6—9 н. раствор HCl), т. е. в условиях, при которых отсутствуют гидролиз и полимеризация ионов циркония, что повышает надежность и воспроизводимость результатов. Проведение фотометрического определения в 6 н. растворе HCl или разбавленной HCl (1 : 1), что соответствует составу азеотропной смеси (приблизительно 6,1 н. раствор HCl), позволяет обходиться без специального установления кислотности раствора. Максимум спектра поглощения комплекса циркония с арсеназо III лежит в области $\lambda_{\text{макс}} 665 \text{ нм}$; $\varepsilon = 120\,000$. Фотометрируемый раствор не должен содержать окислителей и восстановителей, которые разрушают реагент.

Разложение породы достигается сплавлением навески со смесью тетрабората и карбоната натрия. Величина навески определяется содержанием циркония в породе, так как количественное осаждение фосфата циркония возможно при содержании его не менее 100 мкг. Навески от 0,5 г и выше предварительно обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами для удаления кремнекислоты.

Осаждение фосфата циркония в сильнощелочной среде в присутствии перекиси водорода практически отделяет цирконий от всех элементов. Для отделения от фосфора и получения растворимого в HCl соединения циркония фосфат циркония растворяют в щавелевой кислоте и осаждают гидроокись циркония раствором щелочи. Осадок растворяют HCl (1 : 1) и после разрушения следов щавелевой кислоты перманганатом калия и удаления хлора нагреванием раствора определяют цирконий с арсеназо III. Метод применим для содержаний ZrO_2 от 0,01 до 2,0%.

Навеску породы 1 г при содержании ZrO_2 0,01—0,03% или 0,5—0,3 г при содержании ZrO_2 соответственно 0,04—0,1% помещают в платиновую чашку. Навески 1—0,5 г предварительно обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами. Для этого в чашку с навеской, смоченной водой, прибавляют 10—15 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 15 мл HF. Нагревают до паров кислоты, охлаждают, обмывают стенки чашки водой и нагревают до полного удаления серной кислоты. В чашку добавляют 2 г прокаленного тетрабората натрия и 3 г Na_2CO_3 . При сплавлении на газовых горелках добавляют на

кончике шпателя нитрат натрия (калия). Сплавляют в муфеле или на газовых горелках при температуре 900° в течение 30—40 мин. После окончания сплавления плав распределяют тонким слоем по стенкам и дну чашки, выщелачивают дистиллированной водой при нагревании, перенося в стакан емкостью 100 мл. Раствор с осадком нагревают до кипения, фильтруют, осадок промывают 2%-ным раствором NaCl 5—6 раз. Промытый осадок смывают горячим 4,5 н. раствором HCl (~40 мл) в тот же стакан, нагревают до растворения осадка (возможно образование осадка фосфата циркония); добавляют несколько капель пергидроля для удержания титана в растворе и осаждают цирконий 5—6 мл 10%-ного раствора фосфата аммония. Раствор с осадком оставляют на 2 ч в теплом месте. Если осадок небольшой, оставляют на ночь.

Осадок отфильтровывают через фильтр диаметром 5 см (белая лента) и промывают 6—8 раз 2%-ным раствором NaCl, наполняя фильтр доверху. Промытый осадок смывают с развернутого фильтра струей горячей воды в стакан, где велось осаждение; через фильтр пропускают 15—20 мл горячего 5%-ного раствора щавелевой кислоты и затем промывают его 2—3 раза водой. Общий объем раствора не должен превышать 40—50 мл. Нагревают до растворения осадка, прибавляют каплю фенолфталеина и осаждают гидроокись циркония 10%-ным раствором NaOH (КОН), добавляя его до розовой окраски раствора. Раствор с осадком нагревают и оставляют на 30 мин в теплом месте для коагуляции. После охлаждения раствор фильтруют через фильтр диаметром 5 см (белая лента), осадок промывают 6—8 раз 2%-ным раствором NaCl и растворяют на фильтре в горячей HCl (1 : 1).

Раствор нагревают до кипения, следы щавелевой кислоты разрушают добавлением раствора перманганата калия до бурой окраски. Избыток перманганата калия восстанавливают каплей 10%-ного раствора солянокислого гидроксиаламина и раствор нагревают до удаления хлора. Раствор охлаждают, переносят в колбу емкостью 50 мл и доводят до метки солянкой кислотой (1 : 1). Аликвотную часть раствора, предположительно содержащую 10—40 мкг ZrO₂, помещают в колбу емкостью 50 мл, добавляют 4 мл 0,1%-ного раствора арсеназо III и доводят до метки HCl (1 : 1). Фотометрируют на фотоколориметре с красным светофильтром относительно нулевого раствора, содержащего 4 мл 0,1%-ного раствора арсеназо III в HCl (1 : 1).

Для построения калибровочного графика в колбы емкостью 50 мл вводят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора *, содержащего 10 мкг/мл ZrO₂, прибавляют HCl (1 : 1), по 4 мл 0,1%-ного раствора арсеназо III и доводят той же кислотой до метки. Фотометрируют в указанных выше условиях.

* Раствор A, содержащий ZrO₂ 0,5 мг/мл, готовят растворением 130,5 мг ZrOCl₂ · 8H₂O при нагревании в HCl (1 : 1). Раствор помещают в колбу емкостью 100 мл и доводят той же кислотой до метки. Титр раствора проверяют весовым методом. Раствор B, содержащий ZrO₂ 10 мкг/мл, готовят разбавлением раствора A в мерной колбе емкостью 250 мл HCl (1 : 1) до метки.

ВАНАДИЙ

В силикатных породах основного характера ванадий встречаетсянередко в сотых долях процента, преимущественно в трехвалентной форме, изоморфно замещая алюминий. К силикатам с повышенным содержанием ванадия относятся роскоэлит (или ванадиевая слюда), арденнит (марганцевая разновидность эпидота) и некоторые эгирины. Характерна связь элемента с органическим веществом: ванадий находят в золе горючих сланцев, нефлей, некоторых углей. В породах малые содержания ванадия определяют фотометрическими методами.

Фотометрическое определение

При взаимодействии ванадия (V) с вольфраматом и фосфатом в кислой среде образуется фосфоровольфрамованадиевая кислота желтого цвета [5; 81]. Реакция образования комплекса весьма чувствительна, окраска сохраняется в широком интервале кислотности (0,01—2 н.). Наиболее интенсивная окраска развивается при молекулярных отношениях фосфорной кислоты и вольфрамата натрия от 3 : 1 до 20 : 1 и в тех случаях, когда концентрация вольфрамата в общем составляет 0,01—0,1 M.

Важен порядок смешения реагентов: вольфрамат натрия следует прибавлять после фосфорной кислоты, в случае изменения последовательности добавления реагентов возможно образование комплекса другого состава и с менее интенсивной окраской. Фосфоровольфрамованадиевая кислота в растворе устойчива. Окраска комплекса развивается в течение 15 мин, оставаясь затем постоянной в течение 2—3 дней. Определение ванадия можно проводить в соляно-, серно- и азотнокислой средах. Оптическая плотность растворов подчиняется закону Бера в интервале концентраций ванадия от 10 до 250 мкг.

Определению мешают Fe (III), Ti, Cr, Bi, Mo, Zr, Ni, Co, W, Cu. При разложении навески щелочным сплавлением с последующим использованием водной вытяжки небольшие количества железа, которые переходят в щелочной раствор, влияния не оказывают. В фильтрате совместно с ванадием находятся Cr (VI), P, Mn, Mo, следы Fe. Из указанных элементов определению ванадия мешают молибдат- и хромат-ионы. Молибдат-ион с фосфоровольфраматом образует также окрашенное соединение, но его влияние заметно лишь при большом избытке молибдена: 200 мкг в колориметрируемом объеме. Содержание хром-иона в колориметрируемом объеме в количестве 20 мкг завышает результат определения ванадия.

Для устранения влияния сопутствующих элементов могут быть использованы осаждение фосфоровольфрамованадиевого комплекса солями аммония, электролиз с ртутным катодом, экстракция оксианта ванадия и избирательное восстановление Cr (VI) до Cr (III). Два последних метода описываются ниже.

Метод избирательного восстановления основан на способности перекиси водорода в кислом растворе восстанавливать Cr (VI)

до Cr (III); V (V) в этих условиях образует перекисный комплекс. Затем перманганатом калия ванадий вновь переводят в ванадиевую кислоту, хром при этом остается в виде трехвалентного и определению ванадия не мешает [91].

В случае присутствия больших количеств хрома метод избирательного восстановления применять не рекомендуется, так как возможно частичное окисление хрома перманганатом калия. В этом случае используют экстракционное отделение оксината ванадия хлороформом [81]. Последний из слабокислого раствора (рН 3,5—4) экстрагирует оксинат ванадия грязно-черного цвета. Совместно с ванадием экстрагируются оксинаты железа, молибдена, частично алюминия и других металлов. Хром (VI) не извлекается. Вольфрам образует с оксидом осадок, поэтому его присутствие допустимо только в малых количествах. Реэкстракцией слабощелочным раствором (рН 9,4) ванадий можно отделить от элементов, перешедших в хлороформовый экстракт (Fe, Mo, Al и др.). При применении фосфоровольфрамованадиевого метода в этом нет необходимости, так как указанные элементы не мешают определению (влияние молибдена становится заметным только при сравнительно высоких концентрациях).

При содержании ванадия в тысячных долях процента фотометрирование ведут в слое органического растворителя, извлекая в него фосфоровольфрамованадиевый комплекс.

Чувствительность определения ванадия составляет 0,005% при фотоколориметрическом определении и 0,001% в случае визуального фотометрирования в слое органического растворителя.

Ход анализа проб, не содержащих хрома

Навеску пробы 0,5—1 г, в зависимости от содержания ванадия, сплавляют в платиновом тигле с шестикратным количеством карбоната натрия и добавкой (50 мг) нитрата натрия. Плав выщелачивают водой при кипячении в присутствии 1—2 мл этилового спирта для разрушения мanganата. Раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. Отбирают аликвотную часть раствора 10—25 мл в стакан емкостью 100 мл. Если взята аликвотная часть менее 25 мл, объем доводят водой до 30—35 мл. Добавляют безводный карбонат натрия до содержания 1 г, учитывая количество его в аликвотной части. Раствор нейтрализуют по лакмусу или метиловому оранжевому 6 н. раствором HCl, добавляя избыток 3 мл. Осадок выпадать не должен. Прибавляют 2 мл фосфорной кислоты (1 : 2) и 1 мл 10%-ного раствора вольфрамата натрия. Переводят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят объем до метки водой. Через 20—30 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с фиолетовым светофильтром относительно нулевого раствора. Содержание ванадия определяют по калибровочному графику. Параллельно анализу ведут холостой опыт.

В случае помутнения раствора после нейтрализации необходимо отделить основную массу кремнекислоты. Для этого берут новую аликвотную часть раствора в стакан из жаростойкого стекла, ней-

трализуют по лакмусу или метиловому оранжевому 6 н. раствором HCl, добавляя небольшой избыток, и раствор выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в нескольких миллилитрах горячей воды, прибавляют 3 мл 6 н. раствора HCl и фильтруют раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, промывая водой, подкисленной HCl. Объем фильтрата не должен превышать 25 мл. Далее поступают, как описано выше.

Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб емкостью 50 мл помещают стандартный раствор ванадия*, чтобы его содержание составляло 0; 10; 20; 30; 40; 50; 75; 100; 150; 200 и 250 мкг V₂O₅, добавляют до 20 мл воды, по 1 г безводного карбоната натрия и нейтрализуют растворы по лакмусу или метиловому оранжевому 6 н. раствором HCl, добавляя 3 мл ее избытка. Далее поступают, как указано при анализе проб.

Ход анализа проб, содержащих хром

Разложение пробы проводится сплавлением с Na₂CO₃, как указано в случае отсутствия хрома. В стакан емкостью 100 мл отбирают 10—25 мл раствора, нейтрализуют по лакмусу или метиловому оранжевому 6 н. раствором HCl и прибавляют 3 мл избытка. Приливают 0,5 мл 1%-ного раствора H₂O₂ для восстановления хромата, после чего по каплям 4%-ный раствор KMnO₄ до розового окрашивания для удаления избытка перекиси водорода. Раствор оставляют на 1—2 мин, затем добавляют по каплям при перемешивании 1%-ный раствор NaNO₂ до полного обесцвечивания раствора и 1—2 капли избытка. Раствор должен быть совершенно прозрачным. Приливают 2 мл H₃PO₄ (1 : 2), перемешивают и вводят 1 мл 10%-ного раствора вольфрамата натрия. Раствор переносят в мерные колбы емкостью 50 мл, доводят до метки водой, перемешивают и через 20—30 мин фотометрируют в указанных выше условиях.

Пользуются калибровочным графиком, построенным так же, как указано в методе определения ванадия в отсутствии хрома.

Для экстракционного отделения ванадия в виде оксината хлороформом павеску 0,5 г сплавляют в железном или никелевом тигле с 8-кратным количеством смеси Na₂CO₃ : Na₂O₂ = 1 : 1. Плав выщелачивают водой, добавляя 1—2 капли спирта, и кипятят. Охажденный раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки водой, перемешивают и оставляют на ночь.

На другой день аликвотную часть раствора 20—25 мл нейтрализуют в стакане 4 н. раствором H₂SO₄ по метиловому оранжевому до

* Растворяют 1,785 г чистой V₂O₅, предварительно прокаленной при 500°, в растворе NaOH, взятом в небольшом избытке. Затем добавляют избыток H₂SO₄ (1 : 1) до слабого пожелтения раствора и доводят объем до 1 л. Полученный раствор содержит 0,001 г ванадия в 1 мл. Разбавлением этого раствора получают раствор с содержанием 10 мкг/мл. Поскольку в стандартном растворе может присутствовать некоторое количество V (IV), при построении калибровочного графика необходимо окислять часть стандартного раствора перманганатом калия.

розовой окраски, затем по универсальной индикаторной бумаге добавлением нескольких капель той же кислоты доводят значение рН до 3,5—4. Энергичным взвалтыванием удаляют избыток двуокиси углерода и переносят раствор в небольшую делительную воронку. Добавляют 0,5 мл 2,5%-ного раствора оксина в разбавленной CH_3COOH (1 : 8), перемешивают и оставляют на 1—2 мин (выстанивание необходимо, так как в кислом растворе ванадий образует поликислоты, реагирующие с оксином во времени). Спустя 1—2 мин приливают 3 мл хлороформа и экстрагируют ванадий в течение 1 мин. Хлороформовый экстракт сливают в платиновый тигель. К водному слою добавляют еще несколько капель оксина и 2 мл хлороформа. Экстракцию повторяют до тех пор, пока хлороформовый слой не будет оставаться слабо-желтым (окраска оксина). Обычно достаточно двух-трех экстракций.

Хлороформовые слои объединяют. К объединенному экстракту добавляют 0,5 мл HNO_3 уд. веса 1,4, и содержимое тигля выпаривают на водяной бане досуха. Стенки тигля обмывают несколькими каплями HNO_3 и повторяют выпаривание. К остатку в тигле добавляют 0,1 г безводного карбоната натрия и сплавляют в течение 2—3 мин. Плав растворяют в горячей воде, раствор переносят в стакан емкостью 50 мл, нейтрализуют по лакмусу 6 н. раствором HCl и прибавляют избыток кислоты 3 мл. Далее добавляют все реактивы, необходимые для образования фосфоровольфрамованадиевого комплекса, и фотометрируют раствор, как было указано.

При содержании ванадия в количестве 10 мкг и ниже применяют способ извлечения окрашенного фосфоровольфрамованадиевого комплекса в слой органического растворителя. Фотометрирование производят визуально методом стандартной шкалы.

Из раствора, подготовленного к фотометрированию, отбирают 25 мл в колориметрическую пробирку диаметром 10 мм с притертой пробкой и добавляют 4 мл бутилового (или 3 мл изобутилового) спирта, насыщенного водой*. Растворы энергично встряхивают в течение 1—2 мин. После расслоения окраску органического слоя сравнивают со шкалой стандартных серий.

Для построения шкалы стандартных серий в ряд стаканов емкостью 50—100 мл отбирают стандартный раствор ванадия в количестве 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 мкг V_2O_5 , разбавляют водой до 20 мл, добавляют безводный карбонат натрия в количестве, соответствующем содержанию во взятой аликвотной части. Нейтрализуют растворы по лакмусовой бумаге 6 н. раствором HCl , добавляя 1,5 мл избытка, приливают по 0,5 мл 1%-ного раствора H_2O_2 , по каплям 4%-ный раствор KMnO_4 до розовой окраски, осторожно по каплям 1%-ный раствор NaNO_2 до обесцвечивания и одну каплю избытка. Вводят по 1 мл H_3PO_4 , по 0,5 мл 10%-ного раствора Na_2WO_4 , доводят до объема 25 мл и хорошо перемешивают. Спустя 20—30 мин растворы переносят в трубки для колориметрирования, добавляют по 4 мл бутилового (или 3 мл изобутилового) спирта, насыщенного водой, и экстрагируют.

НИОБИЙ И ТАНТАЛ

В природе ниобий и tantal встречаются совместно в виде соединений ортониобиевой (ортотанталовой), мета- и пирониоботанталовых кислот. Кроме того, встречаются сложные комплексные соедин-

* Взвалтывают 300 мл бутилового спирта с 1 л воды, дают расслоиться.

нения, в состав которых входят анионы SiO_4^{4-} , TiO_4^{4-} и катионы кальция, редкоземельных элементов, железа, марганца и урана. Наиболее распространенными природными соединениями являются метаниобаты и метатанталаты марганца и железа. В этих минералах тантал и ниобий замещают друг друга в разных соотношениях, образуя ряд изоморфных соединений переменного состава. Среди них различают танталиты, в которых преобладает тантал, и колумбиты, в которых преобладает ниобий. Большое практическое значение имеют минералы сложного состава, такие, как лопарит, пирохлор, ильменорутил и др. Наряду с основными элементами в их состав входят редкоземельные элементы, титан, щелочные, щелочноземельные металлы и др.

В силикатных горных породах количество $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ может достигать 1–2%, причем обычно содержание Nb_2O_5 превышает содержание Ta_2O_5 . Однако аналитику чаще приходится определять содержания этих элементов от 0,001 до 0,1%.

Для разложения пород, содержащих минералы ниobia и тантала, применяют фтористоводородную кислоту и ее смеси с другими кислотами (H_2SO_4 , реже HNO_3 , HCl , $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$), сульфат аммония с серной кислотой, гидрофториды, пиросульфаты и карбонаты щелочных металлов, едкие щелочи с металлическим цинком, перекись натрия [5; 28; 103].

Породы с высоким содержанием кремнезема разлагаются нагреванием с фтористоводородной и серной кислотами. В начальный период нагревания ниобий и тантал переходят в раствор в виде комплексных фторидов $[\text{Me}_x \text{F}_y]^{2-}$, или, в зависимости от количества избыточной HF , оксифторидов переменного состава от $[\text{MeOF}_5]^{2-}$ до $[\text{MeOF}_5]^{4-}$. Последующее выпаривание до паров серной кислоты приводит к разрушению комплексных фторидов и полному удалению фтор-ионов. При разбавлении нелетучего остатка водой образуется гелеобразный осадок «земельных кислот» — гидроокисей ниobia и тантала состава $[\text{Me}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$. Ниобий и тантал можно удержать в растворе с помощью органических кислот, с которыми элементы образуют устойчивые комплексные соединения; для этого в аналитической практике применяют винную и щавелевую кислоты и их аммонийные соли.

Сплавлением с гидрофторидом калия разлагают руды и породы с высоким содержанием титана. Возможно, этот способ разложения предпочтителен для проб, в которых ниобий и тантал представлены главным образом колумбитом и танталитом.

Сплавление с пиросульфатами щелочных металлов и нагревание со смесью сульфата аммония и серной кислотой применяются в основном для переведения в раствор труднорастворимых окислов ниobia, тантала, титана, тория, церия. При анализе силикатных пород эти способы используются обычно после удаления преобладающих количеств кремнезема.

Разложение сплавлением с едким натром применяется для силикатных пород. После выщелачивания плава водой основная часть «земельных кислот» остается в нерастворимом остатке в воде ниобата

и танталата натрия. При сплавлении с едким кали и карбонатом калия образуются растворимые в воде ниобат и танталат калия [5]. Породы, содержащие кассiterит, сплавляют с едким натром, постепенно внося 0,1—0,2 г цинка в виде мелко нарезанной стружки. Можно также проводить сплавление с перекисью натрия, при этом после вскрытия пробы необходимо полное разрушение перекиси водорода.

Для определения тантала и ниobia в породах применяют фотометрические методы. Тантал определяют экстракционно-фотометрическим методом с кристаллическим фиолетовым, ниобий — колориметрическим в виде роданидного комплекса или фотометрическим с сульфохлорфенолом.

Экстракционно-фотометрический метод определения тантала и колориметрический метод определения ниobia

Тартратный комплекс тантала в сернокислом растворе при добавлении соли фтористоводородной кислоты переходит в более устойчивый фторидный комплекс — фторотанталат $H_2[TaF_7]$. Последний с катионом кристаллического фиолетового образует сине-фиолетовое соединение, экстрагирующееся бензолом. Окраска фторотанталата кристаллического фиолетового нестойка, поэтому сразу после экстрагирования и разделения фаз к бензольному экстракту прибавляют ацетон. При этом соединение красителя с фторотанталатом разрушается, и освобождается эквивалентное количество кристаллического фиолетового. Содержание тантала определяют по оптической плотности окрашенной смеси бензол-ацетон, максимум поглощения которой находится при $\lambda = 595$ нм. Раствор кристаллического фиолетового устойчив неограниченное время. В кислых растворах кристаллический фиолетовый постепенно разрушается, поэтому его следует приливать непосредственно перед экстрагированием (после прибавления других реагентов) и в процессе экстракции строго соблюдать определенный режим времени.

Степень полноты экстракции существенно зависит от кислотности водной фазы, поэтому при переводе окислов в раствор для фотометрирования следует строго соблюдать постоянную кислотность [25]. Интенсивность окраски бензольного экстракта зависит от концентрации кристаллического фиолетового в водной фазе, следовательно количество последнего в растворе должно быть постоянным.

Поскольку виннокислые растворы тантала нестойки, то при высокой концентрации тантала рекомендуется производить перевод окислов в раствор в день фотометрирования или добавлять при сплавлении двуокись циркония, что повышает стойкость раствора и облегчает переход пятиокиси тантала в раствор [23; 24].

Определению тантала мешают $Hg(II)$ и ионы NO_3^- и I^- , образующие окрашенные экстракты. Бор дает аналогичную реакцию, но он удаляется при разложении породы фтористоводородной и сер-

ной кислотами. Кальций и редкоземельные элементы влияют на результаты анализа, так как снижают концентрацию фтор-ионов в растворе, образуя прочные фториды. Не мешает Nb_2O_5 в 15—20-кратных количествах. Концентрация Ta_2O_5 в анализируемом тартратно-сернокислом растворе не должна превышать 25—30 мкг/мл. Метод позволяет определять содержания от 0,001 до 2% Ta_2O_5 .

Тартратный комплекс ниобия в солянокислом растворе реагирует с роданистоводородной кислотой, образуя комплексное соединение желтого цвета — $\text{H}[\text{NbO}(\text{SCN})_4]$. Ниобийоксидированый экстрагируется органическими растворителями — спиртами, кетонами, эфирами [2]. Двукратной экстракцией этиловым эфиром более 98% ниobia извлекается в органическую фазу.

Методом стандартных серий возможно визуальное определение от 1 до 20 мкг Nb_2O_5 в 5 мл этилового эфира.

В условиях определения ниобия большое число металлов образуют окрашенные соединения с роданидом (Ti , Mo , W , U , V , Fe , Cr , Co , Au , Pt). Тантал дает бесцветный комплекс $\text{H}_2[\text{TaO}(\text{SCN})_5]$. Экстракцией эфиром отделяются производные Fe (II), Cu , Cr и U (IV). В эфирный слой вместе с ниобием переходят роданиды молибдена, вольфрама, титана, кобальта, ванадия и платины. Соединения золота, селена и теллура в ходе анализа восстанавливаются до элементарного состояния и, осаждаясь на стеклах сосуда, искашают окраску раствора ниобийоксидированного. Образование роданидного комплекса ниобия препятствуют анионы F^- , Br^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} и $(\text{COO})^{2-}$; хлорная и азотная кислоты его разрушают.

Для отделения от мешающих элементов ниобий и тантал осаждают танином из солянокислого раствора в присутствии коллекторов (желатин и бумажная масса). Молибден, вольфрам и ванадий предварительно отделяют в виде растворимых солей избытком едкого натра в присутствии коллектора железа (III). Метод позволяет определять от 0,001 до 2% Nb_2O_5 .

Разложение смесью кислот. Разложение смесью фтористоводородной и серной кислот применяют при анализе силикатных пород с низким содержанием ниобия и тантала. Навеску 1—3 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 1), 10 мл HNO_3 уд. веса 1,40 и 20 мл 40%-ной HF . Нагревают, периодически перемешивая, до обильного выделения паров серной кислоты. Охлаждают, смывают стенки чашки водой и упаривают досуха. Остаток нагревают с 10—20 мл HCl (1 : 1) и переносят содержимое чашки струей воды в стакан емкостью 500 мл, протирая стенки чашки фильтровальной бумагой или палочкой с резиновым наконечником. Кипятят до полного растворения солей. Если наблюдается нерастворимый остаток, его отфильтровывают и сплавляют с минимальным количеством пиросульфата калия или едкой щелочи в никелевом или корундовом тигле. Плав растворяют в 5—10 мл HCl (1 : 1) и присоединяют к основному раствору.

При содержании в пробе свыше 1% TiO_2 добавляют HCl уд. веса 1,19, чтобы при разбавлении водой до 200 мл концентрация кислоты

с учетом введенной ранее составляла 18% по объему. При небольшом содержании титана концентрация HCl должна быть не более 10% по объему.

Разложение сплавлением с едким натром. Отделение V, Mo, W. Навеску тонкоизмельченной породы 0,1—1,0 г сплавляют с едким натром в никелевом или корундовом тигле. Если навеска не превышает 0,5 г, берут 3 г щелочи, для навески 1 г—6 г щелочи. Плав выщелачивают в стакан емкостью 500 мл небольшим количеством воды. После разложения плава водой тщательно отмывают его со стенок тигля разбавленной соляной кислотой, протирая стенки тигля палочкой с резиновым наконечником.

При содержании TiO_2 более 1% растворение разложенной массы проводят соляной кислотой, разбавленной не менее 1 : 5. Если пробы содержат ванадий, молибден, вольфрам, то tantal и ниобий вместе с другими компонентами отделяют осаждением едким натром из объема 100—200 мл, добавляя предварительно при малом содержании железа и титана 1—2 мл 5%-ного раствора хлорида железа. Раствор нейтрализуют едким натром до появления мути, прибавляют 20%-ный раствор NaOH с таким расчетом, чтобы избыток его не превышал 5%, и нагревают до кипения. После отстаивания отфильтровывают осадок, промывая 0,5%-ным раствором NaOH или NaCl и переносят вместе с фильтром обратно в стакан, в котором производилось осаждение. Добавляют HCl уд. веса 1,19, и разбавляют, как указано ранее. При большом содержании вольфрама осаждение щелочью повторяют.

Осаждение танином. К солянокислому раствору прибавляют медленно небольшими порциями 100 мл свежеприготовленного 2%-ного раствора танина* и бумажную массу. Стакан покрывают часовым стеклом и кипятят в течение 20 мин. В случае высокого содержания TiO_2 (> 1%), к горячему раствору прибавляют 100 мл HCl (1 : 1), охлаждают. Прибавляют 40—50 мл свежеприготовленного 2%-ного раствора желатина и оставляют на ночь.

Осадок отфильтровывают и промывают 5%-ной HCl. Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель и озоляют. К окислам добавляют 1—2 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 2—3 мл 40%-ной HF и нагревают до растворения. Затем выпаривают до влажных солей. Для полного удаления фтор-ионов следует добавлять такое количество серной кислоты, чтобы дымление продолжалось не менее 15—20 мин. К остатку, в котором не должно оставаться больше 2—3 капель серной кислоты **, прибавляют 20—35 мл HCl (1 : 1) в зависимости от со-

* При работе с некоторыми сортами отечественного танина отделение титана достигается только при концентрации танина, не превышающей 0,2—0,3%. Поэтому следует проверять новые препараты танина на синтетических смесях или стандартном образце титанистой руды и брать минимальную концентрацию, при которой ниобий и tantal осаждаются полностью при наиболее полном отделении титана.

** Если остаток был пересущен, снова добавляют смесь кислот и повторяют выпаривание до влажных солей.

держания TiO_2 и нагревают в течение 10—20 мин до растворения солей. Содержимое тигля переносят в стакан емкостью 300 мл, тигель смывают 15—20 мл воды и протирают фильтровальной бумагой. Прибавляют 50 мл 2%-ного раствора танина, разбавляют водой до 100 мл и кипятят ~10 мин, закрыв часовым стеклом. В случае высокого содержания TiO_2 к горячему раствору прибавляют 50 мл HCl (1 : 1) и оставляют на ночь. На другой день раствор фильтруют, промывают осадок 5%-ной HCl, фильтр с осадком переносят в кварцевый тигель и озолят.

Получение раствора тартратных комплексов tantalа и ниobia. К окислам в кварцевом тигле добавляют несколько капель H_2SO_4 уд. веса 1,84, 2 г $K_2S_2O_7$, 0,05 г ZrO_2 и сплавляют сначала на плитке, затем в муфеле. Постепенно повышают температуру до 700—800° и продолжают сплавление 30—40 мин, наблюдая за тем, чтобы масса плавилась равномерно, не вскипала. Плав охлаждают, смачивают 5—7 каплями H_2SO_4 уд. веса 1,84 и нагревают на плитке до прекращения выделения паров. Еще раз помещают в муфель. Когда плав станет прозрачным, тигель вынимают; при медленном вращении его на стенках должна образовываться корочка. На этом сплавление заканчивают. После охлаждения добавляют 15 мл 15%-ного раствора винной кислоты и нагревают на плитке в течение 15 мин для растворения плава. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют водой до метки и из аликовтных частей определяют tantal и ниобий.

Для перевода окислов в раствор сплавление с пиросульфатом может быть заменено разложением окислов фтористоводородной и серной кислотами с последующим добавлением сульфата натрия. Для этого окислы, полученные после однократного осаждения танином, смачивают водой, прибавляют около 1 мл H_2SO_4 уд. веса 1,84, 2—3 мл HF и нагревают до растворения осадка. При значительном содержании кремнезема количество фтористоводородной кислоты увеличивают. После растворения окислов нагревают раствор до выделения паров серной кислоты (до влажных солей) прибавляют 0,5 г безводного Na_2SO_4 и нагревают на горячей плитке до прекращения выделения паров H_2SO_4 , т. е. до перехода сульфата натрия в пиросульфат и удаления избытка серной кислоты (пиросульфат начинает разлагаться при температуре около 500°, т. е. более высокой, чем нагрев плитки). Состав сульфатного остатка контролируют путем грубого взвешивания тигля до прибавления реагентов и после удаления избытка серной кислоты. Разность обычно составляет около 0,8 г; колебания $\pm 0,05$ г не имеют значения (0,5 г Na_2SO_4 соответствуют 0,78 г $Na_2S_2O_7$).

Содержимое тигля переносят 25 мл 15%-ной винной кислоты в стакан емкостью 50 мл, нагревают при температуре, близкой к кипению, около 15 мин при непрерывном перемешивании. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют после охлаждения водой, из аликовтных частей определяют tantal и ниобий. При значительном содержании tantalа растворение в винной

кислоте (по обоим вариантам сплавления) проводят в день фотометрирования или стабилизируют раствор тантала добавкой окиси циркония. При содержании Nb и Ta больше 1% и навеске менее 0,1 г определение производят без предварительного отделения мешающих элементов.

Определение тантала. Аликвотную часть тартратного раствора 2—10 мл (в зависимости от содержания тантала) переносят в пробирку с притертой пробкой емкостью 50 мл и доводят до объема 10 мл раствором для разбавления*. Прибавляют 10 мл бензола, чистого, «для криоскопии», 2 мл 20%-ного раствора KF (при сплавлении с Na_2SO_4 применяют 4%-ный раствор NaF: в присутствии солей калия разделение слоев при экстрагировании затруднено), 1 мл 0,25%-ного водного раствора кристаллического фиолетового и незамедлительно экстрагируют в течение 30 сек. Пробку вынимают и дают стечь с нее жидкости по стенкам пробирки. Снова закрывают пробирку и оставляют на 2 мин. Отбирают пипеткой с грушей 7 мл экстракта в цилиндр емкостью 10 мл и сразу же приливают 3 мл ацетона. Смесь выливают в сухую пробирку и закрывают стеклянной пробкой или ватным тампоном. Окраска устойчива в течение нескольких часов. Измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с оранжевым светофильтром относительно бензола. Содержание тантала рассчитывают по калибровочному графику, вводя поправку на холостой опыт, проведенный через весь ход анализа.

При проведении экстракции бензол может быть добавлен во все пробы одновременно, остальные реагенты приливают только в очередную пробу, непосредственно перед экстракцией. Соблюдают указанный интервал времени от момента экстракции до смешения с ацетоном. Пробирки после экстракции моют водой, затем ополаскивают ацетоном и сушат. Пипетку для переноса экстракта споласкивают ацетоном.

При содержании тантала менее 0,001% аликвотную часть увеличивают до 20 мл; такие же объемы берут для построения калибровочного графика.

Определение ниобия. Аликвотную часть тартратного раствора 1—4 мл переносят в колориметрическую пробирку с притертой пробкой емкостью 50 мл и доводят до объема 4 мл 3%-ного раствором винной кислоты. Прибавляют 3 мл 20%-ного раствора роданида калия (аммония), 3 мл 15%-ного раствора SnCl_2 в HCl (1 : 2) и 6 мл HCl (1 : 1). После добавления каждого реактива содержимое пробирки перемешивают встряхиванием. Затем добавляют 5 мл этилового эфира и экстрагируют комплекс ниобия в течение 30 сек. Дают разделиться фазам и окраску эфирного слоя визуально сравнивают

* Растворяют 40 г винной кислоты и 40 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в воде, прибавляют 20 мл 5%-ной (по объему) H_2SO_4 и разбавляют водой до 1 л. При работе с Na_2SO_4 раствор для разбавления готовят растворением 75 г винной кислоты и 10 г безводного Na_2SO_4 в 0,5 л воды, добавлением 4 мл H_2SO_4 уд. веса 1,84 и разбавлением водой до 1 л.

с окраской шкалы стандартных растворов при дневном свете или при освещении ртутно-кварцевой лампой, экранированной молочным стеклом *.

Приготовление стандартного раствора тантала. В кварцевом тигле сплавляют 5—6 г $K_2S_2O_7$, 0,025 г Ta_2O_5 и 0,050 г ZrO_2 . Условия сплавления описаны выше. Тигель с остывшим плавом помещают в стакан, содержащий 150 мл нагреветого до кипения 4%-ного раствора оксалата аммония, и непрерывно перемешивают стеклянной палочкой в течение 30—40 мин при 80—90°. Охлаждают раствор и переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, обмывая стакан и тигель 50 мл 4%-ного раствора оксалата аммония. Раствор разбавляют водой до метки. 1 мл такого раствора содержит 100 мкг Ta_2O_5 . Раствор устойчив не менее полугода.

Для приготовления стандартного раствора тантала, применяемого при работе способом сплавления окислов с сульфатом натрия, смешивают 0,0250 г Ta_2O_5 и 0,05 г ZrO_2 с 2—3 г NH_4F в платиновом тигле, прибавляют несколько капель фтористоводородной кислоты и нагревают, помещая на горячую закрытую плитку. После удаления почти всего фторида аммония в тигель вливают несколько капель фтористоводородной кислоты и наблюдают полноту растворения тантала. Если на дне тигля видны неразложившиеся частицы, операцию повторяют с меньшим количеством фторида аммония. Обычно после однократной обработки остается лишь легкая муть, на которую можно не обращать внимания. В тигель приливают 1—2 мл H_2SO_4 уд. веса 1,84 и нагревают до выделения паров. Затем прибавляют 2 г безводного Na_2SO_4 и нагревают на горячей плитке до прекращения выделения паров серной кислоты. Полноту удаления избытка серной кислоты можно контролировать грубым взвешиванием тигля, учитывая, что 2 г Na_2SO_4 переходят в 3 г $Na_2S_2O_7$. Отклонения $\pm 0,1$ г не существенны.

Сернокислую массу переносят в стакан с 200 мл горячего 4%-ного раствора оксалата аммония и при непрерывном перемешивании нагревают в течение 30 мин. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют до метки водой. Раствор содержит 100 мкг Ta_2O_5 в 1 мл и устойчив не менее полугода.

Приготовление стандартного раствора ниобия. Сплавляют 0,0125 г Nb_2O_5 с 3 г $K_2S_2O_7$ и далее поступают так же, как при приготовлении раствора тантала в первом варианте. После охлаждения плав вместе с тиглем помещают в стакан, содержащий 70 мл нагреветого до кипения 15%-ного раствора винной кислоты, и перемешивают стеклянной палочкой непрерывно в течение 30—40 мин при температуре 80—90°. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 250 мл, обмывая стакан и тигель водой, и разбавляют объем раствора водой до метки. В 1 мл полученного раствора содержится 50 мкг Nb_2O_5 .

Построение калибровочного графика на Ta_2O_5 производится следующим образом. В мерную колбу емкостью 100 мл отбирают аликовенную часть стандартного раствора тантала 5 мл (500 мкг Ta_2O_5) и разбавляют до метки раствором для разбавления (для сплавления с пиросульфатом калия). В ряд колориметрических пробирок помещают аликовые части этого раствора, соответствующие 0, 5, 10, 20, 25, 30 мкг Ta_2O_5 , доливают до 10 мл раствором для разбавления и далее поступают, как указано для пробы. Показание

* Определение может быть произведено и фотоколориметрически. При работе с фотоколориметром ФЭК-Н-57 применяют кювету шириной 1 см и светофильтр № 2 ($\lambda_{\text{макс}} 413$ нм). Вследствие неудобств, связанных с летучестью этилового эфира, инструментальный метод можно рекомендовать для анализа небольшого числа проб.

оптической плотности холостой пробы вычитают из показаний оптической плотности анализируемых проб.

Для приготовления шкалы стандартных растворов для Nb_2O_5 в колориметрические пробирки отбирают 0; 0,03; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 и 0,40 мл стандартного раствора ниобия (соответствующие от 1,5 до 20 мкг Nb_2O_5), доливают до 4 мл 3%-ным раствором винной кислоты и прибавляют реактивы в тех же количествах и последовательности, как указано в ходе анализа.

Фотометрический метод определения ниобия

В солянокислом растворе (1,5—3,0 н. раствор HCl) тартратный комплекс ниобия образует с сульфохлорфенолом С соединение синего цвета. Максимум поглощения комплекса находится при λ 650 нм. Коэффициент молярного погашения равен 30 000. Растворы реагента сульфохлорфенола С имеют красно-фиолетовый цвет с максимумом светопоглощения при λ 560 нм. Окраска комплекса развивается при комнатной температуре в течение 1 ч и устойчива по крайней мере 4 ч. Колебания температуры в пределах 16—32° не влияют на оптическую плотность окрашенных растворов. Закон Бера соблюдается для концентраций 1—25 мкг Nb_2O_5 в объеме 25 мл. Чувствительность определения составляет 1 мкг Nb_2O_5 в 25 мл при измерении в кювете шириной 3 см [4; 75; 76; 92; 95].

Тантал не дает контрастной цветной реакции с сульфохлорфенолом С, но присутствие его преобладающих количеств занижает результаты определения ниобия. В описываемых ниже условиях фотометрирования возможно определение 5 мкг Nb_2O_5 до соотношения $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 1 : 150$ и 20 мкг Nb_2O_5 до соотношения $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 1 : 5$. В природных материалах это соотношение обычно не превышает 1 : 3.

Большие количества титана завышают результаты определения ниобия. В описанных ниже условиях при содержании 5 мкг Nb_2O_5 допустимо присутствие не более 250 мкг TiO_2 . Цирконий образует комплекс с сульфохлорфенолом С, но его влияние устраняется введением в качестве маскирующего комплексообразователя трилона Б. При содержании 5 мкг Nb_2O_5 допустимо присутствие до 500 мкг ZrO_2 . Железо (III) мешает, если содержится в количествах более 600-кратных, т. е. возможно определение 5 мкг Nb_2O_5 в присутствии 3 мг Fe_2O_3 .

Обычный прием маскирования Fe (III) восстановлением аскорбиновой кислотой до двухвалентного дает хорошие результаты, но избыток аскорбиновой кислоты значительно снижает оптическую плотность комплекса ниобия, что создает определенные трудности как при анализе проб неизвестного состава, так и при построении калибровочного графика. Для содержаний 0,001—0,05% Nb_2O_5 предусматривается отделение ниобия и тантала однократным осаждением танином. Остающиеся после этой операции незначительные количества сопутствующих элементов (Ti, Zr, Fe) не мешают

определению ниобия с сульфохлорфенолом С. Метод позволяет определять от 0,001 до 5% Nb_2O_5 . Разложение смесью фтористоводородной и серной кислот и сплавление с едким натром производят, как было указано ранее. Величину навески подбирают с таким расчетом, чтобы в ней содержалось не менее 10—20 мкг Nb_2O_5 . Ниобий отделяют от мешающих элементов однократным осаждением танином.

Промытый таниновый осадок озолят в платиновом тигле и, если пробу разлагали смесью фтористоводородной и серной кислот, то пятиокиси ниобия и тантала сплавляют с пиросульфатом калия в условиях приготовления стандартного раствора (см. ниже). Если «земельные кислоты» выделялись после разложения пробы сплавлением с едким натром, то окислы в платиновом тигле смачивают 2 мл H_2SO_4 (1 : 1), добавляют несколько миллилитров HF и выпаривают до 2—3 капель. Прибавляют ~ 1 мл H_2SO_4 уд. веса 1,84 и 0,5 г Na_2SO_4 . Сплавляют на плите до прекращения выделения паров серной кислоты. Охлаждают, добавляют 10—15 мл 15%-ного раствора винной кислоты и нагревают 20 мин до растворения плава. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают.

В мерные колбы емкостью 25 мл отбирают 1—5 мл раствора тартратных комплексов «земельных кислот», содержащих не менее 2—5 мкг Nb_2O_5 . Доводят объем до 5 мл 7,5%-ным раствором винной кислоты. Прибавляют 6 мл HCl (1 : 1) и 3 мл составного реагента*. После добавления каждого реагента растворы перемешивают. Затем приливают 2 мл 0,05%-ного водного раствора сульфохлорфенола С, разбавляют водой до метки и перемешивают. Через час измеряют оптическую плотность окрашенного раствора на фотоколориметре с красным светофильтром относительно нулевого раствора. Содержание Nb_2O_5 находят по калибровочному графику с учетом поправки на холостой опыт.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы емкостью 25 мл отбирают 0; 0,5; 1,0; 2,0 и 2,5 мл стандартного раствора Б**, содержащего Nb_2O_5 10 мкг/мл. Доводят объем до 5 мл введением 7,5%-ного раствора винной кислоты, затем прибавляют остальные реагенты и воду, как указано в ходе анализа. Через 1 ч фотометрируют на фотоколориметре с красным светофильтром в кюветах шириной 3 см относительно нулевого раствора.

* Перед фотометрированием смешивают 50 мл 10%-ного раствора соляно-кислого гидроксиамина и 50 мл 5%-ного раствора трилона Б.

** Раствор А. Навеску 0,0125 г Nb_2O_5 сплавляют в кварцевом тигле с 3 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (см. стр. 121). Плав растворяют в 70 мл 15%-ной винной кислоты, переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют водой до метки. В 1 мл раствора содержится 50 мкг Nb_2O_5 . Раствор Б. Переносят 20 мл раствора А в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до отметки 7,5%-ным раствором винной кислоты. 1 мл раствора содержит 10 мкг Nb_2O_5 .

ХРОМ

Хром принадлежит к элементам, широко распространенным в природе. Основными минералами хромовых руд являются хромшипелиды; среди них различают хромит, магнохромит, алюмохромит и хромпикотит $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$. Из хромсодержащих силикатов наиболее богаты хромом уваровит — хромгранат и волконскоит [5]. Залежи хромовых руд всегда приурочены к основным породам — оливинам, змеевикам.

Малые содержания хрома, которые обычно встречаются в силикатных породах, определяют фотометрическими методами. Содержания Cr_2O_3 0,05—3,0% определяют хроматным методом, а содержания 0,001—0,2% дифенилкарбазидным методом.

Хроматный метод

Метод основан на окислительном сплавлении навески и измерении интенсивности желтой окраски хромат-иона в карбонатных или щелочных растворах. Растворы, содержащие хромат-ионы, поглощают свет при длинах волн менее 480 нм, достигая максимума поглощения при 366 нм. Молярные коэффициенты погашения составляют соответственно 320 для 436 нм и 4610 для 366 нм. Растворы, содержащие хромат-ионы, подчиняются закону Бера при концентрациях Cr_2O_3 до 4 мг в 50 мл. Чувствительность метода 0,2 мг Cr_2O_3 в 50 мл раствора [81].

Определению хрома мешают вещества, образующие окрашенные в желтый цвет растворы. Так, 10 мг урана эквивалентны приблизительно 0,1—0,2 мг Cr_2O_3 , но такие количества урана редко встречаются в горных породах. Церий, также придающий раствору желтый цвет, при сплавлении навески и выщелачивании плава 1%-ным раствором карбоната натрия остается в карбонатном осадке, если его отфильтровать холодным. Медь, переходящая в раствор после щелочного сплавления, придает ему светло-синюю окраску; отделяют медь в виде гидроокиси, добавляя формалин или гидроксиламин и нагревая водную вытяжку плава. Марганец, придающий раствору зеленую окраску, восстанавливают добавлением 1—2 мл спирта при нагревании раствора. Иногда Fe (III) переходит в щелочной раствор в коллоидном состоянии, придавая ему желтоватую окраску. При нагревании раствора железо коагулирует, и осадку дают отстояться. Следует поддерживать одинаковую щелочность (pH 13—14) для растворов шкалы и проб, а также концентрацию нейтральных солей.

Разложение силикатных пород производят сплавлением с карбонатом натрия и добавкой нитрата калия. Можно также предварительно разложить силикат смесью фтористоводородной и серной кислот, а затем сплавить остаток с карбонатом натрия и нитратом калия. Если присутствие хрома в пробе обусловлено наличием при-

меси хромита, и при сплавлении полного разложения достичь не удается, можно провести разложение хромита под давлением.

Навеску 0,5 г обжигают при темно-красном калении в случае присутствия органических веществ и сплавляют в платиновом тигле с 5—6-кратным количеством карбоната натрия с добавкой нитрата калия (10 ч. Na_2CO_3 и 1 ч. KNO_3). Можно производить также сплавление в железных* или корундовых тиглях с едким натром и нитратом калия или перекисью натрия. Плав выщелачивают в стакане емкостью 150—200 мл горячей воды. Если раствор окрашен мanganатом, добавляют несколько капель спирта и нагревают до кипения. Зеленая окраска должна исчезнуть, в противном случае вновь добавляют спирт и продолжают кипячение. Фильтруют раствор через фильтр, предварительно промытый горячим концентрированным раствором карбоната натрия, осадок промывают горячим 1%-ным раствором Na_2CO_3 , фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 50—100 мл, доводя до метки водой.

Если имеется предположение, что в пробе присутствует хромит, который полностью не разложился, нерастворимый остаток после водной вытяжки смывают водой в стакан и добавляют HCl (1 : 1) до его растворения. В случае наличия черного остатка хромита его отфильтровывают, перенося количественно на фильтр. Фильтр помещают в тигель и сжигают в муфеле. Остаток переносят в сосуд из фторопласта для разложения под давлением, добавляют 10 мл кислотной смеси, состоящей из 5 мл HF и 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и разлагают в герметически закрытом сосуде при температуре 230—240° в течение 4 ч**. Раствор, полученный в результате разложения хромита, переносят в небольшую платиновую чашку или тигель и выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют карбонат натрия и немного нитрата калия и производят сплавление. Плав выщелачивают водой и водную вытяжку присоединяют к первому раствору или помещают в мерную колбу и фотометрируют отдельно.

Фотометрирование растворов ведут с синим или фиолетовым светофильтром относительно раствора холостого опыта. Если окраски фотометрируемых растворов слишком интенсивны, их разбавляют 3%-ным раствором Na_2CO_3 . В случае бесцветных или весьма слабо окрашенных растворов хром должен быть определен по реакции с дифенилкарбазидом.

Содержание Cr_2O_3 определяют по калибровочному графику.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы емкостью 50—100 мл отбирают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 мл стандартного

* Необходимо проверять тигли на отсутствие в них хрома. Для этого в тиглях сплавляют карбонат натрия и нитрат калия и извлекают плав водой. В водной вытяжке определяют хром. При наличии хрома тиглями пользоваться нельзя.

** В случае отсутствия сосудов из фторопласта-4 остаток хромита можно перевести в раствор сплавлением с $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$. Иногда для полного разложения приходится производить несколько сплавлений.

раствора, содержащего 1 мг Cr_2O_3 в 1 мл *, приливают 6%-ный раствор карбоната натрия до метки и перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре с синим светофильтром.

Дифенилкарбазидный метод

Метод основан на реакции окисления дифенилкарбазида хромат-ионами в кислой среде. В результате реакции бесцветный раствор приобретает красно-фиолетовую окраску, интенсивность которой пропорциональна концентрации хрома. В растворе 0,2—0,25 н. по серной кислоте окраска развивается за несколько секунд и устойчива в течение 1—2 ч. При меньшей кислотности раствора окраска развивается медленно, при большей она менее устойчива [5]. Молярный коэффициент погашения при λ 540 нм, отвечающей максимуму погашения, равен 31500. Растворы подчиняются закону Бера. Калибровочный график строят в интервале от 2 до 60 мкг Cr_2O_3 в 50 мл раствора.

Определению хрома мешает Mo (VI), образующий с дифенилкарбазидом соединение, имеющее красно-фиолетовую окраску. Так как чувствительность этой реакции во много раз ниже реакции с хроматом, практически можно вести определение хрома в присутствии 0,5—1,0 мг Mo в 50 мл раствора. Ванадат-ион и Fe (III) дают с дифенилкарбазидом желтое или желтовато-буровое окрашивание. С течением времени окраска, вызванная железом, усиливается, а ванадат-ионом — ослабевает. Железо отделяется по ходу анализа при выщелачивании щелочного плава водой.

Влияние ванадия не сказывается, если отношение содержаний ванадия и хрома не превышает 10 : 1. При таком соотношении можно получить достаточно точные результаты определения хрома, если раствору дать постоять после прибавления к нему всех реагентов в течение 10—15 мин [6; 91]. Если содержание ванадия в пробе значительно превышает содержание хрома, ванадий должен быть отделен, например, экстракцией его оксихинолината хлороформом [81]. В этом случае хром и ванадий можно определить из одной навески.

Ртуть одно- и двухвалентная при низкой кислотности раствора взаимодействует с дифенилкарбазидом, образуя соединения синего или фиолетово-синего цвета, но не мешает определению хрома, так как полностью улетучивается при прокаливании и щелочном сплавлении навески. При подкислении щелочной вытяжки свинец выпадает в виде сульфата, который после отстаивания отфильтровываются.

Для разложения пород применимы те же способы, что и при хроматном методе. Отбирают 5—25 мл (при совершенно бесцветных

* Навеску 1,9354 г перекристаллизованного и высущенного при 130—150° двухромовокислого калия, х. ч., растворяют в 1 л дистиллированной воды, свободной от восстанавливающих веществ. 1 мл раствора содержит 1 мг Cr_2O_3 .

растворах 25 мл, при слабо окрашенных соответственно меньше) карбонатного или щелочного раствора в стакан емкостью 100 мл и нейтрализуют H_2SO_4 (1 : 1) по лакмусу. В случае присутствия в анализируемом растворе алюминия нейтрализацию производят до растворения выпадающего осадка гидрата окиси алюминия. К нейтрализованному раствору добавляют 0,6—0,7 мл H_2SO_4 (1 : 1). Если после прибавления серной кислоты раствор мутнеет, его нагревают до растворения солей. При выпадении осадка кремнекислоты последний отфильтровывают и промывают малым объемом воды.

Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, приливают 1 мл 0,25%-ного раствора дифенилкарбазида*, доливают до метки водой и перемешивают. Через 2—3 мин (в присутствии ванадия через 10—15 мин) измеряют величину оптической плотности раствора на фотоколориметре с зеленым светофильтром. Раствором сравнения служит раствор, содержащий 0,6—0,7 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 1 мл 0,25%-ного раствора дифенилкарбазида в объеме 50 мл. По ходу анализа ведут холостой опыт. Содержание хрома в растворе определяют по калибровочному графику.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы емкостью 50 мл помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мл стандартного раствора Б**, содержащего 10 мг Cr_2O_3 в 1 мл. Добавляют 40 мл воды, 0,6—0,7 мл H_2SO_4 (1 : 1), 1 мл 0,25%-ного раствора дифенилкарбазида, доливают до метки водой и измеряют величину оптической плотности.

МОЛИБДЕН

По химическому составу минералы молибдена разделяются на сульфидные и окисленные. Наиболее распространенным является молибденит. Встречается с кислыми изверженными породами, главным образом с гранитами и гранитоидами, среди которых иногда наблюдается в виде редких вкраплений. Широко распространен в гидротермальных кварцевых жилах: для молибдена характерно нахождение с кварцем. Иногда молибдениту сопутствуют слюды, флюорит, вольфрамит, реже берилл, турмалин, сульфиды меди, железа, цинка [13].

Из окисленных минералов известны молибдит и ферромолибдит, являющиеся продуктами окисления молибденита. Вульфенит приурочен к зонам окисления свинцово-цинковых месторождений. Повеллит встречается в зонах окисления молибденовых месторождений, иногда в первичных рудах. Кальций в повеллите может изоморфно

* Раствор дифенилкарбазида готовят растворением 0,125 г препарата в 50 мл смеси ацетона и воды (1 : 1).

** Раствор А. Навеску 0,1935 г перекристаллизованного $K_2Cr_2O_7$, высущенного при 130—150°, растворяют в 2%-ном растворе Na_2CO_3 в мерной колбе емкостью 1 л и доливают раствором Na_2CO_3 до метки. 1 мл раствора А содержит 0,1 мг Cr_2O_3 . Раствор Б. 100 мл раствора А переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доливают до метки водой. 1 мл раствора Б содержит 0,01 мг (10 мкг) Cr_2O_3 .

замещаться свинцом, а молибдат-ион — ионом вольфрамата. Повеллит часто встречается в смеси с вульфенитом и шеелитом. Окисленные минералы молибдена растворимы в разбавленных минеральных кислотах. Растворы карбоната аммония или натрия являются для них хорошими растворителями, молибденит при этом не растворяется. Эти свойства минералов используют для их фазового анализа [5; 90]. Молибден широко распространен в рассеянном состоянии, сопутствует меди, висмуту, встречается в горючих сланцах.

Молибден в породах определяют фотометрическими методами [5; 6; 51]. Среди последних широко используются роданидный и дитиоловый.

Роданидный метод

Роданидный метод основан на образовании окрашенного в оранжево-красный цвет комплексного соединения Mo (V) с роданидом в кислом растворе в присутствии восстановителя. В качестве последнего обычно используют SnCl_2 . Имеются указания, что в присутствии вольфрама наблюдается частичное восстановление Mo (VI) до Mo (II), не вступающего в реакцию с роданидом, и результаты для молибдена могут быть занижены [69].

Ряд авторов отдают предпочтение «мягким» восстановителям, к числу которых относят тиомочевину, аскорбиновую кислоту [39; 89], винную кислоту; при этом молибден восстанавливается только до пятивалентного. Механизм восстановления в последнем случае следующий: под воздействием ультрафиолетовых лучей молекулы винной кислоты активизируются с последующим образованием свободных радикалов водорода, обладающих восстановительными свойствами. Окрашенный комплекс молибдена устойчив в водных растворах [94]. Устойчивость роданидного комплекса Mo (V) зависит от восстановителя, присутствия посторонних ионов, степени полимеризации Mo (V).

Для перевода навески в раствор обычно применяют сплавление с щелочами с добавкой перекиси натрия, особенно для проб, содержащих органические вещества, так как при разложении кислотами получаются окрашенные растворы. Пробы с высоким содержанием железа также следует разлагать сплавлением, поскольку большие его количества замедляют процесс восстановления молибдена. Если применено кислотное разложение, железо отделяют аммиаком или едким натром.

В присутствии больших количеств кремнезема и кальция при определении микроколичеств молибдена кремнезем удаляют обработкой фтористоводородной и серной кислотами с последующим кипячением с карбонатом натрия. Если присутствует вольфрам, образующий с роданидом зеленовато-желтый комплекс, влияние его устраняют прибавлением винной или лимонной кислот в щелочной раствор. Образующиеся комплексные соединения вольфрама не реагируют с роданидом. Влияния 20-кратных количеств хрома и ванадия можно избежать, извлекая роданидный комплекс молиб-

дена, восстановленного хлоридом олова (SnCl_2), органическими экстрагентами, или добавляя хром и ванадий к стандартным растворам, или определяя молибден в водных растворах с применением восстановления водородом в сернокислой среде.

Мышьяк, восстанавливаясь при действии SnCl_2 до элементарного состояния, сообщает раствору дополнительную окраску. Удаляют As (V) в виде летучего бромида, упаривая раствор с бромисто-водородной и серной кислотами. Если в породе присутствует медь, она частично переходит в щелочной раствор в виде куприта, из которого ее выделяют в осадок кипячением с формалином или гидроксилином.

Молибден восстанавливают в сернокислой среде. Интенсивность окраски зависит от кислотности раствора, концентрации роданида и продолжительности выстаивания раствора. Прибавление раствора Fe (III) дает более интенсивную и устойчивую окраску. Порядок прибавления реагентов следующий: к кислому раствору сначала прибавляют роданид, затем раствор Fe (III) и SnCl_2 .

Определение молибдена производят как в водном растворе, так и в органическом экстракте молибденового комплекса. Определение с применением экстрагента особенно ценно при малых содержаниях молибдена, так как позволяет концентрировать окрашенное соединение в небольшом объеме растворителя. Кроме того, окраска молибденового комплекса в органическом экстрагенте более устойчива.

Устойчивость окраски в водных растворах резко уменьшается с повышением температуры, а при температуре ниже 10° развитие окраски замедляется. При температуре помещения выше 20° рекомендуется растворы охлаждать (погружением в воду) во время приливания реактивов и перед колориметрированием.

В качестве экстрагентов применяют: н-бутиловый и амиловый спирты, диэтиловый эфир, амилацетат, хлороформ*.

Разложение сплавлением с едкой щелочью и перекисью натрия. Навеску 0,5—1,0 г помещают в железный тигель **, засыпают 2 г NaOH и 0,5 г Na_2O_2 . Тигель закрывают крышкой и нагревают на электрической плитке до удаления воды и начала расплавления щелочи. Затем осторожно сплавляют в пламени газовой горелки или в муфеле до образования однородного плава. Плав перемешивают вращательным движением тигля. Разложение заканчивается в течение 5—7 мин спокойного плавления. Можно также пробу сплавлять с карбонатами щелочных металлов и с едким натром.

При наличии сульфидов или органических веществ сплавление с щелочами и особенно с перекисью натрия протекает бурно. В этом

* Экстрагент должен быть свободен от мешающих примесей. Очистка его достигается взвалтыванием в делительной воронке с равным объемом воды.

** Применяемые для сплавления тигли необходимо проверять на содержание молибдена. Количество молибдена, переходящее при сплавлении в раствор, зависит от температуры сплавления и его продолжительности, поэтому холостая проба не дает надежной поправки. Если в тиглях содержится молибден, ими пользоваться нельзя; в этом случае следует применить разложение кислотами.

случае нагревание начинают очень осторожно, не допуская вспышек на поверхности плава, так как при этом возможны потери молибдена*. После прекращения вспенивания смесь нагревают еще 3—5 мин при температуре темно-красного каления.

После охлаждения плав выщелачивают небольшим количеством воды, переносят раствор с осадком в стакан емкостью 200—250 мл, обмывают стенки тигля горячей водой, которую присоединяют в тот же стакан. Если сплавление проводили без перекиси натрия, щелочную вытяжку вместе с остатком кипятят с 2—3 мл 3%-ной H_2O_2 , чтобы обеспечить полное окисление молибдена до шестивалентного. Кипячение необходимо также для разрушения остатка перекисных соединений. Если в водную вытяжку перешла медь (фиолетовый оттенок), раствор кипятят в течение 10 мин с несколькими каплями формалина или гидроксиламина для осаждения меди и удаления избытка восстановителя. Охлаждают щелочной раствор и вместе с осадком переносят в мерную колбу емкостью 50—100 мл. Доливают водой до метки, перемешивают и оставляют отстояться.

Щелочной раствор фильтруют через сухой фильтр, предварительно промытый 2—3 раза 2%-ным горячим раствором $NaOH$, в сухой стакан или декантируют прозрачный раствор. Затем отбирают аликовотную часть на определение молибдена.

Определение молибдена и вольфрама можно выполнять из одной навески, используя разные аликовотные части щелочного раствора.

Разложение кислотами применяют при определении микрограммовых количеств молибдена в присутствии больших количеств кремнезема и кальция. Навеску силикатной пробы разлагают фтористоводородной, серной и азотной кислотами. Остаток разбавляют водой и кипятят. Нейтрализацию проводят карбонатом натрия с последующим кипячением в его 2%-ном растворе. В этом случае кальций выделяют в осадок вместе с железом, в раствор переходит молибден. Разложение кислотами также применяют в присутствии больших количеств меди, висмута, мышьяка, свинца и хрома [91].

Экстракционно-колориметрическое определение

Метод позволяет определять 0,003—0,5% Mo.

В стакан емкостью 50 мл отбирают 2—20 мл (из общего объема 50—100 мл). При использовании аликовотной части меньше 20 мл добавляют до этого объема 2%-ный раствор $NaOH$.

В присутствии вольфрама к щелочному раствору пробы прибавляют 2—5 мл 25%-ного раствора винной кислоты (или винно-кислого натрия). Нейтрализуют при помешивании H_2SO_4 (1 : 1) по лакмусу и добавляют ее избыток (5 мл). Охлаждают до комнатной температуры. Переводят кислый раствор в цилиндр емкостью 50 мл с притертой пробкой. Смывают стенки стакана водой, при-

* При высоком содержании органических веществ сплавляют только с ёдкой щелочью или разлагают кислотами.

бавляют промывные воды в цилиндр и добавляют воду примерно до объема 30—35 мл. Затем последовательно приливают 2,5 мл 25%-ного раствора свежеприготовленного роданида аммония (или калия) и 1 мл 1%-ного раствора FeCl_3 . После прибавления каждого реагента раствор перемешивают. Затем прибавляют 3—4 мл 10%-ного раствора SnCl_2^* и взбалтывают. От прибавления роданида раствор приобретает красную окраску роданидных соединений Fe (III); после взбалтывания с SnCl_2 окраска железа постепенно исчезает и выступает оранжево-красная окраска соединения молибдена. Если окраска железа исчезает медленно, добавляют дополнительно раствор SnCl_2 по каплям до устойчивой неизменяющейся оранжево-красной окраски. Затем приливают воду до 50 мл. К раствору в зависимости от интенсивности окраски прибавляют 2—10 мл н-бутилового спирта ** или другого органического экстрагента, взбалтывают 2—3 мин и дают отстояться органическому слою. Добавляют 2—3 капли SnCl_2 и убеждаются в постоянстве окраски роданидного молибденового комплекса и полноте восстановления железа. Сравнивают окраску с серией стандартных растворов, приготовленных одновременно с пробами.

Если окраска слишком интенсивна, отбирают меньшую аликвотную часть. При малом содержании молибдена отбирают в стакан 50 мл щелочного раствора, выпаривают до 20 мл и далее поступают, как описано выше, или повторяют определение из большей навески.

Для построения шкалы стандартных растворов в мерные цилиндры с притертymi пробками отбирают 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл стандартного раствора Б, содержащего Mo 0,0001 г/мл. Если в пробы добавляли винную кислоту, то в растворы шкалы прибавляют те же количества винной кислоты. Объем доводят до 20 мл 2%-ным раствором NaOH , нейтрализуют H_2SO_4 (1 : 1) по лакмусу, добавляя избыток 5 мл, как и в пробы. Растворы охлаждают и доводят водой до объема 30—35 мл. Затем прибавляют растворы роданида, соли Fe (III), SnCl_2 и экстрагент в тех же количествах и в том же порядке, как к анализируемому раствору. Через 10—15 мин после расслаивания сравнивают окраски.

Определение молибдена можно заканчивать и в водных растворах. Через 15 мин с момента развития окраски пробы сравнивают ее с окраской шкалы стандартов, приготовленной одновременно. Колориметрирование должно быть закончено в течение 1,5 ч с момента развития окрасок.

* Хлорид олова, 10%-ный раствор. 10 г кристаллического хлорида олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) помещают в стакан емкостью 100 мл, прибавляют 10 мл HCl уд. вес 1,19 и оставляют на холода на ночь до полного растворения. На другой день разбавляют водой приблизительно до 35—40 мл, фильтруют в склянку с меткой 100 мл, промывают фильтр и доливают водой до метки. В склянку опускают несколько кусочков металлического олова. Пользуются свежеприготавленным раствором.

** н-бутиловый спирт предварительно насыщают водой, взбалтывая в делильной воронке 300 мл спирта и 1 л воды.

Приготовление стандартных растворов. Раствор А. Навеску 1,84 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доливают водой до метки.

Титр раствора А устанавливают весовым путем. Отбирают пипеткой две аликвотные части раствора А по 50 мл, разбавляют водой приблизительно до 150—200 мл, подкисляют HCl (1 : 1) по метиловому оранжевому до слабокислой реакции, добавляют 20 мл 50%-ного раствора ацетата аммония и 5 мл 70%-ной уксусной кислоты. Раствор нагревают до кипения и медленно, по каплям, приливают из burette 4%-ный раствор ацетата свинца в 1%-ной уксусной кислоте до момента прекращения образования осадка. Чтобы судить о полноте осаждения молибдена, помещают каплю прозрачного (над осадком) анализируемого раствора на белую фарфоровую пластинку и смешивают с каплей 0,5%-ного раствора танинина. Если при этом появляется коричневато-красное окрашивание, что указывает на присутствие в растворе молибдена, продолжают (по каплям) прибавлять ацетат свинца до отрицательной реакции раствора с танином. Осадив полностью молибден, прибавляют избыток 2—3 мл раствора ацетата свинца и 5 мл уксусной кислоты. Кипятят 15—30 мин до получения кристаллического осадка. Горячий раствор фильтруют через плотный фильтр, промывают 2—3 раза декантацией, а затем на фильтре горячим 2—3%-ным раствором ацетата аммония до отрицательной реакции на свинец (проба с раствором хромата натрия).

Осадок с фильтром озолят во взвешенном фарфоровом тигле и прокаливают при температуре темно-красного каления до постоянного веса. Вес осадка, умноженный на 0,2613, дает содержание молибдена [5; 91].

Раствор Б. Помещают 100 мл раствора А в мерную колбу емкостью 1 л и доливают водой до метки. Раствор Б содержит Mo приблизительно 0,0001 г/мл. Уточняют титр раствора Б после проверки титра раствора А весовым методом.

Раствор В. Помещают 10 мл стандартного раствора Б в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают водой до метки. 1 мл стандартного раствора В содержит 10 мкг Mo.

Раствор Г. Помещают 10 мл стандартного раствора В в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. 1 мл стандартного раствора Г содержит 1 мкг Mo. Растворы В и Г готовят в день проведения анализа.

Фотометрическое определение

В виннокислом растворе молибден восстанавливают до пятивалентного пропусканием через раствор водорода *. Полученный в этих условиях окрашенный роданидный комплекс Mo (V) устойчив в течение 5—7 ч. Вольфрам и 20-кратные количества хрома и ванадия не влияют на определение. Метод позволяет определять 0,005—1% Mo.

Из карбонатного или щелочного раствора, помещенного в колбу емкостью 50—100 мл, отбирают в стакан емкостью 100 мл аликвотную часть 2—20 мл. При использовании аликвотной части менее 20 мл раствор доводят до этого объема 2%-ным раствором Na_2CO_3 или NaOH. Нейтрализуют при перемешивании 12,5 мл H_2SO_4 (1 : 2), прибавляют 7,5 мл 4%-ного раствора винной кислоты, 1,0 мл раствора FeCl_3 , содержащего Fe 1 мкг/мл, и пропускают

* И. П. Харламов, З. П. Коробова [94] восстанавливают молибден в виннокислом растворе, используя ультрафиолетовое облучение проб.

водород* в течение 10 мин. Затем прибавляют 1,5 мл 50%-ного свежеприготовленного раствора роданида аммония и оставляют для развития окраски на 1—2 ч. Окрашенный раствор переводят в мерную колбу емкостью 50 мл. Смывают стенки стакана водой и промывной раствор присоединяют в ту же колбу. Доводят водой до метки и перемешивают. Фотометрируют с синим светофильтром относительно нулевого раствора. Через ход анализа проводят холостую пробу. Расчет содержания молибдена производят по калибровочному графику, вводя поправку на холостой опыт.

Для построения калибровочного графика в стаканы емкостью 100 мл отбирают 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; . . . до 10 мл стандартного раствора В, содержащего Mo 10 мкг/мл. Дополняют до 20 мл 2%-ным раствором карбоната натрия или едкого натра. Нейтрализуют 12,5 мл H_2SO_4 (1 : 2) и далее поступают, как указано при анализе пробы. Для развития окраски раствор оставляют на 1—2 ч. Окрашенные растворы переводят в мерные колбы емкостью 50 мл, доливают водой до метки и фотометрируют с синим светофильтром относительно нулевого раствора **.

Экстракционно-колориметрический метод позволяет определять $3 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ % Mo из павески 1 г.

Разложение проб производят кислотным способом. Весь карбонатный или щелочной раствор выпаривают на водянной бане до влажных солей. Затем нейтрализуют 12,5 мл H_2SO_4 (1 : 2). Если осадок не растворяется, нагревают до растворения, охлаждают и прибавляют 7,5 мл 4%-ной винной кислоты, 1,0 мл раствора $FeCl_3$, содержащего Fe 1 мкг/мл, и пропускают водород в течение 10 мин. Затем прибавляют 1,5 мл 50%-ного раствора роданида аммония и оставляют на 2 ч для развития окраски. Раствор переводят в узкую пробирку с пришлифованной пробкой емкостью 50—60 мл. Смывают стенки стакана водой, промывной раствор прибавляют в пробирку, доводят объем водой до 40—45 мл. Затем приливают 2,5 мл смеси хлороформа с ацетоном (1 : 1), закрывают пробирку пробкой и встряхивают в течение 2 мин. По отстаивании экстракта сравнивают интенсивность его окраски со стандартной шкалой, подготовленной в тех же условиях, что и пробы. Окраска в органическом слое сохраняется 5—6 ч. Через ход анализа проводят холостую пробу и вводят поправку.

Для построения шкалы стандартов в ряд стаканов емкостью 100 мл помещают 1,0 г Na_2CO_3 или $NaOH$. Прибавляют 5—6 мл воды, отмеривают 0; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 мл стандартного раствора Г, содержащего Mo 1 мкг/мл. Нейтрализуют 12,5 мл H_2SO_4 (1 : 2) и далее поступают, как указано при анализе пробы. Шкалу готовят одновременно с пробой.

ВОЛЬФРАМ

Известно более десяти минералов, в состав которых вольфрам входит в качестве основного компонента.

Минералы группы вольфрамита образуют изоморфный ряд тюбнерит — ферберит; наиболее распространенным из них является вольфрамит. Минералы окрашены в черный или красновато-корич-

* Водород получают из аппарата Киппа, заряженного металлическим цинком и H_2SO_4 (1 : 4).

** Нулевой раствор: отбирают 20 мл 2%-ного раствора Na_2CO_3 или $NaOH$, нейтрализуют серной кислотой и поступают так же, как с пробами.

невый цвет. Вольфрамит в основной массе приурочен к кварцевым гидротермальным жилам и нередко связан с массивами гранитов. В ассоциации с ним наблюдаются кассiterит, молибденит, пирит, халькопирит, арсенопирит, сфалерит и др. Реже, в небольших количествах встречается в пегматитовых жилах среди гранитов, где ассоциирует с такими минералами, как кассiterит, молибденит, слюды, топаз, флюорит, турмалин, берилл и др. Наблюдаются эндогенные замещения вольфрамита шеелитом.

Основным минералом группы шеелита является шеелит (CaWO_4). Некоторые его разновидности содержат CuO (до 7%) или повышенное количество MoO_3 (до 10%). По растворимости в кислотах эта группа резко отличается от предыдущей. Шеелит встречается как гидротермальный минерал различных рудных месторождений. В контактово-метасоматических месторождениях шеелит ассоциирует с силикатами (гранатами, пироксенами и др.), кварцем и с сульфидами, в частности с молибденитом. Он часто встречается в золотоносных и вольфрамоносных жильных месторождениях. В зоне окисления не вполне устойчив. Наблюдаются случаи эндогенного замещения шеелита вольфрамитом и совместного их нахождения [13].

В ультрафиолетовых лучах шеелит обладает голубой люминесценцией. Этим свойством удобно пользоваться для обнаружения шеелита и ориентировочного определения его содержания [98].

В зоне окисления вольфрамовых минералов продуктами окисления являются гидроокислы: тунгстит желтовато-зеленого цвета, гидротунгстит и ферритунгстит желто-бурого цвета. В некоторых концентратах количество продуктов окисления достигает нескольких процентов. Так же образуются и вторичные минералы: чиллагит, русселит и др. [86; 87; 99]. При выветривании в зоне окисления образуются вольфрамовые охры (WO_3). Сульфид вольфрама (тунгстенит) встречается редко. Мало распространеными минералами являются штольцит и распит с общей формулой (PbWO_4), связанные со свинцовыми рудами. В виде изоморфной примеси вольфрам входит в молибденовые, оловянные, ниобиево-танталовые минералы.

Для переведения минералов вольфрама в раствор пользуются сплавлением с едкими щелочами или разложением кислотами. Гидроокиси — продукты окисления вольфрамовых минералов — растворяются в аммиаке. Шеелит растворим в разбавленной HNO_3 , а вольфрамит — в HCl уд. веса 1,19. Эти свойства минералов используют для фазового анализа [98, 99].

Наиболее распространенными методами определения вольфрама при содержании до 2—3% являются фотометрические — роданидный и дитиоловый.

Роданидный метод

Вольфраматы щелочных металлов образуют в щелочном растворе комплексные соединения с роданидами. При последующем восстановлении в кислой среде образуются растворимые комплексы пятивалентного вольфрама, окрашенные в зеленовато-желтый цвет.

В качестве восстановителя обычно применяют хлорид титана (III). Окраска достигает максимума через 10—20 мин после слияния реагентов и устойчива в течение нескольких часов.

Раствор окрашенного комплекса имеет два максимума светопогашения — при λ 330 и 398 нм, молярный коэффициент поглощения для последней длины волн составляет 17600 [21; 48].

Вскрытие проб производят сплавлением с едкими щелочами, с карбонатом натрия или с его смесью с бурой (2 : 1). Последняя смесь применяется в присутствии кассiterита. После извлечения плава водой в раствор вместе с вольфраматом натрия (калия) переходит довольно большое число элементов. Практически не мешают алюминий, цинк, свинец, олово, сульфаты, хлор- и фтор-ионы. Мешают большие количества молибдена, ванадия, мышьяка, сурьмы, хрома и меди [5; 91].

Молибден (VI) в присутствии достаточного избытка Ti (III) образует молибденоданидный комплекс, в котором молибден вероятно, трехвалентен. Однако желто-зеленая окраска этого комплекса примерно в 50 раз слабее окраски вольфрамоданидного. При большом содержании молибдена его определяют в другой аликовотной части испытуемого раствора, полученный процент содержания молибдена умножают на 0,015 и вычитают из найденного процентного содержания вольфрама.

Ванадий (III) образует с роданидом соединение, сообщающее раствору дополнительную зеленую окраску. Поэтому в присутствии в пробе ванадия вводят поправку, принимая во внимание, что при содержании 1% WO_3 содержание повышается на 0,1%. При высоких содержаниях ($>1\%$) влияние ванадия можно устраниТЬ, вводя соответствующее количество его в нулевой раствор.

Селен и теллур при восстановлении треххлористым титаном выпадают в осадок в элементарном состоянии, что мешает определению вольфрама. Их следует удалять прокаливанием навески.

Мышьяк (V) увеличивает расход Ti (III) за счет восстановления до As (III). Предварительным прокаливанием навески частично удаляют мышьяк в виде легко возгоняющейся трехокиси; оставшийся после обжига мышьяк в количестве до 1% не мешает определению. Необходимо обеспечить в растворе достаточный избыток Ti (III).

Сурьма (V) восстанавливается Ti (III) до трехвалентной и при содержаниях, превышающих 2 мг в 50 мл окраска вольфрамоданидного комплекса быстро ослабевает, или не развивается. В таком случае рекомендуется введение двойного количества Ti (III). Сурьма не мешает определению в количестве нескольких процентов, если в качестве восстановителя для образования роданидного комплекса W (V) применять $SnCl_2$.

Хром (VI), реагируя с Ti (III), переходит в трехвалентный. Роданидный комплекс Cr (III) сообщает раствору дополнительную зеленую окраску; присутствием 0,5% Cr_2O_3 можно пренебречь. Если концентрация хрома превышает 0,5 мг в 50 мл, появляется

муть элементарной серы. Рекомендуют до введения роданида и Ti (III) восстанавливать Cr (VI) → Cr (III) следующими способами:

1) В присутствии $> 0,5\%$ Cr к анализируемой части раствора прибавляют 2–3 мл HCl уд. веса 1,19, нагревают раствор до кипения и восстанавливают бихромат добавлением по каплям этилового спирта до исчезновения желтой окраски раствора;

2) к слабокислому исходному раствору прибавляют 0,5–1,0 мл 1%-ного раствора H_2O_2 для восстановления бихромата, избыток перекиси разрушают добавлением по каплям 4%-ного раствора $KMnO_4$, а избыток последнего — одной-двумя каплями роданида аммония. К растворам добавляют едкую щелочь до щелочной реакции. Затем приступают к определению вольфрама [91].

Влияние хрома можно также устраниТЬ, пользуясь способом компенсации нулевого раствора, в который вводят соответствующее (с точностью $\pm 20\%$) количество хрома.

В щелочную вытяжку совместно с вольфрамом переходят не большие количества марганца, меди и железа. Окраску мanganата разрушают, добавляя этиловый спирт, голубую окраску соединения меди — формальдегидом или солями гидразина и гидроксиамина. Следы Fe (III) восстанавливаются Ti (III) и не мешают определению вольфрама.

При подкислении щелочного раствора кремневая кислота выпадает в осадок и мешает определению вольфрама. Это ограничивает величину навески до 0,25–0,5 г. При анализе пород с высоким содержанием кремнезема и низким содержанием вольфрама увеличение навески сопровождается предварительной обработкой фтористоводородной кислотой.

Метод применим для определения от 0,05 до 2% WO_3 . Нижний определяемый предел может быть повышен увеличением навески до 1 г. После удаления кремнезема фтористоводородной кислотой можно определять тысячные и десятитысячные доли процента вольфрама.

Разложение сплавлением с едкими щелочами. Если в породе присутствуют сульфиды, мышьяк, молибден, селен, теллур и органические вещества, навеску 0,25–0,5 г тонкоизмельченной породы обжигают в фарфоровом тигле при температуре 600–700°. При отсутствии в породе указанных элементов навеску не обжигают. По охлаждении навеску переносят в железный тигель, в который предварительно помещают 2 г NaOH или 3 г KOH. Тигель закрывают крышкой, и пробу сплавляют, постепенно увеличивая нагрев до температуры 650–700°, до образования однородного плава. Плав перемешивают вращательным движением тигля, равномерно распределяя пробу в расплавленной щелочи. Разложение заканчивается после 5–7 мин спокойного плавления.

По охлаждении плав выщелачивают небольшим количеством теплой воды, переносят раствор с осадком в стакан емкостью 100–250 мл, обмывают стенки тигля горячей водой и раствор присоединяют в стакан. Объем раствора не должен превышать 50–60 мл. Если образовался мanganат, кипятят с несколькими каплями эти-

лового спирта. Если в раствор перешла медь, прибавляют несколько капель формалина и кипятят 5 мин для осаждения меди и удаления избытка осадителя. Охлаждают щелочной раствор и вместе с осадком переносят в мерную колбу емкостью 50—100 мл, доливают водой до метки, перемешивают и дают отстояться.

Разложение кислотами. Навеску пробы 0,5—1 г обрабатывают при нагревании в платиновой чашке 15—20 мл 40%-ной HF и 10—15 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до густых паров H_2SO_4 . Вторично добавляют фтористоводородную кислоту и несколько капель HNO_3 и снова выпаривают. В остатке должны отсутствовать органические вещества. Обмывают стенки чашки водой и повторяют выпаривание до густых паров H_2SO_4 . Последнюю операцию повторяют еще раз. Остаток, содержащий 1—2 мл H_2SO_4 , разбавляют в чашке водой, нагревают до растворения солей и отфильтровывают осадок, промывая водой, подкисленной H_2SO_4 . Фильтрат собирают в стакан емкостью 250—300 мл и выпаривают до 20—30 мл. Чашку обмывают 5—10 мл горячего 2%-ного раствора Na_2CO_3 и промывной раствор присоединяют к сернокислому фильтрату. Фильтр с осадком сушат, сжигают в платиновом тигле. Осадок сплавляют с 1 г смеси карбоната натрия и обезвоженной буры (2 : 1)* в течение 5—10 мин до получения прозрачного плава. Плав выщелачивают водой, обмывают стенки тигля разбавленной серной кислотой и раствор присоединяют к основному фильтрату.

Сернокислый раствор объемом 20—30 мл нейтрализуют насыщенным раствором Na_2CO_3 или $NaOH$ до появления муты (избегая избытка), прибавляют 0,5 г Na_2CO_3 или 0,5 г $NaOH$. Раствор с осадком кипятят, по охлаждении переводят в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят объем водой до метки; перемешивают и дают отстояться осадку. При большом содержании вольфрама прибавляют избыток 1,5 г Na_2CO_3 или 1,5 г $NaOH$, также кипятят и по охлаждении помешают раствор с осадком в мерную колбу емкостью 100 мл. Раствор должен содержать не менее 2% $NaOH$ или Na_2CO_3 . В случае получения окрашенного раствора поступают как описано выше.

Холодный щелочный или карбонатный раствор фильтруют через сухой фильтр, предварительно промытый 2—3 раза 2%-ным горячим раствором Na_2CO_3 или $NaOH$, в сухой стакан. Можно вместо фильтрования прозрачный щелочный раствор декантировать.

Подготовка проб к фотометрированию. Отбирают аликовотную часть щелочного раствора от 2 до 20 мл в колбу емкостью 50 мл. При использовании аликовотной части меньше 20 мл доводят раствор до этого объема 2%-ным раствором $NaOH$ или Na_2CO_3 . Добавляют 2,5 мл 25%-ного раствора роданида аммония (калия)**, перемешивают,

* 1 ч обезвоженной буры тонко растирают и смешивают с 2 ч в Na_2CO_3 в фарфоровой ступке. При приготовлении и ссыпании смеси нельзя употреблять фильтровальную бумагу.

** Употребляют соль роданида аммония (калия) белого цвета (разложившийся реагент имеет розовую окраску).

приливают 15 мл HCl уд. веса 1,19* и снова перемешивают. Раствор охлаждают в холодной воде, прибавляют 1 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора Ti (III)** и взбалтывают. Одновременно подготавливают не более 5—6 проб, чтобы не было длительных интервалов в последовательности прибавления реактивов. В присутствии больших количеств мешающих элементов — молибдена, сурьмы, ванадия и хрома — поступают как сказано ранее.

Если в пробе содержится 2—4% Mo, то при навеске 0,5 г и аликвотной части раствора 20 мл из объема 100 мл прибавляют 2 мл 1%-ного раствора $TiCl_3$, при содержании Mo 4—6% прибавляют 3 мл раствора $TiCl_3$. При содержании сурьмы более 5—6%, вносят 2 мл раствора $TiCl_3$. Если в руде присутствует более 0,5% Cr, его предварительно восстанавливают до трехвалентного, как сказано ранее. Затем прибавляют 2,5 мл 25%-ного роданида аммония и 13 мл HCl уд. веса 1,19, перемешивают и после охлаждения прибавляют 1 мл 1%-ного раствора $TiCl_3$. Доливают водой до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность на фотоколориметре не ранее чем через 20 мин и не позже чем через 4—5 ч; в присутствии мешающих элементов (ванадия, хрома или молибдена) не позже чем через 2 ч. Измерение проводят относительно нулевого раствора. При значительных количествах вольфрама пользуются синим светофильтром, при низких содержаниях — фиолетовым.

Нулевой раствор содержит 20 мл 2%-ного раствора едкого натра или карбоната натрия (в зависимости от того, с чем проведена подготовка проб). Раствор нейтрализуют HCl и прибавляют все реактивы, что и в испытуемый раствор. В нулевой раствор во всех случаях прибавляют 1 мл $TiCl_3$. Расчет содержания производят по калибровочному графику, вводя поправку на холостой опыт, проведенный через ход анализа.

Строят два калибровочных графика. В мерные колбы емкостью 50 мл отбирают: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,5; 5,0; 6,5; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0 мл стандартного раствора Б, содержащего WO_3 100 мкг/мл. Для второго графика в колбы емкостью 50 мл отбирают 0; 1,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 мл стандартного раствора В, содержащего WO_3 10 мкг/мл. Доводят объемы до 20 мл 2%-ным раствором NaOH или Na_2CO_3 , прибавляют по 2,5 мл 25%-ного раствора роданида аммония, по 15 мл HCl уд. веса 1,19 и по 1 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора $TiCl_3$, перемешивая растворы после при-

* Пользуются HCl уд. веса 1,19 марки «осч» или не содержащей окислителей.

** 1 мл 15%-ного раствора $TiCl_3$ разбавляют HCl (1 : 1) до 15 мл. Раствор готовят в день использования. При частичном окислении продажного реактива его перед употреблением восстанавливают, пропустив через колонку, наполненную гранулированным цинком, а затем разбавляют HCl. При отсутствии $TiCl_3$ растворяют при кипячении 1,3 г $Ti_2(SO_4)_3$ в 100 мл 10%-ной H_2SO_4 или сплавляют 1 г TiO_2 с десятикратным количеством $K_2S_2O_7$ и плав растворяют в 10%-ной H_2SO_4 . Перед фотометрированием восстанавливают порцию раствора металлическим цинком.

бавления каждого реагента. Доливают водой до метки и снова перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность растворов на фотоколориметре. Для первого графика используют синий светофильтр, для второго — фиолетовый. Измерения производят относительно нулевого раствора.

Колориметрическое определение (визуальное). Отбирают аликовотную часть щелочного раствора от 2 до 20 мл из общего объема 50—100 мл и помещают в колбу емкостью 50 мл. При использовании аликовотной части меньше 20 мл доводят раствор до этого объема 2%-ным раствором NaOH или Na₂CO₃. Добавляют 2,5 мл 25%-ного свежеприготовленного раствора роданида аммония (калия). Нейтрализуют HCl (2 : 1) при перемешивании и вводят ее избыток примерно до объема 30—35 мл. Колбу охлаждают в холодной воде. Прибавляют по каплям (6—10 капель) 1%-ный свежеприготовленный раствор TiCl₃ до устойчивой залеповато-желтой окраски.

При избытке соли титана раствор приобретает фиолетовый оттенок, мешающий колориметрическому определению. Если такой оттенок появился, раствору дают постоять до его исчезновения. Если при добавлении восстановителя получается оранжево-красная окраска молибдена, следует прибавлять по каплям через каждые 2—3 мин раствор TiCl₃, пока окраска не перейдет через буроватую в устойчивую зеленовато-желтую. Раствор в мерной колбе в этом случае следует дополнить раствором, содержащим несколько капель TiCl₃ во избежание окисления молибдена и появления буроватой окраски.

При значительных содержаниях молибдена его определяют в другой аликовотной части раствора пробы, как указано ранее. В присутствии больших количеств мешающих элементов (сурьмы, ванадия и хрома) поступают, как указано выше.

Окрашенный раствор пробы доливают до метки HCl (2 : 1) и перемешивают. Образующаяся зеленовато-желтая окраска вольфрамового соединения развивается через 20 мин. Затем колориметрируют. Окраска устойчива в течение нескольких часов. Холостую пробу проводят через ход анализа и вводят поправку.

Шкалу стандартных растворов готовят одновременно с пробой. В зависимости от содержания вольфрама в пробе пользуются стандартным раствором Б, содержащим WO₃ 100 мкг/мл или раствором В, содержащим WO₃ 10 мкг/мл. В ряд колб емкостью 50 мл отбирают стандартный раствор с интервалом в 0,5 или 1,0 мл, добавляют до 20 мл 2%-ным раствором NaOH или Na₂CO₃. Прибавляют по 2,5 мл 25%-ного роданида аммония (калия), нейтрализуют HCl (2 : 1) и далее поступают, как указано при анализе пробы. Через 20 мин окраску пробы сравнивают со стандартной шкалой, наблюдая в проходящем свете; можно использовать лампу дневного света.

Колориметрическое определение микрограммовых количеств. При содержании $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}\%$ определение производят из всей навески 1 г. Разложение проводят кислотами. Карбонатный или

щелочной раствор помещают вместе с осадком в мерную колбу емкостью 50 мл. Раствор отфильтровывают через сухой фильтр (поготовленный, как указано для случая разложения кислотами) в сухой стакан, не промывая, и измеряют полученный объем. Обычно он составляет 30—40 мл, это учитывают при расчете содержания вольфрама. Затем измеренный раствор переносят в тот же стакан и выпаривают примерно до 10 мл. Прибавляют все реагенты, как описано при колориметрическом визуальном определении. Для развития окраски оставляют раствор на 1 ч. Затем переводят раствор в пробирки диаметром 2 см и емкостью 70—75 мл и сравнивают со шкалой стандартных растворов, подготовленной в тех же условиях, что и пробы, в толще слоя (сверху вниз). По результатам анализа холостой пробы вводят поправку.

Для построения шкалы стандартов в ряд стаканов емкостью 50 мл отвешивают по 1,0 г Na_2CO_3 или NaOH и прибавляют 5—6 мл воды. Вводят 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора В, содержащего WO_3 10 мкг/мл и добавляют воду до 10 мл. Прибавляют по 2,5 мл 25%-ного свежеприготовленного роданида аммония, нейтрализуют HCl (2 : 1) и далее поступают, как указано при анализе пробы. Для развития окраски оставляют на 1 ч. Для пересчета трехокиси вольфрама на вольфрам полученный результат умножают на коэффициент 0,793.

Приготовление стандартных растворов. Раствор А. Навеску 0,5 г WO_3 (полученной умеренным прокаливанием вольфрамовой кислоты) растворяют при нагревании в небольшом объеме раствора, содержащего 10 г NaOH или 15 г KOH . По растворению разбавляют водой до 500 мл. 1 мл раствора А содержит 1,0 мг WO_3 . Раствор Б. 10 мл раствора А переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают до метки 2%-ным раствором NaOH , 3%-ным раствором KOH , или 2%-ным раствором Na_2CO_3 . 1 мл раствора Б содержит 100 мкг WO_3 . Раствор В. 10 мл раствора Б переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают до метки 2%-ным раствором Na_2CO_3 , 2%-ным раствором NaOH , или 3%-ным раствором KOH . 1 мл раствора В содержит 10 мкг WO_3 . Раствор В готовят в день фотометрирования или колориметрирования.

ЭКСТРАКЦИОННО-КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

Дитиол (толуол-3,4-дитиол) образует окрашенные комплексы с Mo (VI) и W (V), их экстракты в органических растворителях используют для фотометрических определений малых содержаний этих элементов [51].

Метод основан на способности Mo (VI) и W (V) образовывать с дитиолом в кислых растворах комплексные соединения, экстрагируемые изоамилацетатом или н-бутилацетатом и окрашивающие экстракт W (V) в голубовато-зеленый цвет, а Mo (VI) в зеленый цвет. Молярные коэффициенты погашения для ряда органических экстрактов комплексов Mo (VI) и W (V) равны 20 000.

Максимум поглощения окрашенных комплексов W (V) с дитиолом в изоамилацетате находится при 640 нм, а Mo (VI) при 680 нм. Растворы подчиняются закону Бера в пределах концентраций 0,3—9 мкг/мл для вольфрама и 0,1—5 мкг/мл для молибдена. Дитиол вводится в раствор в виде соединения с цинком (цинк-дитиол).

В условиях определения вольфрама и молибдена с цинк-дитиолом реагируют многие элементы, образующие сульфиды — Fe, Cu, As, Ge, Se, Te, Hg, Au, платиновые металлы. Кроме того, вольфрам и молибден оказывают взаимное влияние.

Предварительное отделение от сопутствующих элементов достигается экстракцией хлороформом комплексных соединений молибдена и вольфрама с α -бензоиноксимом. При определении вольфрама влияние больших количеств Mo (VI) устраняется восстановлением его металлическим титаном или $TiCl_3$ до Mo (V). При повышенном содержании молибдена определение вольфрама производят после экстракции дитиолата молибдена из виннокислого раствора.

Вольфрам и молибден определяют визуально по шкале стандартных серий. Шкала устойчива в течение нескольких дней при условии хранения ее в темном месте при температуре не выше +2—3°. Возможно проведение измерений на фотометре с использованием кюветы особой конструкции для малых объемов экстракта [14; 56]. Метод позволяет определять $5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}\%$ W и Mo с ошибкой, не превышающей 30—40% относительных.

Определение вольфрама и молибдена из отдельных аликвотных частей рассвора

Навеску породы 0,1—1,0 г, в зависимости от ожидаемого содержания вольфрама, в платиновой чашке смачивают водой, прибавляют 2—4 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 8—10 мл НF. Чашку нагревают, периодически помешивая содержимое. Обработку фтористоводородной кислотой для полного разложения повторяют. Содержимое чашки упаривают до выделения паров H_2SO_4 . Добавляют 3—5 мл воды и по каплям пергидроль до полного сожжения органических веществ. Разбавляют водой и кипятят до прекращения выделения пузырьков. Содержимое чашки переносят в мерную колбу емкостью 50—100 мл, доливают водой до метки, перемешивают.

Определение вольфрама при содержании молибдена не более 20 мкг в аликвотной части рассвора

Рассворт фильтруют в сухой стакан, отбирают аликвотную часть, содержащую не более 9 мкг W. Нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака до появления осадка гидроокисей, который растворяют 1—2 каплями H_2SO_4 (1 : 1). Рассворт переносят в делительную воронку емкостью 100 мл, обмывая стенки стакана водой, доводят объем жидкости до 30 или 60 мл, прибавляют соответственно 1 или 2 мл H_2SO_4 (1 : 1) и перемешивают. Прибавляют 2 мл 2%-ного

спиртового раствора α -бензоиноксима, перемешивают и трижды экстрагируют хлороформом порциями по 5 мл. Время каждой экстракции 1 мин. Экстракти собирают в стакан емкостью 50 мл. Удаляют хлороформ, слабо нагревая стакан. К сухому остатку прибавляют окислительную смесь, состоящую из 2–3 мл перегнанной HNO_3 и 5 мл H_2SO_4 уд. веса 1,84. Покрыв стакан стеклом, нагревают раствор до появления густых паров серной кислоты, и сняв стекло, продолжают нагревать еще в течение 15–20 мин. Выпарили раствор досуха, и, усилив нагрев, прокаливают. Остаток должен быть чисто белым, в противном случае обработку окислительной смесью повторяют. К прокаленному остатку в стакане прибавляют 3 мл воды и 10 капель 25%-ного аммиака, кипятят несколько минут до удаления запаха аммиака, добавляют 7 мл особо чистой HCl уд. веса 1,19, 5 капель 15%-ного раствора $TiCl_3$, предварительно пропущенного через амальгамированный цинк* и нагревают в течение нескольких минут. Затем раствор переносят в пробирку с притертой пробкой. К раствору в пробирке добавляют суспензию цинк-дитиола ** до отчетливой белой мути, погружают пробирку в стакан с кипящей водой на 20 мин, дают раствору остить, переносят в делительную воронку емкостью 50 мл, добавляют из бюретки 5 мл бутилацетата и экстрагируют в течение 1–2 мин.

Экстракт переносят в кювету шириной 5 см с вкладышем из фторопласта-4 и фотометрируют относительно бутилацетата при длине волны 640 нм. Содержание вольфрама находят по калибровочному графику, вводя поправку на холостой опыт, проведенный через ход анализа.

Для построения калибровочного графика в серию делительных воронок емкостью 50 мл помещают стандартный раствор, содержащий 1 мкг вольфрама в 1 мл***, чтобы получился ряд, содержащий

* Цинк, предварительно расплющенный, нарезают в виде стружки, 200–250 г которой помещают в стакан, промывают 5%-ным раствором H_2SO_4 , затем водой. Промытую стружку заливают 3%-ным раствором нитрата зинкис ртути в 2%-ном (по объему) растворе HNO_3 и в течение 10 мин часто перемешивают, после чего промывают несколько раз водой. Помещают в обыкновенную бюретку (высота столба цинка 25–30 см), наливают в нее 15%-ный раствор $TiCl_3$ и три раза медленно пропускают его через слой амальгамированного цинка. После трехкратного прохождения через бюретку раствор должен иметь темно-фиолетовую окраску. Им можно пользоваться в течение одного дня.

** Растворяют 0,2 г цинк-дитиола в минимальном количестве этилового спирта и затем добавляют спирт до 50 мл. Перед употреблением взбалтывают.

*** Навеску 1,7940 г вольфрамата натрия $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, х. ч. растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доливают до метки водой. 1 мл раствора содержит 1 мг W. Для приготовления стандартного раствора можно пользоваться также трехокисью вольфрама. Навеску 1,2610 г WO_3 , х. ч., полученной путем прокаливания чистой вольфрамовой кислоты, растворяют при нагревании в небольшом объеме концентрированного NH_4OH , разбавляют водой и кипятят до удаления запаха аммиака. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доливают до метки водой; 1 мл раствора содержит 1 мг W. Растворы, содержащие W 100; 10; 1,0 мкг/мл, готовят соответствующим разбавлением. Стандартный раствор, содержащий W 1,0 мкг/мл, готовят в день применения.

0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 9,0 мкг W, доливают водой до 30 мл, прибавляют по 1 мл H_2SO_4 (1 : 1), перемешивают и обрабатывают так же, как и анализируемый раствор, начиная с выделения вольфрама в виде комплекса с α -бензоиноксимом. Учитывают значение нулевого опыта.

Определение молибдена из отдельной аликовотной части раствора

Отбирают аликовотную часть раствора, содержащего не более 5 мкг Mo. Подготавливают раствор и экстрагируют комплексное соединение с α -бензоиноксимом так же, как при определении вольфрама. Экстракт упаривают досуха.

К сухому остатку прибавляют 1 мл раствора хлорида висмута* и окислительную смесь, состоящую из 2—3 мл перегнанной HNO_3 и 5 мл H_2SO_4 уд. веса 1,84, и разлагают органическое вещество, выпаривая досуха, до получения чисто белого остатка, как при определении вольфрама. Еще теплый белый остаток растворяют в 20 мл HCl уд. веса 1,19 (раствор должен быть бесцветным), переносят раствор в делительную воронку емкостью 50 мл, ополаскивают стакан последовательно 2,5 мл HCl уд. веса 1,19 и 7,5 мл воды, добавляют 1 мл 50%-ного раствора винной кислоты и суспензию цинк-дитиола до отчетливой белой мутти. После добавления каждого реагента содержимое воронки перемешивают. Оставляют на 15 мин. Затем прибавляют 5 мл бутилацетата и экстрагируют в течение 1—2 мин. Экстракт переносят в кювету шириной 5 см с вкладышем из фторопласта-4 [14] и фотометрируют относительно бутилацетата при длине волны 680 нм. Содержание молибдена находят по калибровочному графику, вводя поправку на холостой опыт, проведенный через ход анализа.

Для построения калибровочного графика в серию делительных воронок емкостью 50 мл помещают стандартный раствор Г, содержащий 1 мкг Mo в 1 мл, чтобы получился ряд, содержащий 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг Mo, доливают водой до 30 мл, прибавляют по 1 мл H_2SO_4 (1 : 1), перемешивают и обрабатывают так же, как и испытуемый раствор, начиная с выделения молибдена в виде комплекса с α -бензоиноксимом. Учитывают значения холостого опыта.

* Растворяют 0,05 г металлического висмута в 10 мл HNO_3 уд. веса 1,40, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и упаривают досуха для удаления азотной кислоты. Сухой остаток растворяют в перегнанной HCl уд. веса 1,19 и переносят раствор в мерную колбу емкостью 25 мл. Раствор доливают до метки перегнанной HCl .

Последовательное определение молибдена и вольфрама из одного раствора

Разложение навески породы такое же, как указано выше. Вольфрам определяют в водной фазе после экстракции; молибден определяют в экстракте. После переведения навески в раствор молибден и вольфрам последовательно определяют из всего раствора или из аликовтной его части. Молибден определяют, как описано при определении молибдена из отдельной аликовтной части раствора.

После экстракции молибдена вольфрам определяют в водной фазе. Для этого раствор помещают в стакан, в котором при определении молибдена сжигали органические вещества (на стенках стакана при сжигании органического вещества могут остаться следы вольфрамовой кислоты). Раствор упаривают досуха, добавляют окислительную смесь из азотной и серной кислот и сжигают органические вещества (винную кислоту, дитиол и др.), до получения чисто белого осадка, как это указано выше. К еще теплому остатку после сожжения органических веществ добавляют 7 мл HCl уд. веса 1,19, нагревают до растворения и переносят в другой стакан. В освободившийся стакан вливают 3 мл воды, смывая ею отеки, добавляют 10 капель 25%-ного аммиака и кипятят до исчезновения запаха. Объединяют оба раствора (солянокислый и нейтральный), добавляют 5 капель 15%-ного раствора $TiCl_3$, предварительно пропущенного через амальгамированный цинк, и нагревают в течение нескольких минут. При этом выпадает металлический висмут в виде серых хлопьев, что не мешает определению вольфрама. Раствор сливают в пробирку с притертой стеклянной пробкой, добавляют суспензию цинк-дитиола до отчетливой муты, перемешивают, открывают пробку и погружают пробирку на 20 мин в стакан с кипящей водой. Раствору дают остыть, переносят в делительную воронку емкостью 50 мл, добавляют из бюретки 5 мл бутилацетата и экстрагируют в течение 1—2 мин. Экстракт переносят в кювету шириной 5 см с вкладышем из фторопласта и фотометрируют, как указано в случае определения вольфрама при содержании молибдена в аликовтной части не более 20 мкг.

КОБАЛЬТ

Кобальт редко встречается в природе в значительных скоплениях; он является постоянным спутником никеля и почти всегда содержится в никелевых минералах подобно тому, как никель — в кобальтовых. Кобальт встречается в основных и ультраосновных силикатных породах, обычно с никелем, но в количествах, меньших, чем никель.

Для разложения силикатные породы обычно обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами. Материалы, содержащие

сульфиды, разлагают азотной и соляной кислотами или осторожно обжигают для удаления большей части серы и мышьяка, а затем растворяют в соляной кислоте или царской водке. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ при обработке царской водкой или соляной кислотой в нерастворимом остатке кобальт остается в количествах, не превышающих тысячных долей процента [5].

В породах кобальт определяют фотометрическими или атомно-абсорбционными методами.

Фотометрический метод

Ионы Со (II) в присутствии нитрозо-Р-соли (1-нитрозо-2-оксифталил-3,6-дисульфонат натрия) в ацетатной среде ($\text{pH } 5-6,5$) при нагревании окисляются кислородом воздуха, образуя при этом трехное комплексное соединение Со (III) с нитрозо-Р-солью, окрашивающее раствор в красный цвет [105]. Максимум светопоглощения растворов комплекса кобальта с нитрозо-Р-солью находится в фиолетовой области спектра (415 нм) [81]. Применение зеленого светофильтра с максимумом пропускания в интервале $\lambda 520-530$ нм устраняет поглощение света избытком реагента. Метод высоко чувствителен: молярный коэффициент погашения $\varepsilon 15000$ для $\lambda 520$ нм. Подчинение закону Бера наблюдается в пределах 1—10 мкг/мл [117]. Окраска растворов устойчива при хранении в закрытом сосуде в темноте или на рассеянном свете.

Кроме кобальта, с нитрозо-Р-солью образуют окрашенные соединения также Cu, Ni и Fe (II). Однако в отличие от соединений кобальта, соединения меди и никеля с нитрозо-Р-солью разрушаются при кипячении с азотной кислотой, а Fe (II) окисляется до Fe (III). В присутствии больших количеств меди и никеля расход нитрозо-Р-соли увеличивают, так как недостаточное количество реактива приводит к уменьшению оптической плотности окрашенных растворов. Присутствие 100 мг трехвалентного железа эквивалентно 0,004 мг Со [68]. Однако Д. П. Щербовым [105] установлено, что если добавлять нитрозо-Р-соль в стехиометрическом количестве к кобальту, то с увеличением содержания железа интенсивность окраски комплекса уменьшается. Этого можно избежать, увеличив количество вводимой нитрозо-Р-соли в 2—4 раза по сравнению со стехиометрическим количеством. Определению кобальта мешают большие количества хрома, ванадия, молибдена и вольфрама. Растворы которых имеют собственную окраску. Для их отделения породу сплавляют с перекисью натрия и используют водную вытяжку. Аммонийные соли ослабляют интенсивность окраски комплекса кобальта. При определении кобальта с нитрозо-Р-солью недопустимо применение сильных окислителей, разрушающих комплекс.

Метод рекомендуется для определения 0,005—0,5%-ных количеств кобальта в материалах, содержащих не более 10% железа*

* При высоких содержаниях мешающих элементов следует применять экстракционные способы отделения кобальта [40; 81].

(при минимальном содержании кобальта), 5% меди, 5% никеля.

Навеску 0,3—0,5 г тонкоизмельченной породы помещают в стакан емкостью 100 мл, приливают 10—20 мл HCl уд. веса 1,19 и слабо кипятят в течение 15—20 мин. Если порода содержит силикатную часть, в которой может остьаться кобальт, прибавляют 0,5 г NH₄F и кипятят в течение 10 мин. Прибавляют 5—10 мл HNO₃ уд. веса 1,4, 10—15 мл H₂SO₄ (1 : 1) и упаривают до появления густых белых паров. Охлаждают, смывают стенки стакана водой и снова упаривают до появления паров. По охлаждении приливают 10—15 мл воды, нагревают до растворения солей, отфильтровывают нерастворимый остаток через фильтробумажную массу в мерную колбу емкостью 100—200 мл и доливают до метки водой.

При определении малых количеств кобальта в силикатных породах навеску 0,5—1,0 г породы разлагают фтористоводородной и серной (1 : 1) кислотами. Раствор выпаривают до влажных солей. Соли растворяют в воде, раствор помешают в мерную колбу 100—200 мл. При использовании чашек из фторопласта-4 разложение можно провести сначала смесью HCl + HNO₃, а затем остаток разложить HF + H₂SO₄.

Отбирают аликовитную часть раствора не более 25 мл в стакан емкостью 100—150 мл, добавляя воду до 25 мл, и нейтрализуют на холду NH₄OH (1 : 1) до выпадения осадка гидроокисей. Последний растворяют 1—2 каплями H₂SO₄ (1 : 1). Приливают 5 мл 50%-ного раствора ацетата натрия, нагревают раствор и кипятят до полной коагуляции осадка гидроокисей 1—2 мин. Приливают 2 мл 0,2%-ного раствора нитрозо-Р-соли* и повторяют кипячение. Затем прибавляют 7 мл HNO₃ (1 : 1) и кипятят еще 2—3 мин до растворения осадка. При этом становится заметной окраска комплексного соединения кобальта. Остывший раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и доливают до метки водой. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоколориметре с зеленым светофильтром относительно нулевого раствора. Расчет содержания кобальта ведут по калибровочным графикам.

Строят два графика для разных концентраций. В жаростойкие стаканы емкостью 50 мл отбирают 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1 мл стандартного раствора, содержащего Co 0,1 мг/мл **. Добавляют воды до объема 15—20 мл, нейтрализуют NH₄OH (1 : 1), затем прибавляют раствор ацетата натрия, нитрозо-Р-соль и азотную кислоту в тех же количествах и условиях, как и при анализе пробы. Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы емкостью 50 мл,

* Раствор не меняется в течение нескольких месяцев при хранении в темноте, при дневном свете медленно разрушается.

** Раствор A, содержащий Co 0,1 мг/мл. В мерной колбе емкостью 1 л растворяют в воде 0,4770 г трижды перекристаллизованного и высущенного на воздухе CoSO₄ · 7H₂O. Раствор B готовят разбавлением раствора A. Стандартный раствор может быть также приготовлен растворением в соляной кислоте навески чистого металлического кобальта.

доливают водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре с зеленым светофильтром.

Для построения второго калибровочного графика в жаростойкие стаканы емкостью 50 мл отбирают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 мл стандартного раствора Б, содержащего Со 0,01 мг/мл, и далее поступают, как указано выше.

Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии

Метод основан на измерении степени поглощения резонансной линии 2407,25 Å. Источником света служит спектральная лампа с полным катодом [42; 65; 82; 110; 113]. При работе в пламени газа ленинградской городской сети (расход газа 0,5 л/мин, расход воздуха 6 л/мин при давлении 1,2 кгс/см²) прямая пропорциональность между оптической плотностью пара и концентрацией в растворе соблюдается для кобальта до 25 мкг/мл. Соляная кислота не мешает определению при содержании 20% по объему, азотная и серная при содержании свыше 2,5% по объему несколько снижают поглощение кобальта.

Натрий, магний, кальций при содержании до 50%, в расчете на окислы существенно не влияют. При работе с низкотемпературным пламенем наблюдается фон, обусловленный наличием больших количеств железа. Устранить фон возможно либо введением в стандартные растворы количеств железа, равных содержащимся в пробе, либо определением фона по близким, неабсорбционным линиям. Для кобальта в качестве таких рекомендованы линии 2383,4 и 2389,5 Å [113]. Метод позволяет определять содержания кобальта в силикатных породах от 0,003% и выше.

Навеску породы разлагают в платиновой чашке или чашке из фторопласта-4 смесью фтористоводородной и серной кислот или смесью фтористоводородной и хлорной. По разложении пробы растворы выпаривают досуха. Остаток растворяют в 5%-ной HCl, раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки 5%-ной HCl. Содержание кобальта в растворе не должно превышать 25 мг/мл.

Полученный раствор фотометрируют по линии 2407,25 Å. В качестве шкалы стандартов используют растворы, содержащие Со 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25 мкг/мл.

НИКЕЛЬ

К числу первичных минералов, содержащих никель, относятся сульфиды — миллерит, пентландит, обычно сопровождаемые другими сульфидами и, в частности, являющиеся спутниками пирротина; арсениды и сульфоарсениды — никелевый колчедан или никелин, никелевый блеск и ряд других; силикаты, в которых никель принадлежит к основным компонентам или изоморфно замещает магний — гарниерит, ревдинскит и др. Небольшие количества

никеля часто встречаются в змеевиках, оливинах и других основных силикатах.

Для определения никеля в породах применяют фотометрические и атомно-абсорбционные методы.

Фотометрический метод

Метод основан на реакции образования красно-бурого соединения никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя. Состав окрашенного соединения окончательно не выяснен. Окраска растворов устойчива в течение нескольких часов. Окрашенные растворы подчиняются закону Бера. Молярный коэффициент погашения равен ≈ 15000 [81].

Определению никеля мешают элементы, имеющие собственную окраску и выпадающие в осадок в щелочной среде: Fe (III), Al, Ti, Ca, Mg, Mn, Cr (III), Si и др. При подготовке проб к фотометрированию Fe (III), Al, Cu, Co маскируют добавлением винной кислоты или сегнетовой соли, Ca, Mg — введением трилона Б [41].

От больших количеств алюминия, хрома, урана, фосфора, ванадия, никель может быть отделен совместно с кобальтом и железом осаждением раствором едкой щелочи. Для этого нейтрализованный едким натром нагретый раствор медленно сливают при помешивании в избыток горячего раствора щелочи. Если содержится хром, его в кислом растворе перед нейтрализацией окисляют персульфатом. Тот же эффект отделения может быть достигнут сплавлением навески в железном тигле с едкой щелочью и перекисью натрия.

Марганец (II) окисляется в щелочной среде кислородом воздуха до марганцовистой кислоты, которая выпадает в осадок. Содержания марганца выше 4—5% мешают определению никеля. В этом случае марганец следует предварительно осадить с гидроокисью железа из аммиачного раствора, добавив для окисления персульфат аммония.

Железо (II), медь и кобальт образуют с диметилглиоксимом окрашенные комплексные соединения, но окраска их намного слабее, чем у диметилглиоксимата никеля. Железо (II) должно быть окислено до железа (III). Интенсивность окраски 200 мкг меди с диметилглиоксимом соответствует примерно 2 мкг никеля, а 300 мкг кобальта — примерно 5 мкг никеля [81]. При высоких их содержаниях (меди более 3%, кобальта 0,5%) результаты определения никеля могут быть завышены. Для отделения никеля от больших количеств мешающих компонентов применяют метод извлечения диметилглиоксимата никеля в слой органического растворителя.

Навеску 0,1—0,5 г разлагают смесью 40%-ной фтористоводородной и серной (1 : 1) кислот при нагревании в платиновой чашке или соляной и азотной кислотами, а затем обработкой остатка фтористоводородной и серной (1 : 1) кислотами при работе в чашках из фторопластика. Могут использоваться аликовитные части растворов-

полученных разложением навески сплавлением с карбонатом натрия или едкой щелочью. Для работы используют солянокислые растворы.

Отбирают аликовтную часть раствора (5—10 мл) в колбу емкостью 100 мл. Прибавляют 5 мл 20%-ного раствора сегнетовой соли, 10 мл 10%-ного раствора NaOH или KOH*, 5 мл 5%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и раствор перемешивают. Приливают 5 мл 1%-ного раствора диметилглиоксимиа**, снова перемешивают. Спустя 5 мин добавляют 5 мл 10%-ного раствора трилона Б и доливают до метки водой. После добавления трилона Б осадок гидрокисей кальция и магния растворяется. Спустя 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с синим светофильтром, сравнивая ее с оптической плотностью такой же аликовтной части испытуемого раствора, в которую добавляют все реактивы кроме диметилглиоксимиа. Через все стадии анализа ведут холостой опыт.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы емкостью 100 мл отбирают 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл стандартного раствора ***, содержащего Ni 100 мкг/мл. Добавляют реактивы, как описано в ходе анализа, и спустя 10 мин фотометрируют.

Метод позволяет определять 0,02—5,0% Ni в породах.

Отделение никеля от мешающих элементов производится экстракцией комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом хлороформом из слабоаммиачного раствора, содержащего соль винной кислоты. Растворимость диметилглиоксимата никеля в хлороформе при комнатной температуре составляет около 0,05 мг в 1 мл. Экстракция позволяет отделить никель от Fe (III), Al, Co, Cu и др. Извлечение никеля в хлороформ мешает присутствие больших количеств марганца, что может быть устранено восстановлением его солянокислым гидроксиаламином до Mn (II). Однако при высоких содержаниях марганца его лучше отделить, как указывалось выше. Из слоя хлороформа никель реэкстрагируют разбавленной соляной кислотой и определяют фотометрическим методом.

Метод применим для содержаний никеля от 0,001% и выше.

Навеску силикатной породы 0,5 г разлагают смесью HF и H_2SO_4 (1 : 1). Раствор выпаривают для удаления большей части серной кислоты. По охлаждении приливают 10—15 мл HCl (1 : 1) и растворяют соли при кипячении. Полученный раствор или его аликовтную часть, в зависимости от содержания никеля, помещают в делительную воронку емкостью 100 мл, добавляют 7 мл 20%-ного раствора виннокислого натрия (или сегнетовой соли), нейтрализуют аммиаком по лакмусу, добавляя несколько капель в избыток. Приливают 2—3 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксимиа, 3—4 мл хлороформа и экстрагируют в течение 1—2 мин. При значительном содержании никеля органический слой окрашивается в желтый цвет. Экстракцию повторяют 2—3 раза, сливая хлороформовые экстракты в другую делительную воронку, в которой промывают их раствором аммиака (1 : 50).

* В случае применения винной кислоты, а не ее соли, количество едкой щелочи соответственно увеличивают.

** Готовят 1%-ный раствор диметилглиоксимиа в 1%-ном растворе едкого натра.

*** Стандартный раствор готовят растворением 0,1 г металлического никеля в HCl (1 : 1) и разбавлением водой до 1 л. 1 мл полученного раствора содержит 100 мкг Ni. Титр раствора проверяют весовым путем [5].

Реэкстрагируют никель из хлороформового экстракта два раза порциями по 2 мл 0,5 н. раствора HCl. Полученный солянокислый раствор помещают в мерную колбу емкостью 50 мл. Подготовку раствора к фотометрированию производят, как было описано ранее, за исключением добавления раствора трилона Б. Фотометрируют, как было указано. Калибровочный график строят, как и для метода определения никеля, без экстракционного отделения. (Введение раствора трилона Б можно исключить.)

Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии

Метод основан на измерении степени поглощения резонансной линии 2320 Å. Источником излучения служит спектральная лампа с полым катодом [42; 65; 82; 110; 113]. При работе в пламени газа (расход газа 0,5 л/мин, расход воздуха 6 л/мин при давлении 1,2 кгс/см²) прямая пропорциональность между оптической плотностью пара и концентрацией никеля в растворе соблюдается до 30 мкг/мл.

Минеральные кислоты — соляная, азотная до 10% по объему, серная кислота до 5% — не оказывают влияния на поглощение. Натрий, магний, кальций, алюминий и железо до содержаний 2,5 мг/мл в расчете на окислы не мешают определению никеля. При содержании Fe₂O₃ выше 2,5 мг/мл наблюдается повышение поглощения никеля. Метод позволяет определять содержание никеля от 0,003% и выше.

Навеску породы разлагают в платиновой чашке или чашке из фторопласта-4 смесью фтористоводородной и серной кислот. По разложении пробы раствор выпаривают досуха. Остаток растворяют в 5%-ной соляной кислоте, раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки той же кислотой. Содержание никеля в растворе не должно превышать 30 мг/мл.

Полученный раствор фотометрируют по линии 2320 Å. В качестве шкалы стандартов используют растворы, содержащие Ni 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 мкг/мл в 5%-ной HCl *.

МЕДЬ

Медь в большинстве пород присутствует в следовых количествах. (При подготовке проб должны быть приняты предосторожности, чтобы пробы не были загрязнены вследствие применения сит из латуни).

Для определения малых содержаний меди применяют фотометрический, полярографический и атомно-абсорбционный методы. Фотометрические методы определения меди основаны на реакциях с дитиокарбаматом, дитизоном, *α*-фурилдиоксимом [12; 40; 81].

* Стандартный раствор никеля готовят растворением 1,0 г металлического никеля в HCl (1 : 1). Раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 л доводят до метки водой и перемешивают. 1 мл полученного раствора содержит 1 мг Ni.

Полярографический метод

Для полярографического определения меди обычно применяют хлоридно-аммиачный фон, в котором ионы двухвалентной меди восстанавливаются на капельном ртутном электроде в две стадии с образованием двух полярографических волн. Содержание меди определяют по высоте второй волны. В 1 M хлоридно-аммиачном растворе волна восстановления меди лежит в пределах приложенного напряжения поляризации от 0,35 в до 0,65 в (НКЭ) [50].

Определению меди мешают ионы таллия, потенциал восстановления которых совпадает с потенциалом восстановления меди, ионы кобальта при содержании более 0,5%, большие содержания железа и алюминия, гидраты которых выпадают в аммиачной среде в осадок, адсорбируя ионы меди. Растворенный кислород должен быть удален из растворов введением сульфита натрия. Метод позволяет определить содержания меди от 0,05% до 5,0%.

Навеску 0,1—1,0 г помещают в чашку из фторопласта-4, добавляют 10 мл HCl уд. веса 1,19, и кипятят до полного удаления сероводорода, затем добавляют 5—10 мл HNO₃ уд. веса 1,4, и 7—10 мл 40%-ной HF и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 0,5—1,0 мл H₂SO₄ (1 : 1) и нагревают до полного прекращения выделения паров H₂SO₄. Сухой остаток растворяют при нагревании в 5—10 мл HCl (1 : 1). Раствор охлаждают, нейтрализуют 25%-ным аммиаком до выпадения гидратов окислов и переносят вместе с осадком в мерную колбу емкостью 50 мл при помощи 20 мл хлоридно-аммиачного фона *. Раствор доводят до метки водой и полярографируют через 20—30 мин.

Для полярографического определения содержаний меди меньше 0,05% прибегают к ее концентрированию экстракцией.

Экстракционное концентрирование меди основано на способности диэтилдитиокарбамата меди количественно экстрагироваться четыреххлористым углеродом (хлороформом) из растворов с pH 4—11. Растворимость хелата 0,2 г в 100 мл, степень экстракции меди снижается в присутствии цианидов [112].

Проведение экстракции диэтилдитиокарбамата меди из растворов с pH 11, содержащих лимоннокислый аммоний (калий), мешает переходу в органический слой железа, связывающегося в цитратный комплекс. При наличии в пробах кобальта в растворе, из которого производится экстрагирование диэтилдитиокарбамата меди, вводят трилон Б, препятствующий экстракции кобальта.

Экстракт выпаривают и разрушают органическое вещество. Остаток растворяют и в полученном растворе полярографически определяют медь в пределах приложенного напряжения поляризации от 0,35 до 0,65 в (НКЭ).

Метод позволяет определять содержания меди от 0,001% до 1,0%.

К солянокислому раствору, полученному после разложения пробы, добавляют 15 мл 50%-ного раствора цитрата калия и аммиак до pH 11. Раствор переносят в делительную воронку, приливают 2—3 мл 2%-ного раствора ДДТК-Na и 5 мл CCl₄. Экстрагируют медь в течение 1 мин. Органический слой сливают в стакан емкостью 50 мл и повторяют экстракцию еще 2 раза, прибавляя каждый раз по 1 мл раствора ДДТК-Na и по 5 мл CCl₄. К объединенным

* Растворяют 100 г NH₄Cl в воде, добавляют 150 мл 25%-ного раствора NH₄OH, 100 г кристаллического или 50 г безводного Na₂SO₃, 50 мл 1%-ного раствора желатина и доводят объем водой до 1 л.

экстрактам приливают 10 мл воды, 3—5 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают на закрытой плите до удаления CCl_4 . Добавляют 2—3 мл хлорной кислоты и содержимое стакана выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 5—10 мл хлоридно-аммиачного фона, содержащего сульфит натрия и желатин, как указано выше, и полярографируют.

Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии

Метод основан на измерении степени поглощения резонансной линии 3247,5 Å. Источником света служит спектральная лампа с полым катодом [42; 65; 82; 110; 113]. При работе в пламени газа (расход газа 0,5 л/мин, расход воздуха 6 л/мин при давлении 1,2 кгс/см²) прямая пропорциональность между оптической плотностью паров пламени и концентрацией меди в испытуемом растворе сохраняется в интервале концентрации Cu 0—30 мкг/мл.

Определению меди методом атомной абсорбции не мешают соляная, азотная и серная кислоты при их содержании 2% по объему. Хлорная кислота не влияет и при более высоких концентрациях. Na_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 не мешают при содержании 2,5 мг/мл, Al_2O_3 — при содержании 10 мг/мл. При подготовке проб к фотометрированию следует избегать введения избытка нейтральных солей. Метод позволяет определять содержания меди в породах от 0,001% и выше.

Навеску 0,1—0,5 г в зависимости от содержания меди помещают в чашку из фторопласта-4, приливают 20 мл царской водки, нагревают, затем добавляют 5—10 мл (в зависимости от характера пробы) фтористоводородной кислоты и снова нагревают до разложения навески. Выпаривают раствор досуха. Остаток смачивают HCl (1 : 1) и повторяют выпаривание. Сухой остаток растворяют в 5%-ной HCl при нагревании. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 50—200 мл, с расчетом, чтобы содержание меди не превышало 30 мкг/мл.

Полученный раствор фотометрируют по линии 3247 Å. В качестве шкалы стандартов используют растворы, содержащие 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 мкг Cu в 1 мл 5%-ного раствора HCl (по объему)*.

СЕРЕБРО

Серебро встречается в природе в самородном виде, входит в состав ряда минералов, таких, как аргентит Ag_2S , пиаргирит Ag_3SbS_3 , кераргирит AgCl . Аргентит обычно находится вместе с медными и свинцовыми рудами. В горных породах серебро встречается в состоянии высокого рассеяния и в весьма малых количествах по отношению к другим компонентам.

* Стандартный раствор меди готовят растворением 1,0 г металлической меди в HNO_3 (1 : 1). Раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 л, доводят водой до метки, перемешивают. 1 мл раствора содержит 1 мг Cu.

Для определения малых количеств серебра предложен ряд фотометрических методов с использованием таких реагентов, как *p*-диметилбензилиденродамин, о-фенантролин, *a*, *a*'-дициридин, бромпирогалловый красный, дитизон. Наилучшие результаты были получены в лаборатории ЦНИГРИ при использовании дитизона.

Метод амперометрического титрования серебра раствором йодида калия также позволяет определять низкие содержания Ag.

Метод фотометрического титрования с дитизоном

Определение малых количеств серебра методом фотометрического титрования с дитизоном основано на образовании однозамещенного дитизоната серебра золотисто-желтого цвета, который образуется при добавлении дитизона и хорошо растворяется в четыреххлористом углероде, придавая последнему желтую окраску [33]. Оптимальный pH образования дитизоната серебра равен 4,7. Кроме серебра дитизонаты образуют также Mn (II), Fe (II), Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Cd, In (III), Sn (II), Pt (II), Au (I, III), Hg (II, I), Pb, Bi [70]. Константа нестойкости дитизоната Ag выше, чем многих других металлов. Влияние ряда ионов, образующих дитизонаты, устраняется добавлением трилона Б, который связывает в прочные комплексы Cu, Bi, Cd, Zn, Pb и ряд других элементов, трилонаты которых устойчивы при pH 4,7. Серебро с трилоном Б устойчивых комплексов не образует, pH раствора устанавливается с помощью ацетата натрия и серебро отделяется от основной массы мешающих ионов экстракцией раствором дитизона в четыреххлористом углероде. Реэкстрагируется серебро смесью равных объемов 0,03 н. раствора HCl и 20%-ного раствора NaCl. Конечное определение серебра производится методом фотометрического титрования раствором дитизона в четыреххлористом углероде при pH 4,7 в присутствии трилона Б. Определению серебра этим методом мешают Hg, Au и Pd. Ртуть удаляется прокаливанием пробы, золото при кипячении после добавления раствора трилона Б восстанавливается до металла и не мешает в дальнейшем ходе анализа.

Метод позволяет определять 0,0001—0,1% Ag при навеске 1 г и применим для силикатных пород и руд цветных металлов.

Навеску пробы 0,5—1,0 г разлагают в зависимости от состава смесью фтористоводородной и серной кислот с последующей обработкой сухого остатка азотной кислотой. Соли после разложения растворяют в 0,5 н. растворе HNO₃ при кипячении. Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают, промывают 0,5 н. раствором HNO₃, фильтр озолят в платиновом тигле, остаток обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами и сплавляют с пиросульфатом калия. Плав растворяют в воде и присоединяют к основному фильтрату. Объем фильтрата не должен превышать 100 мл.

В зависимости от предполагаемого содержания серебра весь объем или аликовтную часть его переносят в делительную воронку

емкостью 200 мл, добавляют 25 мл 10%-ного раствора трилона Б и сухой ацетат натрия до установления pH 4,7. Величину pH проверяют по универсальной индикаторной бумаге. Затем добавляют 5 мл 0,002%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и серебро экстрагируют в течение 2 мин. Если раствор дитизона при этом окрашивается в желтый цвет, то его сливают в другую делительную воронку, а к раствору добавляют новую порцию дитизона в CCl_4 и экстракцию повторяют. Эту операцию повторяют до тех пор, пока раствор дитизона не будет оставаться зеленого цвета. Все органические фракции собирают в делительную воронку емкостью 100 мл. Водный раствор пробы промывают четыреххлористым углеродом и смыв присоединяют к органическому экстракту. Экстракт промывают дважды водой и затем проводят реэкстракцию серебра. Для этого к экстракту добавляют 6 мл смеси равных объемов 0,03 н. HCl и 20%-ного раствора NaCl. Реэкстрагируют серебро в течение 2 мин, повторяя эту операцию дважды, а в случае больших количеств ($>0,01\%$ Ag) — трижды. Реэкстракты собирают в делительную воронку емкостью 100 мл, разбавляют водой приблизительно до 50 мл и промывают два раза четыреххлористым углеродом.

К промытому раствору добавляют 10 мл 10%-ного раствора трилона Б, сухой ацетат натрия до установления pH 4,7 по универсальной индикаторной бумаге и проводят экстракционное титрование серебра раствором дитизона в четыреххлористом углероде, последний добавляют небольшими порциями из микробюrette: 1,0; 0,5; 0,1 мл и т. д. После каждого добавления раствора дитизона воронку тщательно встряхивают в течение 0,5 мин и дают слоям полностью разделиться. Если слой дитизона окрашен в желтый цвет, его сливают, раствор в делительной воронке промывают 5 мл чистого четыреххлористого углерода и добавляют новую порцию дитизона. Эту операцию повторяют до тех пор, пока слой дитизона не приобретет постоянную зеленую окраску. По количеству раствора дитизона, пошедшего на титрование, определяют содержание серебра. Заранее устанавливают титр раствора дитизона в CCl_4 по стандартному раствору серебра * в тех же условиях, в которых проводится титрование пробы.

Амперометрический метод

Метод основан на титровании серебра раствором иодида калия в растворе с pH 2. После связывания ионов серебра в нерастворимый AgI избыточные ионы иода окисляются на платиновом врачающемся

* Стандартный раствор серебра готовят следующим образом. Раствор A. Навеску 0,158 г AgNO_3 , высущенного при 100°, растворяют в воде, добавляют HNO_3 с расчетом, чтобы концентрация была 0,1 н. Объем доводят водой до 100 мл. 1 мл раствора A содержит 1,0 мг Ag. Раствор B. 2 мл раствора A переносят в мерную колбу емкостью 200 мл и доводят 0,1 н. HNO_3 до метки. Содержание серебра в этом растворе составляет 10 мкг/мл.

электроде при потенциале +1 в. В качестве электрода сравнения используется меркур-иодидный [83].

При потенциале +1 в не восстанавливается ни один из обычных катионов, присутствие которых возможно в анализируемом растворе, т. е. определению серебра не мешают Fe, Cu, Zn, Pb и др. Присутствие марганца вызывает появление начального тока вследствие окисления марганца на платиновом электроде, однако на результаты титрования это влияния не оказывает. Окислители, в частности ион NO_3^- и хлор-ион, должны отсутствовать.

Породы и руды разлагают обработкой кислотами с доплавлением неразложившегося остатка.

Метод позволяет определять серебро в породах и рудах при содержании $1 \cdot 10^{-4} \%$ и выше.

Аппаратура

Амперометрическая установка с вращающимся платиновым электродом. Размер индикаторного (платинового) электрода: диаметр 0,5 мм, длина 4 мм, скорость вращения 500 об/мин.

Милливольтметроамперметр типа М-198 с чувствительностью 10^{-6} а/деление.

Источник тока — аккумулятор на 4 в.

Электрод сравнения — меркур-иодидный: металлическая ртуть, 4,2 г KI и 1,3 г HgI_2 на 100 мл насыщенного раствора KCl.

Навеску пробы 0,5 г разлагают при нагревании в платиновой чашке 25 мл смеси азотной и фтористоводородной кислот (4 : 1). После разложения навески раствор упаривают до небольшого объема (3—5 мл) и приливают 10 мл H_2SO_4 (1 : 1). Нагревают до выделения паров серной кислоты. Через 5—10 мин снимают чашку с плиты, охлаждают, обмывают стенки водой, и снова нагревают, упаривая раствор до 1—2 мл. Чашку охлаждают, приливают 20—30 мл воды, нагревают, чтобы растворить соли. Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают, фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озолят фильтр, и остаток доплавляют с пиросульфатом калия. Плав растворяют в воде и раствор присоединяют к основному.

Объединенный раствор помещают в мерную колбу емкостью 50—100 мл, доводят объем раствора до метки водой, перемешивают. Для титрования отбирают 5—20 мл аликовтной части раствора, нейтрализуют аммиаком до pH 2, проверяя по универсальной индикаторной бумаге, охлаждают и титруют серебро 0,0001 н. раствором KI.

Эквивалентную точку определяют графически.

ЗОЛОТО

В природе распространено преимущественно самородное золото в виде сплава с серебром (проба обычно 950—850, для некоторых месторождений известны повышенные содержания серебра), реже в состав самородков входят железо и медь, очень редко встречаются

разновидности золота, содержащие платиновые металлы. Золото содержится также в самородных серебре и висмуте.

Относительно крупные вкрапления золота находятся в кварцевых жилах, более или менее крупные самородки добываются из россыпных месторождений, но основную массу природного золота образуют тонкодисперсные частицы в рассеянном состоянии. По крупности этих частиц различают мелкокристаллическое золото с нижним пределом 100 мк (0,1 мм), микроскопическое от 100 до 0,1 мк и субмикроскопическое от 0,1 до 0,000145 мк (атомный радиус золота). Тонкодисперсное и субмикроскопическое золото в рассеянном виде содержится в толщах осадков, образующихся в процессах эрозии и в сульфидных минералах: пирите, арсенопирите, марказите, пирротине, халькопирите, сфалерите, галените, молибдените, тенантите, тетраэдрите, аргентите, пираргентите, антимоните, джемсоните, буланжерите, бурноните, айкините [32, 93].

Селениды и теллуриды золота являются единственными соединениями золота, найденными в природе в твердом состоянии. Теллуриды золота относятся к главнейшим золотосодержащим минералам. Известны теллуриды: калаверит AuTe_2 , кренерит AuAgTe_3 , сильванит AuAgTe_4 , петцит $(\text{AgAu})_2\text{Te}$.

Для определения золота в породах применяют флуориметрический метод с бутилродамином С.

Золото (III) с бутилродамином С в 12 н. H_2SO_4 образует соединение, раствор которого в бензole флуоресцирует; максимум флуоресценции находится при λ 590—595 нм [16]. Определяемый минимум из навески 10 г составляет 0,02—0,05 мкг Au.

Большое число элементов мешает флуориметрическому определению золота с бутилродамином С. Отделение главной массы мешающих элементов производится сорбцией золота активированным углем. Отделение от таллия и сурьмы достигается экстракцией бензолом ассоциата Au (III) с кристаллическим фиолетовым после предварительного восстановления указанных элементов до низших валентностей — Tl (I) и Sb (III). Замещают катион ассоциата — кристаллический фиолетовый — флуоресцентноспособным бутилродамином С и измеряют интенсивность флуоресценции.

Разложение горных пород производят царской водкой. Нерастворимый силикатный остаток может содержать заметное количество золота. Если этими потерями пренебречь нельзя, то нерастворимые силикаты разлагают смесью HF и HNO_3 в чашках из фторопласта-4 и после удаления кремнезема и ионов фтора остаток обрабатывают царской водкой. Полученный раствор присоединяют к основному или анализируют отдельно.

Сорбированное нерастворимым силикатным остатком золото (когда ведут определение золота из навески 5—10 г) можно учесть радиохимическим методом с использованием радиоактивного изотопа ^{198}Au .

Навеску 1—10 г породы (—200 меш) прокаливают в фарфоровом тигле или противни при температуре 500—600° в муфеле в течение

2—3 ч. Переносят в коническую колбу емкостью 150 мл, приливают 40 мл царской водки и слабо нагревают. Выпаривают раствор в течение 1—2 ч до объема 20 мл. Добавляют 50—60 мл воды, доводят до кипения и отфильтровывают нерастворимый остаток (синяя лента), собирая раствор в стакан емкостью 300 мл. Осадок промывают горячей водой 2—3 раза. Нагревают фильтрат до кипения, охлаждают, добавляют одну таблетку активированного угля марки «карболен» и немного фильтробумажной массы. Периодически перемешивают в течение 20—30 мин и отфильтровывают уголь, содержащий золото, через фильтр (синяя лента), промывают 2—3 раза теплой HCl (1 : 9) и прокаливают в фарфоровом тигле при температуре 700—800° до полного окисления. Осадок растворяют в 10 мл смеси HNO₃ уд. веса 1,40 и HCl уд. веса 1,19 в отношении 5 : 1, переводят раствор в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят объем до метки водой.

Отбирают аликовую часть раствора, содержащую не более 2 мкг золота, в стакан емкостью 50 мл, выпаривают раствор на песчаной или асBESTовой бане до объема 1—2 мл, затем на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в 1,5 мл смеси азотной и соляной кислот (5 : 1), стакан закрывают часовым стеклом и нагревают на асBESTовой или песчаной бане не более одной мин. Добавляют 4—5 мл воды и нейтрализуют 50%-ным раствором едкого натра до pH 3—4, добавляют 0,4 мл HNO₃ (1 : 1), по 5—6 капель 10%-ного раствора гидроксиламина и 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 0,5 мл 1%-ного раствора кристаллического фиолетового и воду до объема 9—10 мл. Переводят раствор в делительную воронку, приливают 15 мл бензола, 0,7 мл 0,5%-ного раствора бромистого калия и сразу экстрагируют в течение одной мин. Сливают водный раствор в другую делительную воронку и встряхивают 1 мин с 15 мл свежего экстрагента. Объединяют экстракты в одной из воронок, добавляют 10 мл царской водки, разбавленной водой в отношении 1 : 3, и встряхивают в течение 1 мин. Сливают водный раствор в стакан емкостью 50 мл, упаривают на песчаной или асBESTовой плитке до объема 2—3 мл, затем на водяной бане досуха (после этой операции пробы могут быть оставлены до следующего дня или на несколько дней).

Растворяют сухой остаток в 4-х каплях разбавленной смеси кислот (царская водка, разбавленная водой в отношении 1 : 3), прибавляют 1 мл 5%-ного раствора FeCl₃ в HCl (1 : 1), 3—4 капли пергидроля, закрывают часовым стеклом и кипятят при слабом нагревании, пока объем не уменьшится до 0,2—0,3 мл. Затем упаривают на водяной бане досуха и еще выдерживают в течение 5 мин. Добавляют 3 капли пергидроля, 1 мл HCl (1 : 1), 0,5 мл 0,1%-ного раствора кристаллического фиолетового и 9 мл воды. Переводят (не обмывая стакан) раствор в пробирку с притертой пробкой емкостью 25—30 мл, содержащую 6 мл бензона, и встряхивают 30 сек (операции, начиная с растворения сухого остатка в пергидроле и соляной кислоте, проводят без перерыва, не более чем с двумя растворами одновременно). Через 15—20 мин отбирают с помощью пипетки 5 мл экстракта

и помещают в другую экстракционную пробирку, содержащую 5 мл раствора для замещения *, 1 мл ацетона и 1 мл бензола. Встряхивают в течение 1 мин. Через 20 мин или более отбирают 5 мл экстракта и переносят в сухую пробирку, содержащую 1 мл ацетона. Измеряют интенсивность флуоресценции. При измерении флуоресценции на флуориметре ФО-1 в качестве первичных светофильтров применяют стекла: ЖС-17 (толщина 3 мм), СЗС-22 (толщина 9 мм), вторичные светофильтры: стекла ЖС-4 (3 мм), ВС-13 (3 мм), ОС-14 (3 мм). При измерении на флуориметре «Анализ-1» первичным светофильтром служит стекло с максимумом пропускания 546 нм, вторичным — стекло ОС-13. С каждой партией проб производят не менее двух холостых опытов.

Для построения калибровочного графика вносят в стаканы емкостью 50 мл стандартные растворы золота **, содержащие 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мкг Au, упаривают досуха, прибавляют 1,5 мл смеси HNO_3 уд. веса 1,40 и HCl уд. веса 1,19 в отношении 5 : 1, 4—5 мл воды, нейтрализуют едким натром и далее поступают, как описано в ходе анализа пробы. С каждой партией проб проверяют несколько растворов, соответствующих содержанию золота 0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 мкг, проводя их через ход анализа.

ЦИНК

Цинк широко распространен и находится в породах и минералах обычно в виде сульфида (сфалерита) и карбоната (смитсонита). В силикатных породах цинк присутствует в следовых количествах. Для определения малых содержаний цинка применяют фотометрические, полярографические и атомно-абсорбционные методы. Фотометрический метод основан на образовании комплексного соединения дитизоната цинка и описан рядом авторов [81].

Полярографический метод

Для полярографического определения цинка наиболее распространены методы, в которых в качестве полярографического фона используют растворы хлорида аммония, содержащие аммиак. В 1 M хлоридно-аммиачном растворе процесс восстановления цинка на капельном ртутном электроде необратим, и волна восстановления лежит в пределах приложенного напряжения поляризации от 1,2 до 1,6 в (НКЭ) [50].

* Раствор для замещения: к 90 мл 13 н. раствора H_2SO_4 прибавляют 10 мл 0,02%-ного раствора бутилродамина С, после охлаждения переводят в делительную воронку и дважды последовательно промывают 30—40 мл бензола, встряхивая в течение 1 мин; бензол отбрасывают.

** Стандартный раствор золота: 104 мг Au растворяют в 5 мл смеси HCl уд. веса 1,19 и HNO_3 уд. веса 1,40, в отношении 1 : 3. Переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят объем до метки вышеуказанной смесью кислот, разбавленной водой в отношении 1 : 1. Стандартные растворы, содержащие 100; 10; 1 и 0,1 мкг золота в 1 мл, готовят разбавлением основного раствора разбавленной водой смесью кислот в отношении 1 : 1.

Определению цинка мешает ряд элементов: кобальт, хром, теллур, селен, германий, повышенные содержания марганца, ванадия, никеля, волны восстановления которых совпадают или близки к волне восстановления цинка. Также мешают большие содержания железа и алюминия, с гидроокислами которых цинк соосаждается. При определении низких содержаний цинка его отделяют от мешающих элементов с помощью ионного обмена или экстракции.

Для отделения мешающих элементов ионным обменом навеску пробы 0,5—1,0 г помещают в стакан емкостью 100 мл, добавляют 20 мл HCl (1 : 1) и кипятят до прекращения выделения сероводорода, затем осторожно прибавляют 5—10 капель перекиси водорода, кипятят 5—10 мин и выпаривают досуха. Если цинк входит в кристаллическую решетку силиката, пробу разлагают смесью фтористо-водородной и серной кислот с последующим выпариванием досуха. К сухому остатку прибавляют 20 мл HCl (1 : 3), кипятят 2—3 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 3—4 раза той же кислотой. Фильтрат охлаждают и пропускают через колонку с анионитом ЭДЭ-10П, предварительно промытым соляной кислотой (1 : 1200) и переведенным в хлор-форму пропусканием 50 мл HCl (1 : 3) [62]. (Высота слоя анионита 12—15 см, диаметр 0,8—1,0 см). После прохождения раствора через смолу стакан и колонку промывают 100—150 мл HCl (1 : 3). Поглощенный анионитом цинк элюируют 150—200 мл HCl (1 : 100). Элюат собирают в стакан и выпаривают досуха, избегая перегревания. К сухому остатку прибавляют 2—3 капли HCl (1 : 1) и 10—25 мл хлоридно-аммиачного фона *. Через 15—20 мин полярографируют. Высоту полярографической волны измеряют по вычерченной полярограмме. Содержания цинка находят по градуировочному графику, построенному по данным полярографирования серии эталонных растворов с заданной концентрацией цинка. Стандартный раствор цинка готовят растворением 1,0 г металлического цинка в HCl (1 : 10). Раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 л, доводят до метки водой и перемешивают. 1 мл полученного раствора содержит 1 мг Zn.

Экстракционное концентрирование цинка основано на способности диэтилдитиокарбамата цинка количественно экстрагироваться четыреххлористым углеродом (хлороформом) из растворов с pH 4—11. Растворимость хелата 10,6 г в 100 мл [112]. Цианиды и трилон Б препятствуют экстракции цинка; в виде диэтилдитиокарбаматов из растворов с pH 11 не экстрагируются хром, теллур, селен, ванадий, мышьяк, марганец, железо. Мешают конечному полярографическому определению кобальт и большие содержания никеля.

Экстракт выпаривают, разрушают органическое вещество. Сухой остаток растворяют в хлоридно-аммиачном растворе и в нем поляро-

* Растворяют 25 г NH_4Cl в воде и переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, добавляют 40 мл 25%-ного раствора NH_4OH , 20 г кристаллического Na_2SO_3 или 10 г безводного, 10 мл 1%-ного раствора желатина, доводят водой до метки и перемешивают.

графически определяют цинк. Следует иметь в виду, что при определении цинка органическое вещество должно быть разрушено с особой тщательностью, иначе верхняя площадка полярографической волны получаетсяискаженной. Метод позволяет определять содержания цинка от 0,001% до 1,0%.

Ход анализа аналогичен описанному при определении меди.

После разрушения органического вещества смесью азотной и хлорной кислот и выпаривания досуха к остатку добавляют 1—2 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривание повторяют. Растворяют соли в хлоридно-аммиачном растворе и в нем полярографируют цинк.

Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии

Определение производят по измерению степени поглощения абсорбционной линии 2138,6 Å. Источником света служит спектральная лампа с полым катодом [42; 65; 82; 110; 113]. При работе в пламени газа (расход газа 0,5 л/мин, расход воздуха 6 л/мин при давлении 1,2 кгс/см²) прямая пропорциональность между оптической плотностью паров пламени и концентрацией цинка в распыляемом растворе сохраняется в узком интервале концентраций Zn 0—10 мкг/мл. Чувствительность определения составляет 0,05 мкг/мл/1%.

Определению не мешают содержания соляной и азотной кислот менее 10% по объему. При содержании H_2SO_4 10% по объему результат определения цинка занижен, что связано с повышением вязкости распыляемого раствора. Хлорная кислота в количестве 5% по объему не оказывает влияния. Натрий, кальций, магний при содержании 2,5 мг/мл, железо и алюминий при содержании 10—20 мг/мл в пересчете на окислы не мешают определению цинка. Присутствие SiO_2 в количествах 0,002 мг/мл приводит к занижению результатов. При подготовке раствора к фотометрированию следует избегать избытка нейтральных солей. Метод позволяет определять содержания цинка в породах от 0,002% и выше.

Навеску анализируемой породы 0,1—0,5 г (в зависимости от содержания цинка) помещают в чашку из фторопласта-4 или платиновую, добавляют 7—10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 10—15 мл фтористоводородной кислоты. Нагревают до разложения навески и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток растворяют в 5%-ной HCl, раствор переводят в мерную колбу емкостью 50—200 мл в зависимости от содержания цинка. Концентрация цинка в растворе не должна превышать 10 мкг/мл.

В полученном растворе фотометрируют цинк по линии поглощения 2138,6 Å. В качестве шкалы стандартных растворов используют растворы с содержанием Zn 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг/мл в 5%-ном растворе HCl.

РТУТЬ

Большие скопления ртути в природе не найдены. Наиболее распространены сульфиды ртути — киноварь, очень редко встречается самородная ртуть. Киноварь обычно сопровождает другие сульфиды

и сульфосоли — антимонит, пирит, арсенопирит, реальгар и др. Вмещающими породами являются кварц, халцедон, флюорит и другие образования, характерные для гидротермальных жил.

При прокаливании или сплавлении пород, содержащих киноварь, ртуть полностью улетучивается. При кислотном разложении и последующем выпаривании растворов в присутствии хлор-ионов ртуть улетучивается в виде хлорида. Одним из быстрых методов определения, особенно удобном при массовом анализе, является возгонка ртути в трубках типа Пенфильда с последующим ее растворением в растворе иода в иодистом калии и колориметрированием.

Из пробы ртуть отгоняют в стеклянных трубках типа Пенфильда. Отогнанную ртуть растворяют в растворе иода в иодиде калия и прибавляют сульфит меди. В результате обменной реакции с комплексным сульфитом меди образуется взвесь иодистого ртутномедного комплекса, которая примешивается к осадку белой иодистой меди и, в зависимости от содержания ртути, придает ему окраски от желтовато-розовой до красной. Образующаяся окраска комплекса $HgCuI_3 \cdot CuI$ визуально колориметрируется по шкале стандартов.

Метод позволяет определять ртуть из навески 1 г при содержании 0,001—0,00001% Hg [1; 5; 79].

Навеску тонкоизмельченной силикатной породы 1 г смешивают с 0,25 г MnO_2 * или в случае наличия сульфидов в пробе с 0,1—0,2 г измельченного металлического железа.

Приготовленную смесь помещают через капиллярную воронку в нижний шарик трубки Пенфильда длиной 20—25 см, на открытый конец трубки надевают капилляр. Нагревают нижнюю часть трубы, держа ее почти горизонтально, сначала на слабом пламени горелки для удаления влаги, затем пламя усиливают. Ртуть, которая в пробах обычно находится в виде киновари, выделяется и осаждается почти у места нагрева на более холодных частях трубы. Пламенем горелки зеркало ртути «сгоняют» на середину трубы (между шариками). Убедившись в полноте выделения ртути повторным нагреванием шарика с навеской, последний отплавляют и отбрасывают. В охлажденную часть трубы с конденсатом ртути наливают 1 мл 0,2%-ного раствора иода в 2%-ном растворе KI. Отогнанная ртуть растворяется в течение 5—10 мин. Содержимое трубы переносят в пробирку (рис. 4), трубку ополаскивают 0,6 мл раствора $CuSO_3$ **, раствор сливают в пробирку и встряхивают. Пробирку с суспензией оставляют в штативе. Через 5 мин сравнивают окраску осадка со шкалой

* Перекись марганца MnO_2 получают прокаливанием $KMnO_4$ в фарфоровой чашечке. После охлаждения к порошкообразной MnO_2 добавляют несколько капель жидкого стекла, тщательно перемешивают и снова нагревают на горелке до полного высушивания смеси. Перед употреблением полученную MnO_2 растирают в агатовой ступке.

** Вливают 20 мл 10%-ного раствора $CuSO_4$ в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 50 мл насыщенного на холода раствора Na_2SO_3 и перемешивают до полного растворения выпавшего осадка. К прозрачному раствору в качестве буфера приливают 30 мл 8%-ного раствора $NaHCO_3$ и перемешивают. Реактив быстро разлагается и годен лишь в течение 1 дня.

стандартов. При содержании ртути $1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}\%$ пользуются пробирками малого размера емкостью 7—8 мл; при содержании 3×10^{-4} — $3 \cdot 10^{-3}\%$ — большими пробирками, емкостью 25 мл *, так как вначале окраска осадка может быть очень интенсивной и при фотометрировании будет допущена ошибка.

По ходу анализа ведут холостой опыт. Шкалу стандартных растворов для содержаний ртути $1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}\%$ готовят следующим образом: в колориметрические пробирки емкостью 7—8 мл помещают 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 и 1,0 мл стандартного раствора В **, доливают объемы до 1,0 мл 0,2%-ным раствором иода в 2% растворе KI, приливают по 0,6 мл раствора CuSO₃, хорошо перемешивают взбалтыванием и дают отстояться. Шкала стандартов

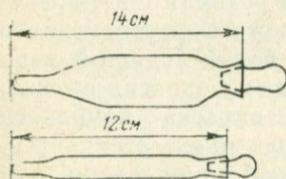


Рис. 4. Пробирки для фотометрирования ртути

пригодна в течение 1 дня. В случае если содержания ртути составляют $3 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$, для приготовления шкалы стандартных растворов в колориметрические пробирки емкостью 25 мл отбирают 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 и 1,0 мл стандартного раствора Б, доливают до метки 5 мл 0,2%-ным раствором иода в 2%-ном растворе KI, добавляют по 3 мл раствора CuSO₃, хорошо перемешивают и дают отстояться.

Высокая летучесть и давление паров элементарной ртути и ее природных соединенийrationально использованы в новом прогрессивном атомно-абсорбционном методе, где подготовка пробы и проведение анализа весьма просты. Для этой цели разработана специальная отечественная *** и зарубежная [121] аппаратура.

БОР

Бор довольно широко распространен в земной коре (см. раздел «Анализ боратов»). В породах с высоким содержанием кремнекислоты обычно отмечается присутствие минерала турмалина. Определение бора при малых его содержаниях производится фотометрическими методами.

* В этом случае возгон металлической ртути растворяют в 1 мл 1%-ного раствора йода в 10%-ном растворе KI. После растворения ртути разбавляют 4 мл воды, встряхивают и оставляют на 5—7 мин. Раствор переносят в колориметрическую пробирку емкостью 25 мл, трубку ополаскивают 3 мл раствора сульфита меди и жидкость присоединяют к основному раствору в колориметрической пробирке.

** Стандартные растворы. Раствор А. Навеску 0,2265 г высушенной при 90—100° HgI₂, х. ч., вносят в мерную колбу емкостью 1 л, в которую предварительно налито 200 мл 1%-ного раствора йода в 10%-ном растворе KI. По растворении соли раствор доливают водой до метки. 1 мл раствора А содержит 100 мкг Hg. Раствор Б готовят в мерной колбе емкостью 100 мл разведением 10 мл раствора А 0,2%-ным раствором йода в 2%-ном растворе KI. 1 мл раствора Б содержит 10 мкг Hg. Раствор В готовят разведением в 10 раз раствора Б 0,2%-ным раствором йода в 2%-ном растворе KI. 1 мл раствора содержит 1 мкг Hg.

*** Казеофизприбор (Алма-Ата), РАФ-1 и др.

Экстракционно-фотометрический метод

Метод основан на измерении интенсивности синей окраски бензольных экстрактов, содержащих соединение фторидного комплекса бора с кристаллическим фиолетовым — фторобората кристаллического фиолетового. Выполнение фотометрической реакции производится при строгом нормировании количества и концентраций применяемых реагентов для установления оптимального значения кислотности. Наиболее полное извлечение фторобората кристаллического фиолетового в органический слой достигается при содержании избыточной серной кислоты 0,05—0,07 г-экв/л [17; 46; 59].

Ход анализа предусматривает определение кислоторастворимого и общего содержаний бора. В первом случае вскрытие проб осуществляется 1%-ным раствором H_2SO_4 , во втором — сплавлением с $KNaCO_3$. Концентрации и количества применяемых реагентов подобраны для навесок, не превышающих 0,25 г. При определении общего содержания бора в кварцитах и минералах циркония и титана величина навески не должна превышать 0,15 г, так как кремний, титан и цирконий образуют со фтор-ионами более прочные соединения, чем бор, и введенные в раствор фтор-ионы расходуются в первую очередь на образование этих соединений.

При постоянном значении рН степень извлечения соединения бора экстрагентом уменьшается при повышении концентрации нейтральных солей в растворе, поэтому калибровочные графики для определения кислоторастворимого бора и бора общего имеют разные углы наклона. Определению бора мешают рений и tantal, при этом за 1 мкг бора могут быть приняты 20 мкг рения и 10 мкг tantalа.

Метод применим для определения от 0,003 до 1% бора.

Определение общего содержания бора. Навеску породы не выше 0,25 г (при анализе высококремнистых материалов не более 0,15 г) сплавляют в платиновом тигле с 3 г $KNaCO_3$ (навеску плавня берут на технических весах с погрешностью не более $\pm 0,02$ г). Тигель с плавом переносят в фарфоровый стакан емкостью 300 мл, куда предварительно влито 50 мл воды и 20,0 мл 4 н. раствора H_2SO_4 *. Серная кислота отмеривается бюреткой или пипеткой. После растворения плава (можно растворение вести при нагревании) тигель вынимают, ополаскивают водой и вносят в стакан 2,0 г NaF (отвешивают на технических весах с погрешностью не более $\pm 0,1$ г). Закрывают стакан часовым стеклом или фарфоровой чашкой, нагревают до кипения и кипятят 10 мин, контролируя длительность кипения каждой пробы.

Определение кислоторастворимого бора. Навеску породы не более 0,25 г помещают в фарфоровый стакан емкостью 300 мл, приливают 70 мл воды и из бюретки 4,0 мл 4 н.

* Серная кислота (1 : 8) 4 н. раствор. На титрование водного раствора 3,0 г $KNaCO_3$ по метиловому оранжевому должно пойти 11,5—11,9 мл раствора кислоты. В случае необходимости изменяют концентрацию кислоты до требуемого значения.

раствора H_2SO_4 . Закрывают стакан, нагревают до кипения и кипятят в течение 10 мин. Нагрев прекращают, вносят навеску 1,0 г NaF, снова нагревают до кипения и кипятят 5—7 мин, контролируя длительность кипения каждой пробы. Дальнейший ход анализа в обоих случаях одинаков. После охлаждения растворы переводят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят до метки водой, сразу переливают обратно в фарфоровый стакан или сосуд из полимерного материала и оставляют до следующего дня.

На следующий день отбирают 2—25 мл раствора, не взмучивая осадка, и помещают его в делительную воронку, куда предварительно налило 25 мл бензола *. Незамедлительно прибавляют 0,5 мл 1%-ного раствора кристаллического фиолетового и экстрагируют в течение 30 сек **. После расслоения жидкостей экстракт сливают в сухой стакан емкостью 50 мл и оставляют, закрыв часовым стеклом, на 40—60 мин до полного отстаивания раствора. Спустя указанное время фотометрируют экстракты относительно бензола на фотоколориметре с зеленым или оранжевым светофильтром (λ 584 нм). Проводят холостой опыт через ход анализа и учитывают его значение при расчете результатов.

При построении калибровочного графика для определения содержания общего бора в фарфоровые стаканы вводят 0; 20; 40; 60; 80; 100 и 120 мкг B_2O_3 ***, по 50 мл воды, по 20 мл 4 н. раствора H_2SO_4 , вносят по 3 г $KNaCO_3$, по 2,0 г NaF, кипятят раствор в течение 10 мин, и далее поступают по ходу анализа. Параллельно ведут холостой опыт.

При построении графика для определения содержания кислоторастворимого бора в фарфоровые стаканы вводят те же количества стандартного раствора бора, доводят дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют по 4,0 мл 4 н. раствора H_2SO_4 , по 1,0 г NaF, кипятят в течение 5 мин и далее поступают так, как описано в ходе анализа.

Фотометрический метод

Метод основан на взаимодействии борной кислоты с оксипроизводным антрахинона — кармином — в среде концентрированной серной кислоты. В присутствии бора окраска изменяется от карминово-красной к синей. Максимальное развитие окраски достигается через 2—3 ч; в хорошо закрытых сосудах интенсивность окраски сохра-

* Коэффициент распределения фторбората кристаллического фиолетового между бензолом и водой зависит от температуры, поэтому перед применением бензол необходимо выдержать в водяном термостате при температуре 20°.

** Рекомендуется пробы подготавливать и экстрагировать не серийно.

*** Стандартные растворы бора. Раствор А. Помещают в мерную колбу емкостью 100 мл 0,1775 г борной кислоты, перекристаллизованной и высушенной на воздухе, растворяют в воде и доводят объем до метки водой. 1 мл раствора А содержит 1 мг B_2O_3 . Раствор Б. 10 мл раствора А переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят объем раствора до метки водой. 1 мл раствора Б содержит 20 мкг B_2O_3 .

няется без изменения несколько дней [5]. Фотометрирование производят при длине волны λ 585 нм, чаще — визуально, сравнивая со шкалой стандартных серий, так как работа ведется в концентрированной H_2SO_4 .

Чувствительность метода 25 мкг B_2O_3 в 25 мл.

Определению бора не мешают железо, алюминий, медь, щелочные и щелочноземельные металлы. Мешают окислители (нитраты, хроматы) и титан, разрушающие краситель. Присутствие фторионов, образующих в кислой среде комплексное соединение с бором, приводит к занижению результатов. При отношении $F : B = 1 : 1$ результаты определения бора уменьшаются на 25—30%. Избыток солей в колориметрируемом объеме препятствует определению. Метод позволяет определять 0,01—5% B_2O_3 .

При анализе кислоторастворимых пород навеску 0,3—0,5 г помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 40—50 мл 0,4 н. раствора H_2SO_4 , вставляют обычную воронку и разлагают породу при слабом нагреве. По охлаждении раствор с осадком переносят в мерную колбу емкостью 200—250 мл, доливают до метки водой, перемешивают, дают отстояться осадку.

Анализируя породы, не разлагаемые кислотами, навеску 0,3—0,5 г сплавляют с шестикратным количеством карбоната натрия или спекают в фарфоровом тигле с 3 г смеси Эшка в течение 2—3 ч при температуре 900—1000°. Плав или спек выщелачивают водой, добавляют возможно меньший избыток H_2SO_4 для растворения осадка, раствор переносят в мерную колбу емкостью 200—250 мл и разбавляют водой до метки.

Для определения бора в фарфоровую чашку емкостью 50 мл помещают 5—25 мл аликвотной части, содержащей не более 0,3 мг B_2O_3 . Нейтрализуют раствор карбонатом натрия, добавляя небольшой избыток, и выпаривают на водяной бане досуха. К сухому остатку приливают 10—15 мл H_2SO_4 уд. веса 1,84, растворяют остаток и переносят в колориметрическую пробирку или сосуд Эggerца емкостью 25 мл с притертой пробкой. Чашку ополаскивают 5 мл H_2SO_4 уд. веса 1,84. Затем прибавляют 5 мл 0,025%-ного раствора кармина в H_2SO_4 уд. веса 1,84, доливают до метки H_2SO_4 , плотно закрывают пробирки и растворы перемешивают. Определение проводят через 4 ч или на другой день сравнением со шкалой стандартных растворов, приготовленных одновременно с пробами.

Для приготовления шкалы стандартных растворов в фарфоровые чашки емкостью 25—50 мл отбирают 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10 мл стандартного раствора B_2O_3 (раствор Б), добавляют немного Na_2CO_3 (как и в пробы) и выпаривают досуха. Соли растворяют в 15—20 мл серной кислоты, переносят растворы в колориметрические пробирки с притертymi пробками, добавляют по 5 мл раствора кармина и до метки H_2SO_4 уд. веса 1,84.

ГАЛЛИЙ

Галлий относится к числу редких рассеянных элементов. В малых количествах он находится в бокситах, каолинах, золе некоторых углей, цинковых обманках, железных рудах (магнетите, глинистом железняке, углистом железняке). Наибольшее количество галлия находится в германите, содержащем 0,3—1,0% Ga.

Определение галлия производят фотометрическими и флуориметрическими методами. Для фотометрического метода наиболее чувствительный реагент родамин С [43], флуориметрического — люмогаллион ИРЕА, затем морин [106]. Наиболее широко применяется родамин С, как для фотометрического, так и для флуориметрического определений.

Фотометрический метод

Метод основан на образовании комплексного соединения аниона хлоридного комплекса галлия с катионом основного красителя родамина С, извлекаемого органическим реагентом. Хлоргаллат родамина С окрашивает органический слой в красно-фиолетовый цвет и обладает красно-оранжевой флуоресценцией. Комплекс экстрагируется органическими смесями: бензол с ацетоном, бензол с диэтиловым эфиром или бензол с бутилацетатом [77; 96; 97; 118]. Фотометрирование ведется с зеленым светофильтром (λ 560 нм), растворы подчиняются закону Бера в интервале содержаний галлия от 0,8 до 8,0 мкг в 7 мл экстрагента.

Влияние мешающих катионов Au (III), Fe (III), Sb (V), Mo (VI), As (V), Te (IV), Tl (III) устраняется восстановлением их $TiCl_3$. В присутствии Tl (III) после добавления $TiCl_3$ раствор нагревают до начала кипения, так как таллий на холода восстанавливается медленно [49]. При высоком содержании цинка, алюминия и некоторых других элементов (более 10 мг в аликовтной части раствора, взятой для определения) извлечение галлия в органическую fazu снижается. Фиолетово-розовая окраска меди при ее содержании в анализируемом растворе более 0,5 мг мешает определению галлия, так же ведет себя и ванадий, но это проявляется при недостатке $TiCl_3$. В присутствии больших количеств мешающих элементов галлий выделяют экстракцией бутилацетатом из солянокислого раствора в присутствии восстановителя хлорида титана (III). Полное извлечение галлия в органический слой — бутилацетат — достигается однократной экстракцией. Реэкстракция осуществляется водой [103].

В силикатных породах для устранения влияния примесей после переведения навески в раствор достаточно восстановления неокислившимся хлоридом титана (III) при условии отсутствия окислителя в растворе.

Метод позволяет определять галлий при содержании его от 0,005 до 0,2%.

Навеску породы 0,2—0,5 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 10—15 мл 40%-ной фтористоводородной

кислоты, 3—5 мл H_2SO_4 уд. веса 1,84 и разлагают при нагревании. Раствор выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 1—2 г $K_2S_2O_7$ и несколько капель H_2SO_4 уд. веса 1,84. Осторожно сплавляют до получения прозрачного плава и удаления паров серной кислоты. После охлаждения приливают 10—20 мл HCl (1 : 1) и слабо нагревают под стеклом до полного растворения остатка. Раствор из чашки переносят в мерную колбу емкостью 50—100 мл. Чашку смывают HCl (1 : 1), раствор присоединяют в ту же колбу. По охлаждении доливают до метки той же кислотой и перемешивают.

Из раствора отбирают 2—5 мл аликвотной части раствора в сухую пробирку с притертой пробкой емкостью 40—50 мл. Если аликвотная часть раствора меньше 5 мл, доливают до 5 мл HCl (1 : 1). К раствору прибавляют 1—2 мл раствора $TiCl_3$ *, перемешивают и оставляют на 3—5 мин. Затем прибавляют 0,5 мл 0,5%-ного раствора родамина С, растворенного в HCl (1 : 1), вновь перемешивают, прибавляют 7 мл смеси бензола и ацетона (9 : 1), взбалтывают в течение 1—2 мин и оставляют для разделения фаз на 45 мин.

В присутствии больших количеств мешающих элементов аликвотную часть раствора 20—25 мл (из общего объема 50—100 мл) выпаривают в фарфоровой чашке диаметром 9 см на водяной бане до влажных солей. Остаток растворяют в 10—15 мл HCl (1 : 1) и переносят в делительную воронку емкостью 50—100 мл. Прибавляют $TiCl_3$ до устойчивой фиолетовой окраски и оставляют на 3—5 мин. Затем приливают равный объем бутилацетата и экстрагируют в течение 2—3 мин. После расслоения водный слой отбрасывают, экстракт промывают 5 мл HCl (1 : 1), встряхивая раствор примерно полминуты. После расслоения фаз сливают нижний водный слой, а галлий, находящийся в органической фазе, дважды реэкстрагируют порциями воды по 10 мл, встряхивая каждый раз в течение 1 мин. Водные реэкстракти сливают в фарфоровую чашку, прибавляют 0,1 г $NaCl$ и вышаривают на водяной бане до влажных солей. Остаток растворяют в HCl (1 : 1), раствор переводят в мерную колбу емкостью 25 мл и дополняют до метки той же кислотой. Отбирают 5 мл раствора в пробирку с притертой пробкой, прибавляют 1 мл раствора $TiCl_3$ и остальные реактивы, как при определении галлия без отделения мешающих элементов. Параллельно анализируют холостую пробу.

Помещают органический слой в сухую кювету толщиной 1 см. Раствор фотометрируют на фотоколориметре с зеленым светофильтром относительно органического слоя холостой пробы, проведенной через ход анализа. Расчет содержания галлия ведут по калибровочному графику.

* Продажный 15%-ный раствор $TiCl_3$ перед употреблением разбавляют равным объемом HCl уд. веса 1,19. Частично окислившийся хлорид титана для работы не пригоден. В этом случае раствор хлорида титана пропускают через колонку, наполненную гранулированным цинком, а затем разбавляют равным объемом HCl уд. веса 1,19.

Для построения калибровочного графика в ряд пробирок с притертыми пробками отбирают 0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 мл стандартного раствора В *. Объемы в пробирках доводят до 5 мл HCl (1 : 1), перемешивают, прибавляют все реактивы, как и в пробы, и через 45 мин после отстаивания экстрагента помещают раствор в кюветы толщиной 1 см и фотометрируют.

Флуориметрический метод

Метод основан на измерении интенсивности флуоресценции комплекса хлоргаллата родамина С в экстрагенте [106; 108]. Флуоресценция не меняется в течение 3—4 ч. Максимум спектра возбуждения флуоресценции ацетоно-бензольного экстракта хлоргаллата родамина С находится около λ 565 нм, максимум излучения — около λ 590 нм. Определению мешают те же элементы, что и при фотометрировании. Метод более чувствителен и меньше подвержен влиянию мешающих элементов, чем фотометрический, и позволяет определять содержания Ga от 0,00003 до 0,01 %.

Разложение навески, ход анализа без отделения от мешающих элементов и отделение галлия экстракцией бутилацетатом от мешающих элементов, производят так же, как описано в фотометрическом варианте.

Органический слой помещают в сухую пробирку для флуориметрирования и измеряют флуоресценцию на флуориметре. Расчет содержания ведут по калибровочным графикам.

Для построения первого калибровочного графика (0,01—0,1 мкг) в пробирки с притертыми пробками отбирают 0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 мл стандартного раствора Д, содержащего 0,1 мкг/мл Ga. Для второго графика (0,1—3 мкг) отбирают 0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0; 3,0 мл стандартного раствора Г, содержащего 1 мкг/мл Ga. Объемы в пробирках доводят до 5 мл HCl (1 : 1), перемешивают, прибавляют все реактивы, как при фотометрировании. Через 45 мин после отстаивания экстрагента растворы помещают в пробирки для флуориметрирования и измеряют флуоресценцию. При работе на флуориметре ФО-1 применяют первичный светофильтр из трех стекол С32-22 толщиной 3 мм; вторичный — стекла Ж-4, ОС-14, ОС-13 толщиной 3 мм каждое.

* Раствор А. Навеску металлического галлия 0,1 г растворяют в 10 мл HCl (1 : 1) с добавкой нескольких капель пергидроля. Выпаривают до суха на водяной бане, остаток растворяют в 20—30 мл HCl (1 : 1), раствор по охлаждении переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают до метки той же кислотой. Раствор Б. Переносят 10 мл раствора А в мерную колбу емкостью 100 мл и дополняют HCl (1 : 1) до метки. 1 мл раствора Б содержит 100 мкг Ga. Раствор В. Переносят 10 мл раствора Б в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят HCl (1 : 1) до метки. 1 мл раствора В содержит 10 мкг Ga. Раствор Г. Переносят 10 мл раствора В в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят HCl (1 : 1) до метки. 1 мл раствора Г содержит 1 мкг/мл Ga. Раствор Д. Переносят 10 мл раствора Г в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят HCl (1 : 1) до метки. 1 мл раствора Д содержит 0,1 мкг Ga. Стандартные растворы Г и Д готовят в день флуориметрирования.

Индий относится к числу наиболее рассеянных элементов. Самостоятельные минералы индия не известны. В незначительных количествах он присутствует во многих минералах железа, марганца, вольфрама и некоторых разновидностях мусковитов и лепидолитов. В некоторых сульфидных минералах — галените, халькопирите, франкените содержание его достигает 0,1%, в цианидрите до 1%. Повышенное содержание индия (до 1%) встречается в цинковых обманках полиметаллических месторождений, особенно образовавшихся при высоких температурах [103]. В кассiterитах содержание индия колеблется от десятитысячных до сотых долей процента, в окисленных продуктах станинина — достигает сотых долей процента, в деревянистом олове — десятых долей процента [7; 100; 101].

При химическом анализе индий в породах определяют фотометрическими и флуориметрическими методами. Наиболее чувствительны реакции индия с родаминами, хотя они мало специфичны. Широко применяются для определения индия родамин С [7; 36; 37] и родамин БЖ [20; 106].

Флуориметрический метод определения индия с родамином С основан на образовании в кислой среде соединения аниона бромидного комплекса индия с катионом основного красителя родамина С, экстрагируемого смесью ацетона и бензола. В ультрафиолетовых лучах экстракт броминдата родамина С обладает оранжевой флуоресценцией, интенсивность которой пропорциональна концентрации индия в интервале от 0,05 до 60 мкг в 10 мл экстрагента. Максимум спектра возбуждения флуоресценции экстракта находится около 560 нм, спектра излучения — около 590 нм. Оптимальными условиями проведения флуоресцентной реакции является смесь 9 н. раствора H_2SO_4 и 1,5 н. $NaBr$ [17]. Окрашенное соединение экстрагируется смесью бензола и ацетона (9 : 1). Вместо указанной смеси кислот можно употреблять 2,5 н. раствор НВг. В этом случае чувствительность метода несколько ниже.

В аналогичных условиях флуоресцирующие соединения образуют Sn (II), Au (III), Sb (V), Hg (I, II), Tl (I, III), Te (IV), дают розоватофиолетовую окраску Fe (III), Cu (I, II), V (V).

Устраняют влияние мешающих элементов осаждением их аммиаком с последующей экстракцией, ионообменным способом или со-осаждением с метилвиолетом [37]. Для отделения мешающих элементов в силикатных породах применяется экстракция бутилацетатом. Олово удаляется в виде летучего галогенида при бромировании в присутствии окислителей и многократного выпаривания раствора досуха.

Экстракционный способ основан на экстрагировании индия в виде комплексного аниона $InBr_4^-$ бутилацетатом из 5 н. раствора НВг. Fe (III) предварительно восстанавливают тиосульфатом натрия до двухвалентного, не экстрагируемого бутилацетатом. После однократной экстракции с индием остаются галлий, частично, железо

и медь. Индий реэкстрагируют соляной кислотой с перекисью водорода: при этом галлий остается в экстракте. Влияние оставшихся в реэкстракте следов железа и меди при флуориметрировании устраняется добавлением аскорбиновой кислоты и тиомочевины. Последующей реэкстракцией водой из бутилацетата может быть извлечен галлий (см. стр. 166). Метод позволяет определять содержания In от $3 \cdot 10^{-5}$ до 0,1%.

Разложение. Навеску силикатной породы 0,1—1,0 г обрабатывают при нагревании в платиновой чашке 15—20 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты и 10—15 мл HNO_3 уд. веса 1,40 до полного разложения пробы. Выпаривают досуха, обработку азотной кислотой повторяют 2—3 раза. К остатку прибавляют 3—5 мл HNO_3 уд. веса 1,40; разбавляют горячей водой, переводят раствор в фарфоровую чашку диаметром 7—9 см и выпаривают досуха на водяной бане.

Если проба разложилась неполностью, нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают водой, подкисленной азотной кислотой. Фильтр сжигают в платиновом тигле, остаток сплавляют с пиро-сульфатом калия, плав растворяют в азотной кислоте, раствор присоединяют к азотнокислому фильтрату и выпаривают досуха.

Если нерастворимый остаток содержит кассiterит, его отфильтровывают и фильтр сжигают в фарфоровом тигле. Остаток переносят в железный тигель, в котором предварительно сплавлена едкая щелочь. Прибавляют равное количество перекиси натрия и сплавляют при температуре 800—900°. После охлаждения плав выщелачивают водой, раствор с осадком переносят в стакан и разбавляют горячей водой с таким расчетом, чтобы концентрация щелочи не превышала 5%. Нагревают до кипения и кипятят 3—5 мин. После отстаивания осадок отфильтровывают и растворяют в горячей HBr уд. веса 1,38. Стенки железного тигля также смывают бромистоводородной кислотой. Раствор переносят в фарфоровую чашку к остатку от выпаривания азотнокислого раствора и выпаривают досуха на водяной бане.

Если силикатные породы содержат включения цветных металлов (меди, молибдена и др.), навеску растворяют в стакане при нагревании в 10—15 мл HCl уд. веса 1,19, добавляют 5—10 мл HNO_3 уд. веса 1,40 и нагревают до разложения темных частиц породы. Раствор выпаривают до 5—6 мл, разбавляют горячей водой, прибавляют нитрат аммония и осаждают гидраты полутоновых окислов аммиаком до ясного запаха. Осадку дают сконденсироваться при слабом нагревании, затем его отфильтровывают, промывают 20%-ным раствором нитрата аммония с добавкой аммиака. Фильтрат отбрасывают. Осадок растворяют в азотной кислоте и удаляют кремнезем обработкой фтористоводородной и азотной кислотами, как указано выше.

Экстракционное отделение индия от мешающих элементов. К сухому остатку в фарфоровую чашку прибавляют 3—5 мл HBr уд. веса 1,38 и 1—2 капли 30%-ной перекиси водорода, нагревают под стеклом на водяной бане. После прекращения бурной

реакции раствор выпаривают досуха. Обработку бромистоводородной кислотой повторяют 2—3 раза, последний раз без перекиси водорода. К сухому остатку бромидов приливают 10—15 мл 5 н. раствора НВг* и растворяют остаток на холода при помешивании. Затем прибавляют около 0,1 г КІ и при помешивании по кристаллу тиосульфат натрия до полного восстановления железа (раствор обесцвечивается или устанавливается постоянная желтая окраска) и 1—2 кристалла избытка. Раствор переводят в делительную воронку емкостью 50 мл, смывая чашку двумя порциями по 1—2 мл 5 н. раствора НВг. Прибавляют бутилацетат в количестве, равном объему раствора и промывных вод, и экстрагируют индий в течение 2—3 мин при энергичном встряхивании. После расслаивания нижний слой отбрасывают, слой бутилацетата промывают 2—3 раза по 5 мл 5 н. раствором НВг, добавляя первый раз 1—2 кристалла тиосульфата натрия.

В делительную воронку с экстрактом приливают 6 н. раствор HCl в количестве, равном объему бутилацетата, и 1—2 капли 30%-ной перекиси водорода. Энергично встряхивают 1—2 мин, при этом индий переходит в солянокислый раствор, галлий остается в органическом слое **. После отстаивания нижний слой сливают в стакан емкостью 50 мл и реэкстракцию повторяют. Объединенные солянокислые реэкстракти выпаривают досуха на водяной бане. Если сухой остаток окрашен в темный цвет, прибавляют несколько капель концентрированных азотной и серной кислот и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают водой, прибавляют H_2SO_4 уд. веса 1,84, и выпаривают до полного удаления свободной кислоты. К остатку прибавляют HCl и выпаривают досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют дважды. Параллельно ведут холостую пробу.

Флюориметрирование. При определении содержаний индия 3—5·10⁻⁵% используют всю навеску. При больших содержаниях индия берут аликвотную часть раствора. Для этого к сухому остатку прибавляют 1—2 мл HCl уд. веса 1,19, после растворения остатка раствор переводят в мерную колбу емкостью 25—30 мл и доводят до метки водой. Отбирают 5—20 мл аликвотной части раствора в стакан емкостью 50 мл и выпаривают на водяной бане.

К сухому остатку в стакан на холода прибавляют 8 мл смеси 9 н. раствора H_2SO_4 и 1,5 н. раствора NaBr ***, 1 мл 15%-ной свежеприготовленной аскорбиновой кислоты и 1 мл 2,5%-ного водного раствора тиомочевины и раствор перемешивают. Добавляют 1 мл

* В колбу емкостью 1 л помещают 716 мл НВг уд. веса 1,38 и доливают водой до метки.

** Галлий из органического слоя можно реэкстрагировать водой (двумя порциями по 10 мл) и определять, как было указано в разделе «Определение галлия».

*** Смесь 9 н. раствора H_2SO_4 и 1,5 н. раствора NaBr готовят перед употреблением, смешивая равные объемы 18 н. H_2SO_4 и 3 н. NaBr. Кислота серная, 18 н. раствор: 504 мл H_2SO_4 уд. веса 1,84 вливают в воду, охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 1 л, доливают водой до метки. Бромид натрия, 3 н. раствор: 417 г NaBr·2H₂O растворяют в воде, переводят в мерную колбу емкостью 1 л и доливают водой до метки.

0,25%-ного водного раствора родамина С, вновь перемешивают и переносят содержимое стакана в пробирку емкостью 50 мл с пришлифованной пробкой. Затем приливают 10 мл смеси бензола с ацетоном (9 : 1) и экстрагируют бромидат родамина С в течение 1—2 мин. Если содержание индия в аликовтной части более 60 мкг, экстракт можно разбавить смесью бензола и ацетона в 2—3 раза. Добавочное разведение учитывают при вычислении результатов. Экстракт отстаивают в течение 20—30 мин. Органический слой сливают в сухую пробирку для флуориметрии и измеряют флуоресценцию на флуориметре. Расчет содержания ведут по калибровочным графикам.

Индий определяют по стандартной шкале визуально, применяя в качестве источника для возбуждения флуоресценции лампы ПРК-4 или СВДШ-250-3 со светофильтром УФС-3.

Строят два калибровочных графика. Для построения первого калибровочного графика в пробирки с притертymi пробками отбирают 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8 мл стандартного раствора Г*. Для второго графика отбирают 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8 мл стандартного раствора В. Добавляют по 8 мл смеси 9 н. раствора H_2SO_4 и 1,5 н. раствора NaBr, затем по 1 мл 15%-ного раствора аскорбиновой кислоты и все реактивы в том же порядке, что и для проб. Через 30—40 мин после отстаивания экстрагента растворы сливают в пробирки для флуориметрии и измеряют флуоресценцию. Шкалу готовят одновременно с пробами, их стабильность сохраняется в течение одного дня.

ТАЛЛИЙ

Таллий относится к числу рассеянных элементов. Он встречается в весьма малых количествах в породах и минералах в ассоциации со щелочными металлами, цинком, свинцом, железом и другими элементами, например в сильвине, карналлите, лепидолите, ауните, сфалерите, пирите, гематите, брауните и других минералах. Концентрируется таллий в некоторых продуктах переработки указанных минералов.

Из минералов таллия известны: крукацит, лорандит, гутчинсонит, врбайт, авиценнит [103].

При химическом определении таллия в породах применяются обычно фотометрические методы.

* Основной стандартный раствор А. Растворяют 0,1 г металлического индия в 50 мл HCl уд. веса 1,19, разбавляют водой, переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой до метки. 1 мл раствора А содержит 1 мг In. Раствор Б. Переносят 10 мл раствора А в мерную колбу емкостью 100 мл и дополняют смесью 9 н. H_2SO_4 и 1,5 н. NaBr до метки. 1 мл раствора Б содержит 100 мкг In. Раствор В. Переносят 10 мл раствора Б в мерную колбу емкостью 100 мл и дополняют до метки той же смесью, что и при приготовлении раствора Б. 1 мл раствора В содержит 10 мкг In. Раствор Г. Переносят 10 мл раствора В в мерную колбу емкостью 100 мл и дополняют той же смесью до метки. 1 мл раствора Г содержит 1 мкг In. Стандартные растворы В и Г готовят в день флуориметрирования.

Экстракционно-фотометрический метод определения таллия с кристаллическим фиолетовым основан на измерении интенсивности сине-фиолетовой окраски органического экстракта соединения хлоридного анионного комплекса трехвалентного таллия ($TlCl_4$) с кристаллическим фиолетовым ($\lambda_{\text{макс}} 570 \text{ нм}$). Экстракция соединения в органический слой происходит из 0,15—0,20 н. солянокислого раствора. Одновалентный таллий окисляют до трехвалентного перекисью водорода в присутствии хлорида железа (катализатор); в этих условиях окисления сурьмы не происходит [15, 17, 18]. Мешают определению таллия Sb (V), Au (III) и Hg (II). Оши отделяются по ходу анализа цементацией на медной проволоке.

Метод позволяет определять содержания таллия от 0,0002% и выше.

Навеску породы 0,2—1,0 г в платиновой чашке смачивают водой и добавляют 15 мл 40%-ной HF , 5 мл HNO_3 уд. веса 1,40 и 5 мл H_2SO_4 (1 : 1). Чашку нагревают до разложения пробы и удаления паров серной кислоты.

При анализе руд разложение производят царской водкой при нагревании. После уменьшения объема до 3—5 мл дальнейшее выпаривание ведут на водяной бане досуха, затем 2—3 раза проводят обработку остатка 5—10 мл HCl уд. веса 1,19, выпаривая каждый раз досуха.

К сухому остатку приливают 20 мл 2,5%-ной HCl , нагревают для растворения солей до кипения, охлаждают и отфильтровывают нерастворимый остаток через фильтр небольшого диаметра. Промывают остаток водой до объема фильтрата 30—35 мл. Фильтрат нагревают до кипения и опускают в него медную спираль, предварительно очищенную разбавленной азотной кислотой и промытую водой. Через 2—3 мин спираль вынимают, обмывают небольшим количеством дистиллированной воды. Если поверхность спирали покрылась налетом цементировавшегося металла, опускают новую спираль. Этую операцию продолжают до тех пор, пока поверхность спирали после 2—3-минутного кипячения в исследуемом растворе не перестанет покрываться темным налетом. По окончании цементации раствор охлаждают до комнатной температуры, его объем должен составлять 20—25 мл. Если при цементации выделялось большое количество мешающих элементов, кислотность раствора могла значительно понизиться, в этом случае необходимо в раствор добавить 0,5 мл HCl уд. веса 1,19.

Для окисления таллия до трехвалентного состояния в холодный раствор прибавляют по каплям при тщательном помешивании пергидроль до растворения образовавшихся солей одновалентной меди и 5—6 капель избытка. Если в породе содержится мало железа, предварительно добавляют 1 мл 10%-ного раствора $FeCl_3$. Оставляют стоять 30—40 мин. Затем раствор переносят в делительную воронку, доводят объем водой до 40 мл, вводят 10 капель 0,2%-ного раствора кристаллического фиолетового, перемешивают и прибавляют 15 мл толуола. Экстрагируют окрашенное соединение таллия в течение 1 мин.

После разделения слоев водную фазу сливают в другую делильную воронку, а слой толуола помещают в пробирку с притертой пробкой *. К водному раствору добавляют 5 капель кристаллического фиолетового, 15 мл толуола и повторяют экстракцию. Если второй толуольный экстракт бесцветен, его отбрасывают. При правильно проведенном анализе второй экстракт должен быть примерно в 10 раз менее интенсивно окрашен, чем первый. Если интенсивность окраски второго экстракта мало отличается от первого, следует провести анализ повторно, взяв меньшую навеску. Экстракт фотометрируют на фотоколориметре с зеленым или желтым светофильтром. При фотометрировании, после того как кювета наполнена раствором, ему дают отстояться в течение 2—3 мин, а затем проводят измерение. Если экстракт сильно окрашен, его аликовотную часть (5—10 мл) разбавляют толуолом.

Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб емкостью 50 мл отбирают 1; 2; 3; 4; 5; 6; 10 мл стандартного раствора Б **. В каждую из колб добавляют по 5 мл HCl уд. веса 1,19 и по 7 мл 10%-ного раствора FeCl₃. Растворы охлаждают до комнатной температуры, добавляют по 10 капель 30%-ной H₂O₂, доводят объемы до метки водой и перемешивают. Дают растворам отстояться в течение 30—40 мин. Затем отбирают по 5 мл раствора в делильную воронку, где доводят объем водой до 40 мл. Прибавляют по 10 капель 0,2%-ного раствора кристаллического фиолетового, по 15 мл толуола и экстрагируют окращенное соединение таллия в течение 1 мин. Измеряют оптические плотности полученных растворов, как было указано.

ГЕРМАНИЙ

Германий является типичным рассеянным элементом, встречается в природе часто, но в очень малых количествах. Содержание германия в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-4}\%$ от ее веса. Собственных минералов германия немного, наиболее распространенными из них являются: германит, встречающийся в ассоциации с медными сульфидными минералами в Юго-Западной Африке; аргиродит, встречающийся в виде неясных мелких моноклинных кристаллов или плотными массами; конфильдит — одна из разновидностей аргиродита, в которой часть германия замещена оловом; ультрабазит — сульфоантимонит ртути, германия и свинца; реньерит, представляющий собой железистую разновидность германита; штоттит — самый богатый германиевый минерал, содержащий до 29% Ge [103].

* Краны и пробки нельзя смазывать вазелином. Не следует также пользоваться резиновыми пробками.

** Раствор A. Растворяют 0,1 г металлического таллия в 10 мл HNO₃ уд. веса 1,40. Раствор выпаривают на водяной бане досуха, затем добавлением HCl уд. веса 1,19 при последующем выпаривании раствора досуха удаляют HNO₃ в присутствии нескольких капель H₂SO₄ (1 : 1). Остаток растворяют в 5%-ном растворе H₂SO₄ (по объему) и объем раствора доводят той же кислотой до 1 л 1 мл раствора A содержит 0,0001 г Tl. Раствор B. Разбавляют 50 мл раствора A водой до 500 мл 1 мл раствора B содержит 10 мкг Tl.

Основная масса германия рассеяна в виде изоморфной примеси в силикатных породах, благодаря близости ионных радиусов четырехвалентного положительного германия ($0,44 \text{ \AA}$) и четырехвалентного положительного кремния ($0,39 \text{ \AA}$). Германий обнаружен также в сульфидных и железных рудах, в минеральных водах. Сравнительно в больших количествах германий встречается в каменных углях.

Так как содержания германия составляют в основном малые доли процента, то для его химического определения применяют фотометрические методы.

Фотометрический метод

При подборе способа разложения проб необходимо учитывать возможность потери германия, поскольку в присутствии хлоридов образуется летучий тетрахлорид германия (86°). В зависимости от состава проб для разложения могут быть использованы сочетания различных кислот и сплавление. Силикатные породы разлагаются смесями фтористоводородной, фосфорной и азотной или фтористоводородной, серной и азотной кислот, а также сплавлением с перекисью или карбонатом натрия.

В ходе анализа германий должен быть отделен от ряда элементов, таких, как железо, титан, цирконий, молибден, ванадий, сурьма, олово, мышьяк, вольфрам, фосфор и др., которые мешают его фотометрическому определению. Отделение германия от мешающих элементов может быть выполнено отгонкой тетрахлорида германия из 6 н. раствора HCl в присутствии фосфорной кислоты, которая связывает в комплексные соединения олово, титан, цирконий, ниобий, tantal, молибден, вольфрам, удерживая их в растворе. Если в пробах присутствует сурьма, в дистилляционную колбу добавляют перманганат калия для окисления сурьмы до пятивалентной, которая не перегоняется [57].

Более простым способом отделения германия является экстракционный, основанный на экстракции тетрахлорида германия из 9 н. раствора HCl четыреххлористым углеродом с последующей реэкстракцией водой. Ускоренный экстракционно-фотометрический метод основан на экстракции германия после разложения пробы четыреххлористым углеродом и фотометрировании непосредственно в органическом слое [104].

Для фотометрического определения германия наибольшее применение нашел реагент фенилфлуорон. В 1 н. растворе HCl германий с фенилфлуороном образует труднорастворимое соединение красного цвета. Для удержания фенилфлуороната германия в растворе в качестве защитного коллоида применяется желатин. Измерение оптической плотности растворов производится в интервале длин волн 500—530 нм. При измерении интенсивности окраски с увеличением концентрации германия наблюдается некоторое отклонение от закона Бера. Фенилфлуорон не является вполне специфичным реагентом на германий. Аналогичную реакцию с реагентом дают Ga ,

Ti (IV), Sn (II и IV), Sb (III) *, Bi, Mo (VI), Fe (III) и As (III), в больших количествах Nb, Ta и W. Сильные окислители — хромат, перманганат, хлор, разрушают реагент, также являются помехой. Мешающие элементы отделяют в ходе анализа.

Метод пригоден для определения от 0,0001 до 1,0% Ge.

Разложение проб. 1-й вариант. Навеску пробы 0,25—1,0 г в зависимости от содержания германия помещают в платиновую чашку. Добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1), 5 мл HNO_3 и 20 мл 40%-ной HF. Чашку помещают на водяную баню. После того как пары фтористоводородной кислоты будут полностью удалены, чашку переносят на горячую плиту и раствор выпаривают до густых паров серной кислоты. Затем раствор в чашке охлаждают, стенки ее тщательно обмывают дистиллированной водой, и вновь выпаривают до паров серной кислоты. Эту операцию повторяют дважды, затем выпаривают до полного удаления паров серной кислоты.

2-й вариант. Навеску пробы 0,25—1,0 г в зависимости от содержания германия помещают в платиновую чашку, добавляют 5 мл азотной, 10 мл фосфорной и 20 мл фтористоводородной кислот. Чашку нагревают на водяной бане до полного удаления фтористоводородной кислоты и оставляют на горячей плите в течение 15—20 мин. При высоком содержании марганца фосфорнокислый остаток окрашен в фиолетовый цвет. В этом случае остаток растворяют в воде, добавляют 0,3—0,5 г метабисульфита натрия и вновь выпаривают до сиропообразного остатка. Чашку охлаждают, обмывают водой и содержимое доводят до сиропообразного остатка.

Выделение германия. Метод отгонки. Остаток после разложения переносят в колбу дистилляционного прибора (рис. 5), ополаскивая чашку 5—10 мл 6 н. раствора HCl. Добавляют 0,5 мл H_3PO_4 , присоединяют колбу к дистилляционному прибору и отгоняют тетрахлорид германия при умеренном кипении. Дистиллят собирают в приемник, содержащий ~5 мл воды. Ведут отгонку до тех пор, пока в колбе не останется ~1 мл. Прибору дают остить, затем вливают в колбу через дефлегматор еще 5 мл 6 н. раствора HCl и повторяют отгонку, собирая дистиллят в тот же приемник. Отсоединяют колбу от прибора, споласкивают холодильник небольшим количеством воды, собирая последнюю в приемник. Дистиллят из приемника переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают.

В случае присутствия в пробе сурьмы при отгонке германия добавляют 0,5 г $KMnO_4$ для окисления Sb (III) до Sb (V), которая не отгоняется. Хлор, попадающий при этом в дистиллят, восстанавливаются добавлением сульфита натрия. Затем в аликвотной части раствора титрованием 2 н. раствором NaOH проверяют кислотность. В аликвотную часть, взятую для фотометрирования, добавляют недостающее количество HCl, чтобы ее концентрация была 2 н.

* Sb (III) содержится в красных резиновых шлангах, поэтому они не должны использоваться в дистилляционном приборе.

Метод экстракции. К остатку послѣ разложения пробы приливают 25 мл 9 н. раствора HCl и содержимое переносят в делильную воронку ёмкостью 100 мл. К раствору добавляют 15 мл CCl₄ и смесь энергично встряхивают в теченіе 2 мин. После расслаивания нижний слой сливают в другую делильную воронку, а из солянокислого раствора еще дважды экстрагируют германий, применяя каждый раз по 15 мл CCl₄. После третьей экстракции солянокислый раствор отбрасывают, а органические слои объединяют в делильной воронке. Объединенный органический слой промывают 10 мл 9 н. раствора HCl, промывание повторяют до тех пор, пока промывная жидкость не станет бесцветной. Промывную жидкость отбрасывают. В делильную воронку с промытым экстрактом добавляют 5—7 мл воды для реэкстракции и энергично встряхивают в теченіе 2 мин. После расслаивания водный слой сливают в мерную колбу ёмкостью 25 мл. Реэкстракцию повторяют еще два раза. В колбу добавляют 2 мл HCl уд. веса 1,19, доводят объем раствора до метки водой и перемешивают.

Фотометрирование. В колбу ёмкостью 25 мл отбирают аликовотную часть полученного раствора (5—20 мл), добавляют 2,5 мл 1%-ного раствора желатина, 2,5 мл 0,05%-ного спиртового раствора фенилфлуорона и доводят до метки водой в случае выделения германия отгонкой или 1 н. раствором HCl при использовании экстракционного отделения; конечный раствор должен быть 1 н. по HCl. Спустя 30 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с зеленым светофильтром (508 нм). В качестве нулевого пользуются раствором, в 50 мл которого содержится 5 мл раствора желатина, 5 мл раствора фенилфлуорона и 40 мл 1 н. раствора HCl. Содержание германия вычисляют по калибровочному графику. Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб ёмкостью 25 мл отбирают 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 мл стандартного раствора германия, что соответствует 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 мкг Ge*. Добавляют по

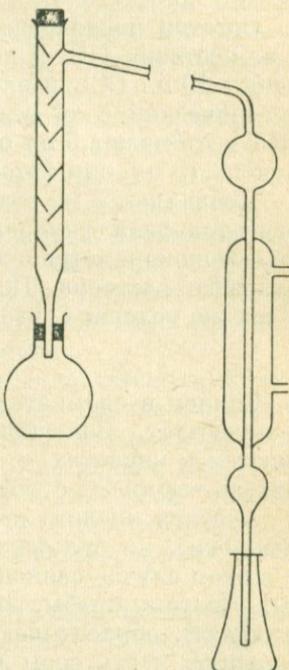


Рис. 5. Прибор для отгонки германия

* Стандартный раствор германия готовят растворением 0,072 г чистой двуокиси германия в 50 мл воды, содержащей несколько капель аммиака. Раствор разбавляют водой, нейтрализуют аммиак HCl (1 : 1) но индикатору парапнитрофенолу и добавляют 2—3 капли в избыток. Раствор доводят водой до 500 мл. 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг Ge. 10 мл полученного раствора разбавляют водой до 100 мл. В 1 мл вновь полученного раствора содержится 10 мкг Ge. Последним раствором пользуются при построении калибровочного графика.

10—15 мл 1 н. раствора HCl, по 2,5 мл раствора желатина, по 2,5 мл раствора фенилфлуорона, доводят объемы 1 н. раствором HCl до меток и перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность растворов.

Ускоренный экстракционно-фотометрический метод

Остаток после разложения пробы переносят при помощи 20 мл 9 н. раствора HCl в делительную воронку емкостью 100 мл, добавляют 10 мл CCl₄ и экстрагируют германий в течение 2 мин. Затем органический слой отделяют, промывают пять раз 9 н. раствором HCl и отбирают 5 мл органического слоя в пробирку, градуированную на 10 мл, для фотометрического определения германия.

Добавляют 2 мл этилового спирта и 3 мл 0,05%-ного спиртового раствора фенилфлуорона. Раствор перемешивают и фотометрируют на фотоколориметре с зеленым светофильтром (508 нм) относительно нулевого раствора. Построение калибровочного графика проводят в тех же условиях, что и анализ проб.

СВИНЕЦ

Свинец в силикатных породах присутствует обычно в следовых количествах. Большинство природных соединений свинца растворяются в кислотах — соляной, азотной или царской водке. Растворитель выбирают с учетом состава пробы.

Азотная кислота переводит в растворимые соли все окисленные минералы, но сульфиды могут при этом окислиться до сульфатов, и в этом случае свинец может перейти в нерастворимый остаток [5; 50]. Поэтому пробы, содержащие растворимые в кислотах сульфиды (галенит), обрабатывают сначала соляной кислотой, чтобы удалить большую часть серы в виде сероводорода, а затем вводят азотную кислоту или другой окислитель.

Извлечению свинца в раствор мешает повышенное содержание в пробе бария, который обычно присутствует в виде сульфата бария. Ионы свинца способны внедряться в кристаллическую решетку сульфата бария и не извлекаются при кислотной обработке. Чтобы уменьшить процесс соосаждения свинца с барием, в пробу при разложении навески вводят избыток ионов бария. При содержании бария более 2% осаждают сульфат свинца вместе с сульфатом бария, осадок отфильтровывают и переводят в карбонаты кипячением в 5%-ном растворе карбоната натрия, карбонаты растворяют в соляной кислоте.

Для химического определения малых количеств свинца применяют фотометрические и полярографические методы. Фотометрические методы основаны на образовании дитизонатных комплексов свинца и описаны в ряде руководств [81; 102]; известен также рубеанатный метод определения [5].

Для полярографического определения свинца применяют различные полярографические фонны: солянокислый, аскорбиново-

ацетатный и аскорбиново-цитратный. Ионы свинца в этих растворах восстанавливаются на капельном ртутном электроде, образуя хорошо выраженную полярографическую волну.

В солянокислой среде определению низких содержаний свинца мешают большие осцилляции на полярограмме. В аскорбиново-ацетатной среде полярограмма свинца не имеет максимума и осцилляции незначительны. Этот фон удобен для определения низких содержаний ($0,1$ мкг/мл Pb) [84]. Определению свинца в этом растворе мешают многие элементы, от которых свинец отделяют хроматографическим или экстракционным способами.

В аскорбиново-цитратном ($1,5$ — 2 М) фоне потенциал полуволны свинца равен $-0,52$ в (НКЭ), и осцилляции на полярограмме незначительны. В этом растворе медь восстанавливается при более положительном потенциале и до 5% не мешает определению свинца. Олово, мышьяк, сурьма восстанавливаются при более отрицательных потенциалах и при содержании олова до 5% , мышьяка и сурьмы до 1% практически не оказывают влияния на определение. Мешает определению свинца таллий, потенциал восстановления которого совпадает с потенциалом восстановления свинца.

Полярографическое определение без отделения мешающих элементов. Навеску $0,5$ — $1,0$ г помещают в стакан, смачивают водой, добавляют 15 — 20 мл HCl уд. веса $1,19$ и кипятят в течение 20 мин. Раствор упаривают до 3 — 5 мл, прибавляют 10 мл воды и нагревают до кипения. Если свинец находится в кристаллической решетке силиката, пробу разлагают смесью азотной и фтористоводородной кислот с последующим выпариванием досуха и растворением остатка в соляной кислоте.

Солянокислый раствор вместе с нерастворимым остатком переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют $0,1$ — $0,2$ г аскорбиновой кислоты, приливают 30 мл $2M$ раствора цитрата аммония* и доводят объем до метки водой. Полярографируют не позднее чем через 1 — $1,5$ ч, в пределах приложенного напряжения поляризации $0,40$ — $0,65$ в (НКЭ). Высоту полярографической волны измеряют по вычерченной полярограмме. Для приготовления эталонных растворов в ряд мерных колб емкостью 50 мл вводят: $0,0$; $0,25$; $0,5$; $1,0$; $2,5$; $5,0$; 10 мл стандартного раствора Pb **, прибавляют по $0,5$ мл $15\%-ного$ раствора $FeCl_3$, по 1 — 2 мл HCl уд. веса $1,19$, по $0,1$ г аскорбиновой кислоты и по 30 мл $2M$ раствора цитрата аммония. Доводят растворы до меток водой и полярографируют.

Метод позволяет определять содержание свинца от $0,05$ до 5% .

Полярографическое определение после отделения от мешающих элементов ионным обменом. Раствор, полученный после разложения навески (объем не более 100 мл, концентрация $HCl 1 : 10$),

* Растворяют 452 г соли двухзамещенного цитрата аммония в 700 — 800 мл воды и переводят в мерную колбу емкостью 1 л.

** Растворяют $1,0$ г металлического свинца в HNO_3 ($1 : 1$), раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 л, доводят до метки водой. 1 мл полученного раствора содержит 1 мг Pb.

пропускают через колонку с анионитом ЭДЭ-10п в хлор-форме (высота слоя анионита 12—16 см, диаметр колонки 0,8—1,0 см). Предварительно через смолу пропускают 100 мл HCl (1 : 10). Стенки стакана и колонку после прохождения раствора промывают 80—100 мл HCl (1 : 10). При этом все элементы, кроме свинца и висмута, проходят в фильтрат.

Элюируют свинец 100—150 мл HCl (1 : 1200), собирая элюат в стакан. Висмут остается адсорбированным на колонке и может быть затем извлечен теплой HNO₃ (1 : 20). Элюат, содержащий свинец, выпаривают досуха, прибавляют 0,1 г аскорбиновой кислоты и точный объем (10 или 25 мл) ацетатного фона *.

После растворения аскорбиновой кислоты добавляют несколько капель аммиака до перехода окраски из желтой в голубую (pH 8) и через 5—10 мин полярографируют в пределах приложенного напряжения поляризации от 0,2 до 0,8 в (НКЭ). Высоту полярографической волны измеряют по вычерченной полярограмме. Содержание свинца находят по градуировочному графику, построенному по данным полярографирования растворов с заданной концентрацией свинца.

Полярографическое определение с предварительным экстракционным концентрированием. Экстракционное концентрирование свинца основано на способности диэтилдитиокарбамата свинца количественно экстрагироваться четыреххлористым углеродом (хлороформом) из растворов с pH 4—11. Растворимость хелата 0,2 г/100 мл [112]. На экстракцию не оказывают влияния цианиды, цитраты. Трилон Б при высоких значениях pH раствора препятствует экстракции.

Экстракция диэтилдитиокарбамата свинца из растворов с pH 11, содержащих лимоннокислый аммоний (калий), препятствует переходу в органический слой железа, которое связывается в цитратный комплекс. Олово, сурьма, мышьяк не экстрагируются в этих условиях. Совместно со свинцом экстрагируются медь, кадмий, таллий. Медь и кадмий при невысоких содержаниях не мешают полярографическому определению свинца. При повышенном содержании меди (больше 2%) экстракцию свинца проводят в присутствии цианидов. Определению свинца мешает таллий.

Метод позволяет определять свинец при содержании от 0,001% до 1,0%.

Ход анализа аналогичен описанному для экстракционного выделения меди (см. стр. 151—152). К объединенным экстрактам приливают 10 мл воды, 3—5 мл HNO₃ уд. веса 1,4 и выпаривают на закрытой плите до удаления CCl₄. Добавляют 2—3 мл хлорной кислоты и содержимое стакана выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 20—30 мг аскорбиновой кислоты и 10 мл

* Растворяют в воде 10 г ацетата натрия, добавляют 25 г ледяной уксусной кислоты, 2,5 мл раствора CuCl₂, содержащего Cu 1 мг/мл, переносят раствор в мерную колбу емкостью 1 л. Добавляют 10 мл 0,1%-ного спиртового раствора фиолетового спирта и доводят водой до метки.

1 M раствора цитрата аммония. Через 5—10 мин раствор полярографируют. По ходу анализа проводят холостой опыт.

В качестве шкалы стандартов используют растворы, содержащие 10, 20, 50, 100, 200, 500 мкг Pb в полярографируемом объеме. Для этого в стаканы емкостью 50 мл вносят 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 мл стандартного раствора свинца *, по 1—2 мл HNO₃ и по 2—3 мл HClO₄ и содержимое стаканов выпаривают досуха. К сухим остаткам прибавляют по 20—30 мг аскорбиновой кислоты и 10 мл 1M раствора цитрата аммония.

СЕЛЕН И ТЕЛЛУР

Селен и теллур представлены в природе многочисленными минералами, главным образом селенидами и теллуридами различных металлов (тяжелых и благородных). Известны также самородные селен и теллур, двуокиси SeO₂ и TeO₂ и соли селенистой, теллуристой и теллуровой кислот. Селен и реже теллур преимущественно в малых количествах находятся во многих сульфидах (пирит, халькопирит, арсенопирит, сфалерит, галенит, киноварь, молибденит и др.) и в элементарной сере. Установлено присутствие следов селена в гипсе, селен содержится в углях и лигнитах некоторых месторождений, в ископаемой древесине, в фосилизированных остатках рыб. Повышенные концентрации селена встречаются в почвенном покрове и растениях некоторых регионов. В силикатных породах Se и Te содержатся обычно как незначительная примесь в виде вышеуказанных форм.

Для извлечения селена и теллура в раствор применяется разложение кислотами **, сплавление с едкой щелочью, карбонатом натрия, перекисью натрия и со смесями этих плавней, а также спекание со смесями карбоната натрия с окислами магния, цинка, марганца и перманганатом калия. Для растворения самородной серы, иногда встречающейся в силикатных породах, рекомендована перекись водорода в водоспиртовом едком натре [111].

Фотометрический и флуориметрический методы определения селена с 3,3'-диаминобензидином и фотометрический метод определения теллура с этилродамином С

Селенистая кислота в кислой среде при pH 1,5—2,5 образует с избытком хлорида 3,3'-диаминобензидина (тетрагидрохлорид 3,3',4,4'-тетрааминодифенила, C₁₂H₁₄N₄·4HCl) окрашенное соединение 3,4-диаминофенилпиазоселенол или монопиазоселенол

* Стандартный раствор свинца готовят разбавлением водой в 10 раз основного стандартного раствора, содержащего 1 мг/мл Pb (см. стр. 179). 1 мл полученного раствора содержит 100 мкг Pb.

** Известно много вариантов разложения минеральными кислотами: HNO₃+KI; HNO₃+HClO₄; HNO₃+HF; HNO₃+H₂SO₄; H₂SO₄+HBr; HClO₄+HF; царская водка и обратная царская водка (HNO₃:HCl=3:1); HNO₃+раствор брома в CCl₄; HCl+H₂O₂.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Se}$. Монопиазоселенол при рН 8,0—8,5 количественно экстрагируется ароматическими углеводородами. Раствор монопиазоселенола в толуоле или ксилоле используется для фотометрического определения селена [8, 29, 52, 53, 107, 119, 120].

Максимум светооглощения монопиазоселенола в растворе толуола соответствует длине волны 418 нм. По приведенным ниже прописям возможно фотометрическое определение от 2 до 25 мкг Se. Монопиазоселенол в растворе толуола флуоресцирует желто-оранжевым светом; флуоресценцию возбуждают светом с λ 420 нм, а интенсивность излучения измеряют при λ 600 нм. По приведенной ниже прописи с использованием отечественного флуориметра ФО-1 возможно флуориметрическое определение от 0,2 до 1 мкг Se.

Анион бромидного комплекса теллура TeBr_6^{2-} в сернокислом растворе образует с катионом этилродамина С окрашенное соединение, экстрагирующееся бензолом [15; 97]. Оптическую плотность экстрактов измеряют при длине волны 550—560 нм. По приведенной ниже прописи возможно фотометрическое определение от 1 до 12 мкг теллура.

Фотометрическому и флуориметрическому определению селена с 3-3'-диаминобензидином мешают многие элементы, а также окислители, взаимодействующие с реагентом, и восстановители, выделяющие элементарный селен. Фотометрическому определению теллура с этилродамином С мешают HNO_3 , восстановители и ряд металлов, образующих в условиях метода окрашенные соединения. Таким образом, определение селена и теллура возможно только после отделения мешающих элементов, а для определения селена необходимо еще и присутствие на последней стадии анализа маскирующих веществ, устраняющих влияние посторонних примесей.

Для пород, бедных сульфидами и не содержащих органических веществ, применяют разложение азотной кислотой. В этом случае селен и теллур переходят в раствор в виде селенистой и теллуристой кислот. Раствор денитруют выпариванием с серной кислотой, силикатный остаток отделяют. Для отделения металлов, извлеченных азотной и серной кислотами, элементарные селен и теллур осаждают гипофосфитом на коллекторе-мышьяке из соляно-сернокислого раствора в присутствии катализатора — ионов меди. Осадок мышьяка, содержащий селен и теллур, растворяют в смеси концентрированных соляной и азотной кислот.

Для фотометрического и флуориметрического определения селена получают монопиазоселенол в оптимальных для этой реакции условиях: в присутствии сульфосалициловой кислоты, трилона Б, мочевины, разрушающей окислы азота. После нейтрализации аммиаком экстрагируют монопиазоселенол ксилолом и измеряют оптическую плотность экстракта или интенсивность его флуоресценции.

Соосаждение теллура с мышьяком сопровождается сорбцией осадком коллектора некоторых количеств железа, меди, олова и сурьмы, полностью или в значительной части в осадок с теллуром переходят ртуть, золото, платина. Ртуть, сурьму и олово отгоняют

в виде бромидов. Золото (до 100 мкг) восстанавливается до элементарного состояния при дымлении сернокислых растворов. Для отделения теллура от железа, меди, платины, а также от оставшихся в растворе следов ртути, золота и олова применяют способ экстракционного концентрирования.

Определение теллура в материалах, содержащих органические вещества, требует предварительного удаления последних. По опыту работы лаборатории ВСЕГЕИ при непродолжительном низкотемпературном обжиге (1—2 ч, 500—600°) углистых сланцев и углей не наблюдается потерь теллура. Аналогичные результаты были получены при обжиге полиметаллических сульфидных руд и концентратов *.

Для разложения силикатных пород спеканием применяют смесь Эшка [8]. В присутствии больших количеств сульфидов, самородной серы или органических веществ применяют смесь, содержащую окислители — перманганат и двуокись марганца [53; 58]. После разложения спеканием и выщелачивания спека водой металлы, образующие нерастворимые окислы и карбонаты, остаются почти полностью в остатке. Количество сохраняется в нерастворимом остатке также теллур и золото. Селен в виде селената натрия полностью переходит в водную вытяжку. Селеновую кислоту восстанавливают в селенистую в 4,0—4,5 н. растворе HCl при нагревании в присутствии бромида калия и сульфосалициловой кислоты **.

Для устранения мешающего действия элементов, переходящих в водную вытяжку спека, на фотометрическое определение селена с 3,3'-диаминобензидином в анализируемый раствор после восстановления Se (VI) до Se (IV) вводят трилон Б. При этом связываются в прочные комплексы (трилонаты и сульфосалицилаты) большинство мешающих элементов. Молибден не мешает в количестве до 150 мг, V (V), восстановленный нагреванием с соляной кислотой и бромидом калия, — до 20 мг; Cr (VI), восстановленный в этих условиях до Cr (III), комплексуется трилоном Б при pH 4—5 при кипячении в течение 10—15 мин и также не мешает в количестве до 40 мг. Алюминий и кремневая кислота в тех количествах, в каких они обычно находятся в водной вытяжке спека, определению не препятствуют.

После восстановления Se (VI) и введения маскирующих средств получают экстракт монопиазоселенола в ксиоле и определяют селен фотометрическим или флуориметрическим методами.

Разложение кислотами. Навеску 0,5—2,0 г помещают в стакан емкостью 250 мл, добавляют 20—40 мл HNO₃ уд. веса 1,40 и, закрыв стакан часовым стеклом, оставляют на ночь. На следующий день нагревают, не допуская кипения, до прекращения образования бурых паров окислов азота, снимают стекло и медленно выпаривают

* Низкотемпературное сжигание используется для концентрирования теллура (и мышьяка) в пелетучем остатке от больших навесок газовой серы [64].

** При концентрации HCl \geqslant 3 н. начинается замена группы OH в H₂SeO₃ на атомы хлора, в 11,5 н. растворе HCl равновесие смещается полностью в сторону образования SeOCl₂ · 2H₂O [114].

до объема 5—10 мл. Добавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают, обмывают струей воды стенки стакана и снова нагревают до начала выделения белых паров H_2SO_4 . Охлаждают, добавляют 25 мл воды и нагревают до кипения. Нерастворимый остаток отфильтровывают (синяя лента), собирая прозрачный фильтрат в коническую колбу емкостью 200 мл. Стакан и фильтр с остатками промывают 5—6 раз горячей водой.

Серебро препятствует взаимодействию селена с 3,3'-диамино-бензидином, его отделяют в виде хлорида. Для этого после отделения нерастворимого остатка фильтрат нагревают до 70—80° и осаждают серебро 5%-ным раствором $NaCl$, добавляя 3—4 капли осадителя в избыток. Оставляют на ночь в затемненном месте. Фильтруют (синяя лента) и промывают осадок $AgCl$ небольшими порциями 0,01 н. раствора HCl .

К раствору от предыдущих операций объемом примерно 50 мл приливают равный объем HCl уд. веса 1,19 и перемешивают.Добавляют 1 мл 2%-ного раствора сульфата меди и 1 мл раствора арсената натрия, содержащего 2 мг мышьяка (0,85 г $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ в 100 мл воды). Нагревают почти до кипения и добавлением при перемешивании небольших порций кристаллического гипофосфита натрия восстанавливают Fe (III) до обесцвечивания раствора. Вносят в избыток 2 г гипофосфита натрия и кипятят в течение 20 мин до коагуляции осадка мышьяка. Оставляют на 2—3 ч или на ночь.

Отфильтровывают осадок мышьяка (белая лента), промывают 4 раза 0,1%-ным свежеприготовленным раствором гипофосфита натрия в HCl (1 : 9), а затем три раза теплой водой. Промытый осадок растворяют на фильтре 5—10 мл горячей смеси кислот HCl уд. веса 1,19 и HNO_3 , уд. веса 1,40 в отношении 95 : 5. Полученный раствор переносят в мерную колбу и разбавляют водой до метки 50 мл. Из аликвотных частей определяют селен и теллур.

Для фотометрического определения селена отбирают пипеткой аликвотную часть раствора, содержащую от 2 до 25 мкг Se; для флуориметрического определения — от 0,2 до 1 мкг. Добавляют 1 мл 50%-ного раствора мочевины, перемешивают и оставляют на 20 мин. Добавляют 5 мл 5%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, затем 25%-ным раствором аммиака устанавливают pH раствора 1,0 (проба универсальной индикаторной бумагой). Добавляют 3 мл 2%-ного раствора трилона Б и доводят аммиаком pH раствора до 2. Приливают 2 мл 0,5%-ного раствора 3,3'-диаминобензидина и оставляют в затемненном месте на 1 ч. Доводят аммиаком pH раствора до 8,0—8,5. Переносят полученный раствор, объем которого около 50 мл, в делительную воронку емкостью 150—200 мл. Добавляют 15 мл ксилола (толуола) и экстрагируют в течение 1 мин. Водную fazу отбрасывают, а органическую сливают в сухой стакан емкостью 25 мл и фильтруют через сухой фильтр (белая лента, диаметр 3—4 см) в сухую пробирку с притертой пробкой.

Измеряют оптическую плотность экстракта на фотоколориметре с фиолетовым светофильтром. Содержание селена в аликовтной части раствора пробы определяют по соответствующему графику. Параллельно ведут холостой опыт.

Флуориметрический метод определения селена. На результаты флуориметрического определения селена влияют продукты окисления 3,3'-диаминобензидина. Поэтому необходимо работать со свежеперекристаллизованным реагентом *, все аналитические операции с момента добавления реагента выполнять при электрическом освещении, а на период образования монопиазоселенола раствор ставить в затемненное место.

Отделение селена от мешающих элементов, получение монопиазоселенола и экстрагирование его ксилолом (толуолом) производят, как описано для фотометрического определения после разложения пробы азотной кислотой.

Экстракт монопиазоселенола флуориметрируют. При работе на приборе ФО-4 первичным светофильтром служат стекла СЗС-21 толщиной 3 мм + СС-4 толщиной 2 мм, вторичным светофильтром — стекла ЖС-4 + ОС-11 (оба толщиной 3 мм). Содержание селена определяют по калибровочному графику. Ведут холостой опыт на реактивах.

Фотометрический метод определения теллура. Отбирают аликовтную часть раствора, содержащую от 1 до 12 мкг теллура, в стакан емкостью 50 мл. Добавляют 6 мл 15 н. раствора H_2SO_4 и нагревают до начала дымления. Если раствор темнеет, прибавляют несколько капель HNO_3 или пергидроля до обесцвечивания. Охлаждают, обмывают стенки стакана небольшим объемом воды, приливают 3 мл НВг ($\sim 80\%-ной$) и упаривают, не допуская кипения раствора, до появления паров H_2SO_4 ; обмывают стенки стакана водой и вновь доводят до начала дымления. Если в аликовтной части раствора содержится более 10 мг ртути и сурьмы, отгонку с бромистоводородной кислотой повторяют еще дважды **.

Добавляют 3 мл воды, переводят раствор в мерный цилиндр с притертой пробкой емкостью 25 мл и доводят объем водой до 6 мл. Приливают 2 мл 0,05%-ного водного раствора этилродамина С, перемешивают, приливают 6 мл бензола, 2 мл 9%-ного раствора КВг

* Растворяют 5 г продажного препарата в 100 мл воды. Раствор энергично перемешивают в течение 5 мин со 100 мг растиртого в порошок активированного угля и фильтруют под вакуумом, не промывая осадка. Обработку углем повторяют до получения бесцветного фильтрата. Добавляют HCl уд. веса 1,19 до концентрации около 3 н. Дают отстояться осадку 3,3'-диаминобензидина, фильтруют, промывают Зн. раствором HCl и высушивают в эксикаторе над едкой щелочью. Полученный реагент хранят в банке из темного стекла в холодильнике. Все операции проводят при искусственном освещении.

** При содержании ртути выше 100 мг определение теллура производят из отдельной навески. Для этого пробу смешивают в фарфоровом тигле в отношении 2:1 с порошком железа, восстановленного водородом, и помещают на 4—5 мин в муфель, нагретый до 600—650°. Прокаленную пробу растворяют в смеси кислот (HCl и HNO_3) и далее ведут анализ по прописи.

и экстрагируют в течение 30 сек. Органическую фазу возможно полнее с помощью пипетки с грушей переносят в такую же пробирку, в которой находятся 6 мл 15 н. раствора H_2SO_4 и 2 мл 0,05%-ного раствора этилродамина С. Необходимо тщательно отделять экстракт от водной фазы, содержащей бромид, иначе экстракция теллура не будет достаточно полной.

К оставшемуся в первой пробирке сернокислому раствору добавляют еще 6 мл бензола. Повторяют экстракцию и вторую органическую фазу присоединяют к первой. Объединенные экстракты во второй пробирке встряхивают в течение 30 сек с 15 н. раствором H_2SO_4 , содержащим этилродамин С. При этом теллур переходит в сернокислый раствор, а более прочные соединения мешающих элементов остаются в органической фазе. Органическую фазу сливают и отбрасывают. Если она была окрашена *, приливают новую порцию бензола и экстрагируют. Операцию экстрагирования повторяют до получения бесцветной органической фазы. К очищенному от мешающих элементов сернокислому раствору добавляют 6 мл бензола, 2 мл 9%-ного раствора КВг и экстрагируют в течение 30 сек. Отбирают пипеткой 5 мл экстракта и переносят в пробирку, содержащую 5 мл перегнанного ацетона. Перемешивают и измеряют оптическую плотность экстракта в кювете шириной 2 см на фотоколориметре с зеленым светофильтром. Параллельно ведут холостой опыт.

Примечание. Если в пробе содержатся органические вещества, теллур определяют из отдельной навески, озоляя ее в течение 1—2 ч в фарфоровом тигле при 500—600°. Двуокись теллура практически количественно сохраняется в остатке. Предварительное озование целесообразно также производить при высоком содержании сульфидов и самородной серы. После озования остаток разлагают азотной и серной кислотами, как описано выше, и продолжают анализ.

Разложение спеканием. Навеску 0,5—1,0 г силикатной породы, содержащей любые количества сульфидов, тщательно смешивают в фарфоровом или корундовом тигле с 8—10 г смеси Эшка ($MgO : Na_2CO_3 = 2 : 1$). Насыпают сверху 2—3 г той же смеси и спекают в муфеле при 800—850° в течение 1—1,5 ч. Для пород, содержащих любые количества углефицированных органических веществ, а также сульфиды и самородную серу, применяют четырехкомпонентную смесь ($KMnO_4 : MnO_2 : ZnO : Na_2CO_3 = 1 : 4 : 1 : 3$) **. Навеску 0,5—1,0 г тщательно смешивают в корундовом тигле с 14—15 г смеси, тигель помешают в холодный муфель, под которого покрыт асбестом толщиной 5 мм; температуру в муфеле поднимают со скоростью 100—130° в час до 800—850° и выдерживают при этой температуре 1—1,5 ч. После спекания со смесью любого состава

* Экстракт просматривают на белом фоне.

** Смеси готовят из безводных окислов (MgO , ZnO , MnO_2) и солей ($KMnO_4$, Na_2CO_3) растиранием в фарфоровой ступке до получения однородного тонкого порошка.

выключают муфель, оставляя в нем пробы для охлаждения (обычно на ночь).

Охлажденный спек переносят в фарфоровый стакан емкостью 250—300 мл, заливают 100—150 мл горячей воды, измельчают стеклянным пестиком и при периодическом помешивании кипятят на закрытой плите 20 мин. После охлаждения содержимое стакана переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доливают до метки водой и хорошо перемешивают.

Восстановление селената. Фотометрическое определение селена. Раствор, полученный на предыдущей стадии анализа, фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. В стакан емкостью 100—300 мл отбирают от 50 до 200 мл аликвотной части фильтрата в зависимости от предполагаемого содержания селена в пробе. Выпаривают до влажных солей; охлаждают и нейтрализуют HCl уд. веса 1,19 до прекращения выделения углекислого газа *. Переводят полученный раствор ** в пробирку с притертой пробкой и последовательно обмывают стакан 5 мл 5%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 10 мл HCl уд. веса 1,19 и водой, сливая каждый раз в пробирку так, чтобы конечный объем составлял 30 мл. Добавляют 2 г KBr и, закрыв пробирку притертой пробкой, перемешивают до растворения солей. Помещают на 1 ч пробирку в термостат, нагретый до 85—86°.

Остывший раствор переносят из пробирки в стакан емкостью 100 мл и аммиаком доводят pH до 1,0. Добавляют 5 мл 7,5%-ного раствора трилона Б и вновь прибавляют аммиак до значения pH 2,0—2,5 по индикаторной бумаге («Рифан», «Хемаполь», показания бумаги проверяют по стандартным буферным растворам или с помощью pH-метра). Добавляют 2 мл 0,5%-ного раствора 3,3'-диамино-бензидина и оставляют стоять на 1 ч до полного развития окраски пиазоселенола ***. Приливают по каплям аммиак, устанавливая pH 8,0—8,5 по индикаторной бумаге. Раствор переводят в делительную воронку, добавляют 15 мл ксилола (толуола) и энергично встряхивают в течение 1 мин. После отстаивания водную fazу отбрасывают,

* Некоторые партии продажной HCl уд. веса 1,19 (х. ч. и ч. д. а) иногда содержат следовые количества восстановителей. Влияние последних обнаруживается на стадии восстановления ионами Br⁻ и Cl⁻. При построении калибровочного графика, по-видимому, имеет место частичное образование элементарного селена. Для разрушения восстановителей к 500 мл HCl уд. веса 1,19 добавляют 0,4—0,5 мл 30%-ной H₂O₂ и оставляют на 24—48 ч при 20° в открытом широком стакане. Оставшиеся в кислоте следы хлора не мешают.

** При анализе силикатных пород раствор может быть мутным за счет частичного перехода в водную вытяжку кремневой кислоты. Присутствие последней не отражается на результатах анализа, отфильтровывать осадок не рекомендуется.

*** В присутствии хрома водная вытяжка спека окрашивается хромат-ионом в желтый цвет и после восстановления селената приобретает зеленую окраску иона Cr (III). В этом случае после прибавления трилона Б доводят pH раствора до 5,0 и кипятят 10—15 мин, после охлаждения устанавливают pH 2,0—2,5, приливают 2 мл 0,5%-ного раствора 3,3'-диамино-бензидина и далее поступают так, как описано по ходу анализа.

а органическую сливают в сухой стакан емкостью 25 мл и фильтруют через сухой фильтр (белая лента, диаметр 3—4 см) в сухую пробирку с притертый пробкой.

Измеряют оптическую плотность экстракта на фотоколориметре с фиолетовым светофильтром по отношению к ксилолу. Содержание селена в аликовтной части карбонатной вытяжки определяют по соответствующему калибровочному графику. Параллельно ведут холостой опыт на реактивах.

Приготовление стандартных растворов селенистой и теллуростой кислот.
Раствор А. Навеску 50 мг металлического селена переносят в фарфоровую чашку, добавляют 10 мл HNO_3 уд. веса 1,40, закрывают часовым стеклом и нагревают на водянной бане до полного растворения. Смывают стекло и стенки чашки водой и выпаривают досуха. Обмывание водой и выпаривание повторяют. Селенистую кислоту смывают водой в мерную колбу емкостью 500 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора содержит 100 мкг Se.

Раствор Б. 10 мл раствора А разбавляют водой в мерной колбе емкостью 100 мл. 1 мл раствора содержит 10 мкг Se.

Раствор В. 10 мл раствора Б разбавляют водой в мерной колбе емкостью 100 мл. 1 мл полученного раствора содержит 1 мкг Se.

Раствор Г. Навеску 50 мг металлического теллура обрабатывают в фарфоровой чашке 10 мл HNO_3 уд. веса 1,40 при нагревании на водянной бане. Раствор теллуростой кислоты в азотной кислоте смывают водой в мерную колбу емкостью 500 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора содержит 100 мкг Te.

Раствор Д. 10 мл раствора Г разбавляют водой в мерной колбе емкостью 100 мл. 1 мл раствора содержит 10 мкг Te.

Раствор Е. 10 мл раствора Д разбавляют водой в мерной колбе емкостью 100 мл. В 1 мл раствора содержится 1 мкг Te.

Растворы Б, В, Д и Е готовят в день употребления.

Для построения калибровочных графиков при фотометрическом определении селена после разложения азотной кислотой в первую серию стаканов емкостью 100 мл отбирают пипеткой 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл растворов В. Во вторую серию стаканов отбирают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл раствора Б. В каждый стакан обеих серий добавляют по 5 мл HCl уд. веса 1,19, по 3—4 капли HNO_3 уд. веса 1,40 и по 1 мл 50%-ного раствора мочевины. Оставляют на 20 мин, а затем поступают, как описано в ходе анализа. Оптические плотности экстрактов монопиазоселенола первой серии измеряют с фиолетовым светофильтром в кюветах шириной 5 см, регулируя положение кюветы относительно светового потока стеклянными пластинками — подкладками, так как 15 мл экстрагента не заполняют кювету до метки. Оптические плотности экстрактов второй серии измеряют в кюветах шириной 1 и 2 см.

Для построения калибровочных графиков при фотометрическом определении селена после разложения спеканием в первую серию стаканов емкостью 100 мл отбирают пипеткой 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл раствора. Во вторую серию стаканов отбирают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 мл раствора Б. Добавляют по 10 мл воды, по 5 мл 5%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, по 10 мл HCl уд. веса 1,19 и по 2 г КВг. Пробирки закрывают притертыми пробками, перемешивают до растворения бромида и помещают на 1 ч в термо-

стат, нагретый до 85—86°. Далее поступают, как указано в ходе анализа. Оптические плотности экстрактов монопиазоселенола первой серии измеряют с фиолетовым светофильтром в кюветах шириной 5 см, оптические плотности экстрактов второй серии — в кюветах шириной 1 и 2 см.

Для построения калибровочного графика при флуориметрическом определении селена в серию стаканов емкостью 100 мл отбирают микропипеткой 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мл раствора В. Далее поступают, как описано для построения калибровочного графика при фотометрическом определении после разложения азотной и серной кислотами. При этом тщательно соблюдают предосторожности, указанные в ходе анализа (очищенный реагент, искусственно освещение и т. д.). Для полученной серии экстрактов монопиазоселенола определяют интенсивность флуоресценции, как описано в ходе анализа. Необходимо одновременное измерение флуоресценции анализируемых и стандартных растворов. При содержании от 1 до 5 мкг Se флуориметрическое определение производят при пониженной чувствительности флуориметра.

Для построения калибровочных графиков для фотометрического определения теллура отбирают микропипеткой объемы стандартного раствора, содержащие 0, 2, 4, 6, 10, 12 мкг Te, в стаканы емкостью 50 мл, приливают 6 мл 15 н. раствора H_2SO_4 и на плитке нагревают, не допуская кипения, до начала появления паров, как указано в ходе анализа. Оптические плотности экстрактов соединения этилродамина С с бромидным комплексом Te (IV) измеряют с зеленым светофильтром в кюветах шириной 2 см.

Флуориметрическое определение субмикрограммовых количеств селена с 2,3-диаминонафталином

Селенистая кислота с 2,3-диаминонафталином — $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 4HCl$ (ДАН) образует в солянокислой среде при pH 1 4,5 — бензопиазоселенол, который используют для гравиметрического фотометрического и флуориметрического определения селена [30; 116; 120]. Из кислого раствора (pH 1) 4,5-бензопиазоселенол экстрагируется органическими растворителями (циклогексан и др.), причем избыток реагента не переходит в органическую fazу. В растворе циклогексана бензопиазоселенол флуоресцирует, максимум находится при длине волны 530 нм. По приведенной ниже прописи возможно флуориметрическое определение от 0,01 до 0,2 мкг Se.

Для определения селена с ДАН флуориметрическим методом нет необходимости в выделении его в элементарное состояние; достаточно применения маскирующих средств, так как большая часть мешающих элементов не экстрагируется из кислого раствора вместе с бензопиазоселенолом.

Навеску породы 0,1—1,0 г разлагают при нагревании 5—7 мл смеси 2 : 1 концентрированных азотной и хлорной кислот. Если

после полного удаления HNO_3 и появления паров HClO_4 павеска разложилась не полностью, добавляют еще 2—5 мл HNO_3 и доводят до паров HClO_4 . Охлаждают, добавляют 2—5 мл воды и снова нагревают до начала выделения паров HClO_4 . Добавляют 20—30 мл воды и раствор нагревают до кипения. Охлаждают, отфильтровывают осадок, фильтр с осадком промывают разбавленной HClO_4 (1 : 100). Фильтрат в мерной колбе разбавляют водой до 50—100 мл и перемешивают. Отбирают аликовотную часть 1—20 мл, разбавляют 0,1 н. раствором HCl до 20 мл и устанавливают pH 1 по универсальной индикаторной бумаге добавлением NH_4OH или HCl . Добавляют 2 мл 10%-ного раствора трилона Б, 5 мл раствора ДАН* и нагревают 5 мин на кипящей водяной бане. Охлаждают, раствор переносят в делительную воронку, добавляют 5 мл циклогексана и экстрагируют в течение 1 мин. Органическую fazу пропускают через маленький фильтр в пробирку или кювету флуориметра.

По ходу анализа ведут холостой опыт. Калибровочные графики строят для интервала концентраций селена 0,01—0,2 мкг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айдиньян Н. Х. Определение малых количеств ртути в природных объектах. — В кн.: Труды Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, вып. 46. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 98—108.
 2. Алимарин И. П., Билимович Г. М. Современное состояние аналитической химии тантала и ниобия. — В кн.: Методы определения и анализа редких элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 512—514.
 3. Алимарин И. П., Гибагло И. М. Отделение бериллия от алюминия и других элементов методом экстракции. — «Журнал аналитической химии», 1956, т. XI, вып. 4, с. 389—390.
 4. Алимарин И. П., Саввин С. Б., Дедков Ю. М. Цветные реакции ионов ниобия с некоторыми реагентами, содержащими 0,0'-диоксиазогруппу. — «Журнал аналитической химии», 1964, т. XIX, вып. 3, с. 328—336.
 5. Анализ минерального сырья. Под ред Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Л., Госхимиздат, 1956 [1959], 1055 с.
 6. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. М.-Л., Госхимиздат, 1951. 408 с.
 7. Бабко А. К., Чалая З. И. Изучение родамина С, как флуоресцентного реагента на индий. — «Журнал аналитической химии», 1963, т. XVIII, вып. 5, с. 570—574.
 8. Белопольская Т. Л. Применение методов спекания для определения селена и теллура в минеральном сырье. — «Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР», вып. 14. Магаданское книжное изд-во, 1960, с. 165—171.
-
- * В 100 мл 0,1 н. раствора HCl вносят 0,1 г ДАН, нагревают на водяной бане до 50° и затем с помощью магнитной мешалки перемешивают в течение 1—2 ч; отфильтровывают нерастворимый остаток, фильтрат переносят в делительную воронку и экстрагируют несколькими порциями циклогексана (10—20 мл) до получения бесцветной органической фазы. Очищенный раствор ДАН сливают в темную склянку и хранят в холодильнике. Раствор годен в течение 2—3 суток. С каждой партией проб проверяют реакционную способность ДАН по 2—3 точкам калибровочного графика.

9. Белопольский М. П., Гумбар К. К., Попов Н. П. Фотометрический метод определения скандия в алюмосиликатах и золах углей. — «Информ. сб.», № 51. Методы анализа минер. сырья. Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1961. с. 21—43.
10. Белопольский М. П., Гумбар К. К., Попов Н. П. Определение тория в горных породах и минералах с отделением мешающих элементов экстракцией купферонатов хлороформом. — «Радиохимия», 1968, т. 10, вып. 1, с. 119—122.
11. Белопольский М. П., Попов Н. П. Определение скандия в алюмосиликатах, золах углей и минералах. — «Заводская лаборатория», 1964, т. XXX, № 12, с. 1441—1442.
12. Бенедиктова-Лодочникова Н. В. Фотометрическое определение меди с α -фурилдиоксисом. — В кн.: Методы анализа минерального сырья. 1964, с. 45—48. («Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», новая сер., т. 117).
13. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., Госгеолтехиздат, 1956. 554 с.
14. Бланк А. Б. Простые приспособления для снижения определяемого минимума при измерении на фотоколориметрах ФЭК-М и ФЭК-Н-57. Сообщение 2. — «Журнал аналитической химии», 1964, т. XIX, вып. 3, с. 363—365.
15. Блюм И. А. Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., «Наука», 1970. 219 с.
16. Блюм И. А., Павлова Н. Н., Калупина Ф. П. Определение золота кристаллическим фиолетовым и бутилродамином С. — «Журнал аналитической химии», 1971, т. XXVI, вып. 1, с. 55—64.
17. Блюм И. А., Соловьян И. Т., Щебалкова Г. Н. При менение арилметановых красителей в неорганическом анализе (определение сурьмы, таллия, индия). — «Заводская лаборатория», 1961, т. XXVII, № 8, с. 950—956.
18. Блюм И. А., Ульянова И. А. Определение малых содержаний таллия в рудах. — «Заводская лаборатория», 1957, т. XXIII, № 3, с. 283—284.
19. Борисенко А. Ф. Скандий. М., Изд-во АН СССР, 1961. 130 с.
20. Бусев А. И., Скребкова Л. М. Современное состояние аналитической химии галлия. — В кн.: Методы определения и анализа редких элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 228—230.
21. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М., «Химия», 1966. 410 с.
22. Быкова В. С. Определение редкоземельных элементов в орти- тах. — В кн.: Химический анализ минералов. Л., «Недра», 1966, с. 57—61. («Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», новая сер., т. 125).
23. Быкова В. С., Лебедева Т. Н. Определение tantalа и ниобия спектрофотометрическим методом. — «Информ. сб.», № 51. Методы анализа минер. сырья. Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1961, с. 5—19.
24. Быкова В. С., Скрижинская В. И. Методы определения малых количеств ниобия и tantalа в минеральном сырье. — «Заводская лаборатория», 1960, т. XXVI, № 5, с. 523—529.
25. Быкова В. С., Скрижинская В. И. Фотометрическое определение tantalа с кристаллическим фиолетовым. — В кн.: Химические анализы и формулы минералов. М., «Наука», 1969, с. 5—12.
26. Виноградов А. П. Атомные распространенности химических элементов Солнца и каменных метеоритов. — «Геохимия», 1962, № 4, с. 291—295.
27. Волков И. И. Определение различных форм соединений серы в морских осадках. — «Труды Ин-та океанологии АН СССР», № 33, 1959, с. 194—208.
28. Гибало И. М. Аналитическая химия ниobia и tantalа. М., «Наука», 1967. 352 с.
29. Джонсон Р. А. Теллур и селен. — В кн.: Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. Перевод под ред. А. И. Бусева. М., Изд-во иностр. лит., 1963, с. 363—409.

30. 2—3-диаминонафталин как реагент для определения субмикрограммовых количеств селена. — «Журнал аналитической химии», 1970, т. XXV, вып. 6, с. 1135—1139. Авт.: И. И. Назаренко, А. М. Кислов, И. В. Кислова, А. Ю. Малевский.
31. Зайковский Ф. В., Башмакова В. С. Колориметрический метод определения суммы редкоземельных элементов в рудах. — «Журнал аналитической химии», 1959, т. XIV, вып. 1, с. 50—54.
32. Звягинцев О. Е. Геохимия золота. М., Изд-во АН СССР, 1941. 114 с.
33. Иванчев Г. Дитизон и его применение. М., Изд-во иностр. лит., 1961. 450 с.
34. Каменцева Л. Г., Каменцев Я. С. К вопросу о фотоколориметрическом определении бериллия с бериллоном II ИРЕА. — «Информ. сб.», № 30. Методы анализа минер. сырья. Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1960, с. 27—33.
35. Каменцева Л. Г., Столярова И. А. Фотометрический метод определения бериллия с предварительным экстракционным отделением в виде ацетилацетоната. — В кн.: Методы анализа минерального сырья. Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1964, с. 41—44. («Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», новая сер., т. 117).
36. Киповиц Ю. Н., Красикова В. М., Жерехов В. Г. Проверка и уточнение некоторых методов выделения и определения индия. — В кн.: Методы анализа минерального сырья. Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1964, с. 63—71. («Труды Всесоюз. науч. исслед. геол. ин-та», новая сер., т. 117).
37. Киповиц Ю. Н., Красикова В. М., Чуенко Л. И. Определение индия в минеральном сырье. — Информ. сб., № 18. Методы анализа минер. сырья. Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1959, с. 11—30.
38. Конопенко Л. И., Полуэктов Н. С. Колориметрическое определение циркония в рудах, содержащих фосфаты. — «Заводская лаборатория», 1959, т. XXV, № 9, с. 1050—1053.
39. Лазарев А. И., Лазарева В. Н. Применение аскорбиновой кислоты при определении молибдена роданидным методом. — «Заводская лаборатория», 1958, т. XXIV, № 7, с. 798—800.
40. Лодочникова Н. В. К вопросу об определении малых количеств кобальта, никеля и меди в горных породах. — «Информ. сб.», № 3, Методы анализа минер. сырья. Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1956, с. 116—128.
41. Лодочникова Н. В. К вопросу об ускоренном колориметрическом определении никеля в железо-магниевых силикатах. — «Информ. сб.», № 30, Методы анализа минер. сырья. Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1960, с. 35—38.
42. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., «Наука», 1966. 392 с.
43. Матвеев М. А., Щербов Д. П. Сравнительная характеристика некоторых фотометрических реакций для определения микроколичеств элементов в минеральном сырье. — В кн.: Исследование и разработка фотометрических методов для определения микроколичеств элементов в минеральном сырье. Алма-Ата, ОНТИ КазИМС, 1967, с. 130—133.
44. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 5. М., Госгеолтехиздат, 1959, с. 5—11.
45. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 7. М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 5—8.
46. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 7, М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 21—25.
47. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 7, М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 64—68.
48. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 8, М., «Недра», 1965, с. 31—35.
49. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 8. М., «Недра», 1965, с. 35—40.
50. Методы химического анализа минерального сырья (полярография), вып. 10. М., «Недра», 1966, с. 111.

51. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 11. М., «Недра», 1968, с. 15—22.
52. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 11. М., «Недра», 1968, с. 27—35.
53. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 11. М., «Недра», 1968, с. 35—39.
54. Мойжес И. Б. Отгонка фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты. — В кн.: Методы анализа минерального сырья. Л., 1964, с. 27—32. («Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», новая сер., т. 117).
55. Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. Л., Госхимиздат, 1960. 311 с.
56. Мубайджян М. А. Новый способ колориметрирования на двухлучевых фотоколориметрах с оптической компенсацией. — «Науч. труды Науч.-исслед. горно-металлург. ин-та», вып. 1. Ереван, Армянское гос. изд-во, 1960, вып. 1, с. 199—210.
57. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Равицкая Р. В. Метод определения герmania в рудах, углях и промышленных отходах. — «Заводская лаборатория», 1958, т. XXIV, № 1, с. 9—13.
58. Непенина Л. А., Кузнецова М. К. Об определении селена в киновари. — В кн.: Уч. зап. Центр. науч.-исслед. ин-та олова (Цниполово), Новосибирск, Западно-Сиб. книжное изд-во, 1965, с. 92—94.
59. Определение бора с кристаллическим фиолетовым. — «Заводская лаборатория», 1961, т. XXVII, № 6, с. 644—650. Авт.: И. А. Блюм, Т. К. Душнина, Т. В. Семенова, И. Я. Щерба.
60. Остроумов Э. А. Метод определения форм соединений серы в отложениях Черного моря. — «Труды Ин-та Океанологии АН СССР», т. 7. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 57—69.
61. Остроумов Э. А., Иванов-Эмин Б. Н. Методы определения серы. М.-Л., Госгеолиздат, 1945. 23 с.
62. Перспективы применения анионного обмена к полярографическому анализу минерального сырья. — «Заводская лаборатория», 1960, т. XXVI, № 4, с. 422—425. Авт.: В. Г. Сочеванов, Н. В. Шмакова, Л. Т. Мартынова, Г. А. Волкова.
63. Плотникова Р. Н., Ашаева Р. П., Щербов Д. П. Усовершенствование методики флуориметрического определения бериллия с морионом в минеральном сырье. — В кн.: «Исследование и разработка фотометрических методов для определения микроколичеств элементов в минеральном сырье». Алма-Ата, ОНТИ КазИМС, 1967, с. 56—69. (Каз. ин-т минер.).
64. Полукаров А. Н., Махметов М. Определение мышьяка и теллура в газовой сере. — «Труды хим. Металлург. ин-та АН КазССР», т. IX, Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1969, с. 85—95.
65. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., «Химия», 1967, 307 с.
66. Полуэктов Н. С., Лазэр Р. С., Ягнятинская Т. Я. Применение распределительной хроматографии на бумаге для приближенного определения состава редкоземельных элементов. — В кн.: Редкоземельные элементы. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 199—207.
67. Пономарев А. И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных пород. М., Изд-во АН СССР, 1961. 414 с.
68. Пономарев А. И. Методы химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд. М., «Наука», 1966. 406 с.
69. Потрохов В. К., Лебедева Л. И. О влиянии вольфрама на определение молибдена роданидным методом. — «Журнал аналитической химии», 1966, т. XXI, вып. 2, с. 182—186.
70. Пршибиль Р. Комплексоны в химическом анализе. М., Изд-во иностр. лит., 1960. 580 с.
71. Розбанская А. А. Определение индия в кассiterите. — В кн.: Вопросы методов изучения руд и минералов редких элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 138—141. («Труды ин-та минералогии, геохимии и кристаллографии редких элементов», вып. 6).

72. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., «Наука», 1966. 380 с.
73. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Современное состояние аналитической химии редкоземельных элементов, скандия и иттрия. — В кн.: Методы определения и анализа редких элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 154—156.
74. Саввин С. Б. Арсеназо III. М., Атомиздат, 1966. 256 с.
75. Саввин С. Б., Борцова В. А., Малкина Е. Н. Фотометрическое определение ниобия в сплавах на основе циркония с использованием сульфохлорфенола С. — «Журнал аналитической химии», 1965, т. XX, вып. 9, с. 947—950.
76. Саввин С. Б., Романов П. Н., Еремин Ю. Г. Экстракционно-фотометрическое определение ниобия в легированных сталях с использованием сульфохлорфенола С. — «Журнал аналитической химии», 1966, т. XXI, вып. 12, с. 1423—1426.
77. Салтыкова В. С., Фабрикова Е. А. Определение галлия в минералах при помощи родаминового фотометрического метода. — «Журнал аналитической химии», 1958, т. XII, вып. 1, с. 63—65.
78. Самуэльсон О. Ионообменное разделение в аналитической химии. М.-Л., «Химия», 1966. 416 с.
79. Сауков А. А., Айдиньян Н. Х. Экспресс-метод определения ртути. — «Заводская лаборатория», 1941, т. X, вып. 2, с. 147—149.
80. Семенов Е. Н. Минералогия редких земель. М., Изд-во АН СССР, 1963. 412 с.
81. Сендел Е. Б. Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964. 902 с.
82. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л., изд-во «Химия», 1971, 296 с. Перевод с английского Б. В. Львова, Б. С. Амосова, З. М. Гуревича и др.
83. Сонгина О. А. Амперометрическое титрование. М., «Химия», 1967. 387 с.
84. Сочеванов В. Г., Шмакова Н. В. Электролит для высокочувствительного определения свинца полярографическим методом. — В кн.: Спектральные и химические методы анализа материалов. М., «Металлургия», 1964, с. 129—131.
85. Столярова И. А., Шувалова Н. И. Определение стронция методом фотометрии пламени. — «Информ. сб.», № 51. Методы анализа минер. сырья. Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1961, с. 89—96.
86. Сырико Л. Ф., Чуенко Л. И. Чиллагит из месторождения Спокойное. — «Вестн. Ленингр. ун-та», 1964, № 12, с. 162—165. (Сер. геологии и географии, вып. 2).
87. Сырико Л. Ф., Чуенко Л. И., Зорина М. Л. Некоторые данные о русселите. — «Минералогия и геохимия», вып. 11, Изд-во Ленингр. ун-та, 1967, с. 7—18.
88. Фабрикова Е. А. Пламеннофотометрическое определение щелочных металлов в силикатных породах и минералах. — «Методические материалы ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1960, вып. 3, 20 с.
89. Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А. Анализ руд цветных металлов. М., «Металлургиздат», 1963. 871 с.
90. Филиппова Н. А. Фазовый анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. М., Металлургиздат, 1964. 212 с.
91. Финкельштейн Д. Н., Борецкая В. А. Методы анализа минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1958. 184 с.
92. Фотометрическое определение ниобия в легированных сталях с использованием сульфохлорфенола С. — «Журнал аналитической химии», 1966, т. XXI, вып. 6, с. 669—672. Авт.: С. Б. Саввин, И. Д. Писаренко, Е. И. Юрченко, Ю. М. Дедков.
93. Фосс Г. В. Золото. — В кн.: Металлы в осадочных толщах. М., «Наука», 1966, с. 3—50.

94. Харламов И. П., Коробова З. П. Спектрофотометрическое определение молибдена в сталях и сплавах роданидным методом с применением в качестве восстановителя винной кислоты и ультрафиолетового света. — «Журнал аналитической химии», 1967, т. XXII, вып. 2, с. 278—280.
95. Цветные реакции сульфохлорфенола С и аналогов с иодием и некоторыми другими элементами. — «Журнал аналитической химии», 1968, т. XXIII, вып. 8, с. 1117—1123. Авт.: С. Б. Саввин, И. П. Алимарин, Т. Я. Белова, Л. А. Оханова.
96. Черкашина Т. В., Владимира В. М. Современное состояние аналитической химии галлия, индия и таллия. — «Заводская лаборатория», 1959, т. XXV, № 11, 1307—1318.
97. Чуилева А. И., Блюм И. А. Анализ природных проб с применением родаминовых красителей. — «Заводская лаборатория», 1969, т. XXXV, № 10, с. 1153—1156.
98. Чуенок Л. И. Фазовый анализвольфрамовых руд и концентратов. — «Информ. сб.», № 30. (Анализ минерального сырья). Л., ОНТИ ВСЕГЕИ, 1960, с. 61—76.
99. Чуенок Л. И. Полный анализвольфрамовых минералов. — В кн.: «Химический анализ минералов». Л., «Недра», 1966, с. 66—100. («Труды Всесоюз. науч. исслед. геол. ин-та», новая сер., т. 125).
100. Чуенок Л. И., Книпович Ю. Н. Полный анализ продуктов окисления станинина. — В кн.: «Химический анализ минералов». Л., «Недра», 1966, с. 145—156. («Труды Всесоюз. науч. исслед. геол. ин-та», новая сер., т. 125).
101. Чуенок Л. И., Книпович Ю. Н., Белопольский М. П. Полный анализ кассiterита. — В кн.: «Химический анализ минералов». Л., «Недра», 1966, с. 115—144. («Труды Всесоюз. науч. исслед. геол. ин-та», новая сер., т. 125).
102. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М., «Химия», 1965. 976 с.
103. Шеллер В. Р., Поузел А. Р. Анализ минералов и руд редких элементов. М., Госгеолтехиздат, 1962. 447 с.
104. Шувалова Н. И. Ускоренный вариант экстракционного метода определения германия с фенилфлуороном. — В кн.: «Методы анализа минерального сырья». Л., 1964, с. 73—74. («Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», новая сер., т. 117).
105. Щербов Д. П. Фотоколориметрическое определение кобальта в железонikelевых рудах с применением нитрозо-Р-соли. — «Заводская лаборатория», 1949, т. XV, № 12, с. 1399—1406.
106. Щербов Д. П. Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья. М., «Недра», 1965. 260 с.
107. Щербов Д. П., Иванкова А. И., Гладышева Г. П. Исследование некоторых реактивов для фотометрического определения селена и теллура и методики их определения в минеральном сырье. — В кн.: Исследование и разработка фотометрических методов для определения микроколичеств элементов в минеральном сырье. Алма-Ата, ОНТИ КазИМС, 1967, с. 10—55 (Каз. Науч.-исслед. ин-т минер. сырья).
108. Щербов Д. П., Кагарлинская Н. В. О влиянии больших количеств некоторых элементов на флуориметрическое определение галлия с родамином С. — «Заводская лаборатория», 1962, т. XXVIII, № 1, с. 30—33.
109. Adam J. A. Booth E., Strickland J. D. H. The determination of microgram amounts of berillium using acetylacetone. — Anal. chim. acta. 1952, v. 6, p. 462.
110. Angino E. E., Billings G. K. Atomic absorptionspectrometry in geology. Amsterdam, Elsevier, 1967, 144 p.
111. Barzca L., Zaindely S. Über die Nachweis und die Bestimmung von Selenium in Schwefel, Schwefelverbindungen und sulfidischen Erzen. — Z. anal. Chem., 1964, Bd. B. 199, H. 2, s. 117—121.
112. Bode H. Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldithiocarbamate in der Analyse. — Z. anal. Chem., 1954, Bd. 143, s. 182—195.

113. Elwell W. T., Gidley I. A. F. Atomic absorption spectroscopy. Oxford, 1961, and 1966, 138 p.
114. Futekov L., Jordanov N. Investigation of the system SeO_2 —HCl— H_2O by Raman spectra with respect to analytical application. — Изв. Отд. хим. науки Бълг. АН. 1968, т. I, № 4, с. 157—160.
115. Huang W. H., Johnson W. D. Simultaneous determination of fluorine and chlorine in silicate rocks by a rapid spectrophotometric method. — Anal. chim. acta, 1967, v. 37, N 4, p. 508—515.
116. Lott P. F., Cukor P., Morilber G. 2,3-diaminonaphthalene as reagent for determination of milligram to submicrogram amounts of Se. — Anal. Chem., 1963, v. 35, N 9, p. 1159—1163.
117. Maxwell J. A. Rock and mineral analysis. New-York, Interscience Publ., 1968, 584 p.
118. Onishi H. Detection of gallium with rhodamine B. — Anal. Chem., 1955, v. 27, N 5, p. 832.
119. Parker C. A., Harvey L. G. Fluorimetric determination of submicrogram amounts of selenium. — Analyst, 1961, v. 86, N 1018, p. 54—62.
120. Parker C. A., Harvey L. G. Luminescence of some piazelenoles. New fluorimetric reagent for selenium. — Analyst 1962, v. 87, N 1036, p. 558—565.
121. Vaughn W. W. A simple mercury vapor detector for geochemical prospecting. U. S. Geol. Survey, v. 540, 1967.

АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Главными породообразующими минералами карбонатных пород являются кальцит CaCO_3 , доломит $\text{Ca}, \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, магнезит MgCO_3 . Карбонатные минералы могут содержать карбонаты двухвалентного железа, марганца, стронция, цинка и других элементов. В качестве примесей в карбонатных породах присутствуют кварц, аморфные формы кремнекислоты, разнообразные силикаты, гидратированные и безводные окислы железа, ширик (реже сфалерит и галенит), сульфат кальция, фосфаты кальция и железа, растворимые соли (NaCl), органические вещества и т. д.

В зависимости от поставленных задач производят полный анализ карбонатных пород, включающий определение всех компонентов, входящих как в карбонатную, так и в некарбонатную части породы, или анализ только карбонатной части с выделением и взвешиванием нерастворимого остатка.

Методы, применяемые при анализе карбонатных пород, во многом совпадают с методами анализа силикатных пород. Поэтому ниже подробно изложены методы, применяемые именно при анализе карбонатных пород, и даются ссылки на соответствующие разделы, описанные ранее.

ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

ДВУОКИСЬ КРЕМНИЯ

Определение двуокиси кремния в карбонатных породах производят фотометрическим методом, основанным на образовании кремнемолибденовой гетерополикислоты при взаимодействии кремневой кислоты с молибдатом аммония в кислом растворе. Измеряют интенсивность окраски восстановленной формы кремнемолибденовой гетерополикислоты; для восстановления применяют смесь сульфита натрия и метанола или аскорбиновой и лимонной кислот. Анализ производят в зависимости от содержания кремнекислоты из навесок 0,1—0,5 г. Ход анализа приведен в разделе «Анализ силикатных пород».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , MnO

Определение окислов железа, алюминия, титана, кальция, магния и марганца производят методами, применяемыми при анализе силикатных пород.

Навеску породы растворяют при нагревании в соляной кислоте. Нерастворимый остаток переводят в раствор обработкой фтористоводородной и серной кислотами. Если нерастворимый остаток значителен, навеску породы перед обработкой соляной кислотой предварительно прокаливают. При этом кремнезем силикатов, взаимодействуя с окисями кальция и магния, образует кальциевые и магниевые силикаты, разлагаемые соляной кислотой. Предварительное прокаливание навески необходимо и в случае присутствия в породе органических веществ.

Навеску породы 0,5 г помещают в небольшую фарфоровую чашку, смачивают водой и, прикрыв чашку часовым стеклом, осторожно прибавляют 20—30 мл HCl (1 : 2). Содержимое чашки нагревают на водяной бане. По окончании разложения навески часовое стекло снимают, обмывая водой, и раствор выпаривают досуха для выделения кремнекислоты. Сухой остаток смачивают HCl уд. веса 1,19, прибавляют теплую воду, растворяя соли, фильтруют и промывают остаток водой, подкисленной соляной кислотой, затем несколько раз водой. Фильтрат сохраняют. Фильтр с остатком помещают в небольшую платиновую чашку, озолят, остаток обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами, выпаривая досуха. Соли растворяют при нагревании в 20 мл HCl (1 : 4), раствор присоединяют к ранее полученному. Объединенный солянокислый раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и из аликовотных частей производят определения Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , MnO методами, применяемыми при анализе силикатных пород.

При определении магния фотометрическим методом с красителем титановым желтым следует учитывать, что в аликовотной части, взятой для фотометрирования, содержание окиси кальция не должно превышать 40 мг.

ЗАКИСНОЕ ЖЕЛЕЗО

Закисное железо в карбонатных породах присутствует в виде сидерита FeCO_3 , анкерита $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$, входит в состав различных магнезиально-железистых карбонатов, а также содержится в некарбонатной части породы, где может входить в состав разнообразных силикатов (легко растворимых лептохлоритов, глауконитов и др.).

В карбонатных породах определяют закисное железо, растворимое в разбавленных кислотах, и общее его содержание [2, 4].

Общее содержание закисного железа в карбонатных породах определяют теми же методами, что и при анализе силикатных пород, применяя для вскрытия навески фтористоводородную кислоту. Определение закисного железа, растворимого в HCl (5 : 100), вклю-

чает определение закисного железа карбонатов, а также легко растворимых в разбавленной соляной кислоте силикатов — лептохлоритов, глауконита и др. В том случае если в карбонатной породе закисное железо входит в состав только магнезиально-железистых карбонатов и анкерита, может быть достигнуто примерное разделение закисного железа карбонатов и силикатов. Для этого навеску разлагают уксусной кислотой при нагревании в течение нескольких часов на водяной бане. При такой обработке анкерит и магнезиально-железистые карбонаты разлагаются почти полностью, а силикаты, содержащие закисное железо, разлагаются незначительно. Сидерит в этих условиях полностью не растворяется, что ограничивает применение данного способа разложения. Полное разложение сидерита достигается кипячением навески в течение 5 мин HCl (5 : 100). В зависимости от содержания закисное железо определяют титрованием бихроматом калия или фотометрическим методом по реакции с о-фенантролином. Определению мешают сульфиды и органические вещества. В присутствии последних следует отдать предпочтение фотометрическому методу.

Закисное железо, растворимое в HCl (5 : 100)

Бихроматный метод

Навеску породы 0,5 г помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 100 мл HCl (5 : 100) и дополнительный объем той же кислоты, необходимый для нейтрализации карбонатов, из расчета 0,4 мл на каждый процент CO₂, определенный в породе. Колбу закрывают пробкой с двумя отводными трубками, подводят ток углекислого газа, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 мин. Колбу охлаждают, отсоединяют ток CO₂. Прибавляют 10 мл HCl уд. веса 1,19, 15 мл смеси H₃PO₄ и H₂SO₄ *, 3 капли индикатора дифениламина или 5—7 капель индикатора дифениламинсульфоната натрия или бария (5 %-ный водный раствор) и титруют 0,1 н. раствором K₂Cr₂O₇ до фиолетового окрашивания. Рассчитывают процентное содержание закисного железа.

Фотометрический метод

Метод основан на фотометрическом определении закисного железа в виде его оранжево-красного комплекса с о-фенантролином в слабокислой среде при pH 4 (см. раздел «Анализ силикатных пород»). Разложение проб производится разбавленной соляной кислотой в токе углекислого газа.

Метод пригоден для содержаний 0,01—7,5 % FeO.

Навеску пробы 0,2—1,0 г в зависимости от содержания FeO помещают в коническую колбу емкостью 250 мл с притертой пробкой

* Смешивают 1500 мл H₂SO₄ (1 : 2) и 1500 мл H₃PO₄ (1 : 2).

и отводными трубками. Приливают 100 мл HCl (5 : 100) и дополнительный объем той же кислоты, необходимый для нейтрализации карбонатов (0,4 мл кислоты на каждый процент CO_2 , определенный в породе при навеске 0,5 г). Содержимое колбы нагревают, пропуская углекислый газ, и кипятят в течение 5 мин. Охлаждают раствор, не отключая тока CO_2 . Переносят раствор вместе с осадком в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят объем до метки водой, закрывают колбу плотно пробкой и тщательно перемешивают. Затем (можно и на другой день) отбирают аликовотную часть раствора 5—10 мл в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют ~40 мл 20%-ного раствора ацетата натрия ($\text{pH } 4$), 5 мл 0,25%-ного водного раствора о-фенантролина. Доводят объем до метки раствором ацетата натрия и перемешивают. Через 30 мин отфильтровывают часть раствора через сухой фильтр в сухой стакан и измеряют оптическую плотность с зеленым светофильтром относительно нулевого раствора. Содержание закисного железа в аликовотной части рассчитывают по калибровочному графику.

Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб емкостью 50 мл отбирают стандартный раствор железа ($T = 0,0001 \text{ г/мл FeO}$) так, чтобы содержание FeO составляло 0, 10, 50, 100, 150, 200, 250 и 300 мкг. Добавляют по 0,5 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиамина, по 20 мл 20%-ного раствора ацетата натрия, по 5 мл 0,25%-ного водного раствора о-фенантролина. Растворы доводят до метки водой и перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность растворов в указанных выше условиях.

Закисное железо, растворимое в 5%-ном растворе уксусной кислоты

Навеску породы 1,0 г помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и приливают 200 мл 5%-ного раствора уксусной кислоты. Колбу закрывают пробкой с двумя отводными трубками, подключают ток CO_2 и нагревают в течение 2 ч на кипящей водной бане. Охлаждают, не прекращая тока CO_2 , и быстро фильтруют через воронку Бюхнера. Осадок на фильтре промывают 2—3 раза 5%-ным раствором уксусной кислоты. Если проба содержит значительное количество закисного железа, осадок с фильтра смывают обратно в колбу кислотой той же концентрации и повторяют обработку.

К фильтрату добавляют 10 мл HCl уд. веса 1,19, 15 мл смеси серной и фосфорной кислот и титруют FeO 0,1 н. раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с индикатором дифениламином или дифениламинсульфонатом натрия или бария до фиолетового окрашивания раствора.

ДРУГИЕ КАТИОНЫ

В карбонатных породах стронций, барий и цветные металлы присутствуют обычно в малых количествах, и их определение производят методами, описанными ранее для силикатных пород. Щелочные

металлы входят в состав карбонатных пород или в форме силикатов, или (редко) в форме растворимых солей. Их определение производят методом фотометрии пламени, в зависимости от решаемой задачи анализируют либо водную вытяжку, либо разлагают навеску фтористоводородной и серной кислотами.

При определении малых содержаний натрия в присутствии больших количеств кальция следует иметь в виду, что некоторые светофильтры, применяемые для выделения линии натрия, могут частично пропускать излучение полосы кальция, что особенно заметно при использовании ацетилено-воздушного пламени. В этом случае вводят соответствующие количества кальция в стандартные растворы или отделяют основную массу кальция.

ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА

Весовой метод определения двуокиси углерода — метод Фрезениуса — Классена, обычно применяемый при анализе силикатных пород, мало удобен для карбонатных пород, содержащих большое количество CO_2 . Объемные методы, основанные на определении количества кислоты, пошедшей на растворение карбоната, или щелочи, связанной выделившейся двуокисью углерода [1], имеют ряд ограничений, которые не позволяют использовать их при анализе разнообразных карбонатных пород.

Определение двуокиси углерода в карбонатных породах производят объемометрическим методом, по объему CO_2 , выделившейся после разложения пробы кислотой при нагревании [6]. Пробу разлагают кипячением с соляной кислотой. Объем выделившейся CO_2 и воздуха, находящегося в приборе, измеряют газовой бюреткой, а затем барботируют несколько раз через 50%-ный раствор едкого кали, находящегося в поглотительном сосуде. После поглощения CO_2 измеряют объем оставшегося воздуха в газовой бюретке (рис. 6). Разность объемов первого и последнего измерений составляют объем CO_2 пробы. Установка прибора по навеске пробы с известным

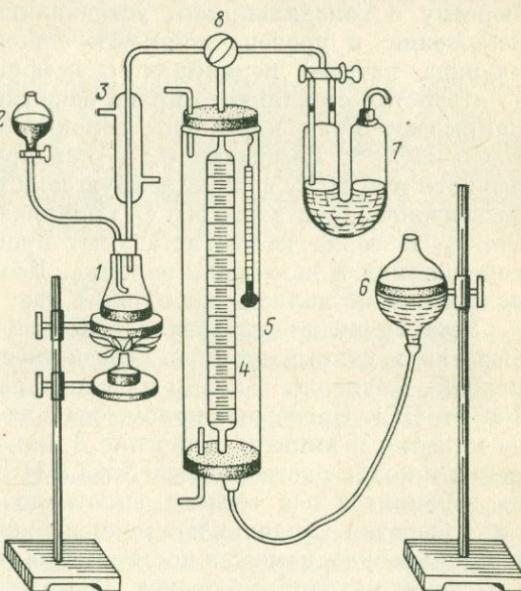


Рис. 6. Прибор для объемометрического определения CO_2

содержанием CO_2 исключает необходимость введения поправок на температуру, барометрическое и парциальное давление паров. При наличии в пробе сульфидов к раствору кислоты, применяемой для разложения навески, добавляют сульфат меди.

Прибор для волюметрического определения углекислоты состоит из реакционной колбы 1 объемом 80 мл, в пробку которой вставлены капельная воронка 2 и холодильник 3, измерительной бюretки 4 емкостью 100 мл с защитным кожухом 5 от колебаний температуры, уравнительного сосуда 6, наполненного насыщенным раствором хлорида натрия, и поглотительного сосуда 7 с 50%-ным раствором KOH . Измерительная бюретка соединена с холодильником и поглотительным сосудом с помощью трехходового крана 8.

Перед началом работы прибор должен быть тщательно проверен на герметичность. Соединяют газовую бюретку и поглотительный сосуд, открывая соответствующие стеклянные краны. Устанавливают мениск раствора едкого калия * в поглотительном сосуде на нулевой отметке с помощью уравнительного сосуда и затем закрывают кран поглотительного сосуда. Снимают реакционную колбу. Соединяют бюретку с холодильником, устанавливая кран в соответствующее положение, и уровень жидкости в бюретке (насыщенный раствор хлорида натрия) поднимают с помощью уравнительного сосуда до отверстия стеклянного крана бюретки. Закрывают кран бюретки. Закрывают кран капельной воронки и наполняют ее раствором $\text{NaCl}-\text{HCl}^{**}$. Помещают 0,1 г стандартного образца CaCO_3 , высущенного при 105° , в реакционную колбу, смывая со стекла 2—3 мл насыщенного раствора NaCl , приливают 2 мл 10%-ного раствора CuSO_4 . В горло колбы вставляют пробку, в которой закреплены холодильник и капельная воронка. Все соединения прибора в этом положении не должны пропускать газ.

Устанавливают уравнительный сосуд на уровне нижней части бюретки и открывают кран, соединяющий бюретку с реакционной колбой. Наливают в колбу из капельной коронки 20—25 мл смеси NaCl и HCl . Нагревают колбу, сначала осторожно, а затем доводят до кипения и кипятят в течение 3 мин. Спускают из капельной воронки в колбу раствор смеси NaCl и HCl до тех пор, пока раствором не заполнится вся система вплоть до крана бюретки. Закрывают кран бюретки. Уравнивают мениски жидкости в бюретке и уравнительном сосуде, поместив последний рядом с охлаждающим кожухом, в котором находится бюретка. Регистрируют объем газа в бюретке. Соединяют бюретку с поглотительным сосудом, открывая соответствующие краны. Перемещением уравнительного сосуда прогоняют смесь с CO_2 в поглотительный сосуд, при этом жидкость в бюретке должна подниматься, доходя почти до крана. Закрывают кран поглотительного сосуда и перемещением уравнительного сосуда вниз

* Раствор KOH , 50%-ный; запасное количество раствора хранят в хорошо закрывающемся полиэтиленовом сосуде.

** Насыщают HCl (1 : 3) хлоридом натрия.

полностью перегоняют газ обратно в бюретку. Барботирование газа через раствор едкого кали производят три раза.

Уровень раствора едкого кали в поглотительном сосуде доводят до нулевой отметки и закрывают кран этого сосуда. Уравнивают мениски жидкости в бюретке и уравнительном сосуде. Отмечают объем газа в бюретке. Разность измерений двух объемов газа соответствует объему CO_2 навески. Снимают реакционную колбу, обмывают дистиллированной водой капельную воронку и по возможности холодильник. Повторяют все операции с навеской пробы.

Расчет содержания CO_2 в пробе ведут по формуле

$$\frac{(V_3 - V_4) \cdot 44}{a \cdot 10 \cdot (V_1 - V_2)},$$

где V_1 — объем воздуха и выделенной CO_2 для 0,1 г CaCO_3 , мл; V_2 — объем воздуха после поглощения CO_2 раствором едкого кали для 0,1 г CaCO_3 , мл; V_3 — объем воздуха и выделенной CO_2 для пробы, мл; V_4 — объем воздуха после поглощения CO_2 раствором едкого кали для пробы, мл; a — навеска, г.

ФОСФОР

Фосфор определяют фотометрическим методом, по окраске фосфорованадиемолибдата. Навеску 0,5—1,0 г прокаливают для удаления органических веществ и разлагают обработкой азотной кислотой при нагревании. Полученный раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в известном количестве разбавленной азотной кислоты, раствор фильтруют и в нем определяют фосфор, как описано для силикатных пород.

СЕРА

В карбонатных породах сера присутствует в виде сульфатов (CaSO_4), сульфидов (пирит, реже сфалерит, галенит), может входить в состав органических соединений. Поэтому при анализе карбонатов следует различать определение общего содержания серы, серы сульфатов и серы сульфидов.

Общее содержание серы устанавливают после разложения навески окислительной кислотной обработкой или окислительной щелочной плавкой. Для определения сульфатной серы навеску обрабатывают разбавленной соляной кислотой. Содержание сульфидной серы вычисляют по разности между общим содержанием серы и содержанием сульфатной серы. Подробно методы определения серы описаны в соответствующем разделе.

ХЛОР- И ФТОР-ИОНЫ

Для определения хлор- и фтор-ионов применяют методы, описанные ранее. Хлор-ионы могут анализироваться из водной вытяжки (NaCl), фтор-ионы — отгонкой непосредственно из навески или после сплавления с карбонатом натрия.

ГИГРОСКОПИЧЕСКАЯ ВОДА И ПОТЕРЯ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Навеску породы высушивают в бюксе до постоянного веса при 105°. При прокаливании карбонатных пород убыль в весе происходит в основном за счет углекислого газа, а в мергелистых породах также за счет воды. Нередки примеси органических веществ [1].

Навеску породы прокаливают при температуре не ниже 900—950°. Если порода содержит глинистые вещества, лучше повысить температуру прокаливания до 1000—1100°. Однако при наличии сульфатов (гипс, ангидрит) не следует поднимать температуру выше 900—950°, так как хотя температура разложения сульфата кальция превышает 1200°; в присутствии примесей, особенно железа и алюминия, частичная потеря SO₃ возможна при температуре выше 900°. Начинать прокаливание надо при невысокой температуре, постепенно повышая ее, чтобы избежать потерь из-за бурного выделения двуокиси углерода, особенно при высоком содержании карбоната магния, разлагающегося при невысокой температуре. Прокаленный остаток окислов быстро притягивает воду и углекислый газ воздуха, поэтому взвешивание необходимо производить возможно быстро: при повторных взвешиваниях следует сначала ставить разновес на чашку весов, а затем вынимать тигель из эксикатора.

Метод не применим при высоком содержании карбонатов бария и стронция, переходящих в окислы при температуре выше 1200°. При прокаливании карбонатное железо и железо, связанное с серой, полностью окисляется до Fe₂O₃, сульфатная сера, связанная с кальцием и магнием, не теряется при температурах не выше 900—950°. Сульфидная сера, обычно присутствующая в виде пирита, частично выгорает, частично образует сульфаты кальция и магния. Поэтому потерю при прокаливании не следует вводить в общую сумму анализа, а выписывать отдельно или, если определение потери при прокаливании обязательно требуется, вводить довольно сложные поправки.

УГЛЕРОД ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Методы определения общего содержания углерода в природных образованиях — весовой, газометрический, объемный баритовый, метод Кнопа и другие — подробно изложены в соответствующих руководствах [2, 3].

Содержание углерода органических веществ определяют весовым методом после сжигания до двуокиси углерода в печи для элементарного анализа [5]. Породу предварительно обрабатывают соляной кислотой для разрушения карбонатов. Метод пригоден для содержаний углерода от 0,05 %.

Применяемая аппаратура состоит из газометра с кислородом или воздухом, очистительной системы для воздуха, кварцевой трубы, в которой производится сжигание, электрической печи, газовой

горелки и поглотительных трубок для улавливания двуокиси углерода (рис. 7).

Очистительную систему для воздуха собирают в следующем порядке: непосредственно с газометром 1 соединяют две склянки Тищенко (2—3) с 40%-ным раствором едкого натра и с H_2SO_4 уд. веса 1,84; к ним последовательно присоединяют склянку Дрекселя 4 с аскаритом или натронной известью, склянку Тищенко 5 с плавленным хлоридом кальция и U-образную трубку 6 с фосфорным ангидрилом. Кварцевую трубку 7 длиной 50 см и внутренним диаметром 12—13 мм предварительно промывают хромовой смесью; затем водой и высушивают. В трубку вводят на расстоянии 3—3,5 см от оттянутого конца асбестовую пробку из предварительно обработанного соляной кислотой и прокаленного в муфеле асбеста, насыпают

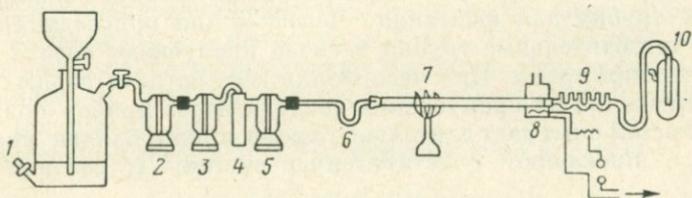


Рис. 7. Прибор для определения C_{opr}

слой зерненой прокаленной двуокиси свинца для поглощения продуктов сгорания серы. Затем помещают слой перекиси марганца, за ним снова асбестовую пробку. Длина слоя перекиси марганца должна быть равна длине барабана печи. Незаполненную часть трубы очищают ватой от приставшей к стенкам перекиси марганца.

Печь 8 представляет собой барабан цилиндрической формы в металлическом кожухе с внешним диаметром около 9 см. В центральной части барабана проходит фарфоровая трубка, несущая в себе никромовую обмотку; внутренний ее диаметр на 2 мм больше внешнего диаметра кварцевой трубы для сжигания. Барабан имеет длину 14—15 см. Обмотка рассчитана на температуру 400—450°. Печь включается в сеть через лабораторный трансформатор. В печи поддерживается температура ~ 400°. Подготовленную для сжигания трубку вставляют в печь так, чтобы вся заполненная часть ее находилась внутри барабана. Один конец трубы соединяют через очистительную систему с газометром, другой — с поглотительными трубками 9.

Для поглощения воды, образующейся при сгорании органического вещества, служит U-образная трубка с пришлифованными кранами, заполненная чистым мелкозернистым хлоридом кальция, прокаленным в фарфоровой чашке и освобожденном от мелкой фракции просеиванием через сито. Верхний слой в обоих коленах трубы прикрывают ватой во избежание попадания зерен поглотителя в узкие отростки. Хлорид кальция, заполняющий трубку, предварительно

насыщают двуокисью углерода. Через трубку пропускают сухую CO_2 в течение 15—20 мин, затем сухой воздух до полного вытеснения из трубки избытка двуокиси углерода (отрицательная реакция с баритовой водой).

Для поглощения CO_2 используют две U-образные трубки с хорошо пришлифованными кранами, наполненные на $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ аскаритом и на $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ — безводным хлоридом кальция.

Собранный прибор проверяют на герметичность, для чего закрывают кран поглотительной трубки и полностью открывают краны газометра. Если система герметична, ток воздуха должен прекратиться; если временами проскакивают пузырьки, выключают поочередно отдельные части системы, определяют место, где прибор пропускает, и устраниют неисправность. Затем отсоединяют поглотительные трубки и через систему пропускают воздух, одновременно нагревая трубку для сжигания. Через 30 мин присоединяют взвешенные поглотительные трубки и снова пропускают воздух в условиях сжигания пробы. При увеличении веса поглотительных трубок более чем на 0,2 мг пропускание воздуха через прибор повторяют. Если холостой опыт дает длительное время привес больше указанной величины, проверяют очистительную систему и соединительные трубы.

Ежедневно до начала выполнения определений через прибор пропускают воздух в условиях сжигания пробы. По окончании пропускания воздуха поглотительные трубки отсоединяют, переносят в весовую комнату и через 10 мин взвешивают, предварительно обтерев чистой сухой фланелью. Если привес не превышает 0,2 мг, приступают к сжиганию пробы.

Навеску породы 1—2 г помещают в стакан емкостью 200 мл и заливают 100 мл 10%-ной HCl . При анализе высококарбонатных пород применяют более крепкую кислоту (1 : 4). Разложение породы ведут осторожно, приливая кислоту небольшими порциями и не допуская сильного вспенивания. После окончания разложения карбонатов на холodu раствор с осадком кипятят в течение 30 мин, затем охлаждают. Нерастворимый остаток отфильтровывают через взвешенный фильтр *, промывают водой до отрицательной реакции на хлор-ион, высушивают в термостате при температуре 105°, охлаждают и взвешивают. Нерастворимый остаток переносят в агатовую ступку и хорошо растирают. Навеску 0,2—0,3 г помещают в платиновую или фарфоровую лодочку, которую с помощью проволоки задвигают в кварцевую трубку на расстоянии 8—10 см от печи. Пропускают воздух и начинают сжигание, постепенно нагревая трубку в месте нахождения лодочки пламенем газовой горелки.

В случае если при обработке соляной кислотой навеска разлагается почти нацело, незначительный нерастворимый остаток

* Фильтр (синяя лента) диаметром 9 см обрабатывают на холodu 10%-ным раствором HCl , затем промывают водой до отрицательной реакции на хлор-ион. Высушивают в термостате при 105°, охлаждают и взвешивают.

отфильтровывают на волокнистый асбест, помещенный на стеклянный фильтр, с помощью отсоса. (Волокнистый асбест предварительно прокаливают в муфеле при температуре 600—700°). По окончании фильтрования стеклянный фильтр с асбестовой прокладкой высушивают при 105°. Нерастворимый остаток, удержаный волокнистым асбестом, вместе с последним переносят в лодочку для сжигания, вдвигают лодочку в кварцевую трубку прибора и производят сжигание.

Сжигание ведут в течение 1—1,5 ч, сначала прокаливая в течение 5 мин участок трубы до лодочки, затем не менее 20 мин участок непосредственно перед ней и оставшееся время горелку держат под лодочкой. Последние 10 мин прокаливают участок трубы за лодочкой. Окончив сжигание, убирают горелку, снимают поглотительные трубы и взвешивают их.

Скорость пропускания воздуха в процессе хода определения должна составлять 2—3 пузырька в 1 сек. Для контроля скорости прохождения воздуха присоединяют барбатор с концентрированной серной кислотой, который помещают за последней поглотительной трубкой (см. рис. 7, 10).

Содержание углерода (в %) рассчитывают по формуле

$$\frac{0,2727 \cdot a \cdot C \cdot 100}{H \cdot b},$$

где a — привес поглотительных трубок, г; 0,2727 — пересчетный коэффициент с CO₂ на C; C — масса нерастворимого остатка, г; H — навеска исходной породы, г; b — навеска, взятая для сжигания, г.

АНАЛИЗ СОЛЯНОКИСЛОЙ ВЫТЯЖКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА

Для переведения в раствор карбонатной части породы, оставляя по возможности нетронутой силикатную часть и другие примеси, навеску породы разлагают при нагревании разбавленной кислотой (соляной или уксусной). Условия разложения породы: выбор кислоты, ее концентрация, время разложения, температура нагревания определяются составом породы и зависят от цели анализа.

Для разложения пород, содержащих сидерит, навеску обрабатывают HCl (5 : 100) при кипячении в течение 5 мин. При этом в раствор переходят также и легко растворимые силикаты — лептохлориты, глауконит и др. Содержание алюминия в солянокислой вытяжке является показателем растворимости силикатной части породы. Обработка породы HCl (5 : 100) при непродолжительном нагревании (до начала закипания раствора) или уксусной кислотой уменьшает возможность растворения силикатной части. Сидерит в этих условиях не растворяется.

Навеску породы 0,5 г помещают в стакан емкостью 200 мл, смачивают водой и осторожно растворяют под стеклом, прибавляя

рассчитанное по CO_2 количество HCl (5 : 100) и еще 100 мл этой же кислоты. Нагревают до начала закипания и отфильтровывают нерастворимый остаток. Последний промывают на фильтре несколько раз HCl (3 : 100), затем водой. Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый или платиновый тигель, озолят, прокаливают при 800—900° и взвешивают. Рассчитывают процентное содержание нерастворимого остатка.

В солянокислой вытяжке определяют содержание Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO методами, применяемыми при анализе силикатных пород. Теми же методами может быть проанализирован и нерастворимый остаток по схеме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналisis минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Л., Госхимиздат, 1956 [1959]. 1055 с.
2. Методы изучения осадочных пород. Т. 2. Под ред. Н. М. Страхова. М., Госгеолтехиздат, 1957. 564 с.
3. Попомарев А. И. Методы химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд. М., «Наука», 1966. 406 с.
4. Сочеванова М. М. Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексметрии. М., «Наука», 1969. 160 с. (Геологический институт АН СССР. Труды, вып. 184).
5. Успенский В. А., Радченко О. А. Описание основных методов битумологического исследования при обработке материалов опорного бурения. Л., 1955, 72 с.
6. Shapiro L. Rapid analysis of rocks and minerals by a single — solution method. — U. S. geol. Surv. Prof. Pap., 1967, N 575-B, p. 187—191.

АНАЛИЗ ФОСФАТОВ

В основной массе (95%) фосфор земной коры связан с кальцием и представлен апатитом $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$. Частично кальций может замещаться $\text{Mn}(\text{MnO}$ до 10,5%), Sr (SrO до 10%), натрием и редкоземельными элементами. CaF_2 , по-видимому, отчасти заменяется $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , CaCO_3 и CaSO_4 . Апатит в качестве акцессорного минерала входит в состав изверженных пород, кристаллических сланцев и осадочных образований. Осадочные породы (песчаники, глауконитовые глины, мергели и известняки), обогащенные фосфатным веществом, носят название фосфоритов. Апатиту сопутствуют кварц, опал, халцедон, слюды, в меньшей мере глауконит, кальцит, доломит, лимонит. Второстепенными компонентами, содержание которых в апатите не превышает 2—5%, а чаще выражается долями процента, являются полевые шпаты, каолинит, шамуазит, пирит. Обычно в апатитах присутствуют органические вещества — битумы, гуминовые кислоты и т. д., содержание которых колеблется от долей процента до 2—3%.

Из других минералов фосфора следует отметить вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, частично встречающийся в бурых железняках, и продукт его окисления керченит $(\text{FeOH})_2(\text{Mn, Ca, Mg})(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, фосфаты редкоземельных элементов — монацит, фосфат цериевых земель, содержащий изоморфную примесь силиката тория, ксенотит-фосфат иттриевых земель [1].

При полном химическом анализе фосфатов обычно определяют P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , H_2O^- , H_2O^+ , CO_2 , F^- , Cl^- , $\text{C}_{\text{орг}}$. Иногда редкие элементы — Zr , РЭ , U .

При обработке материала соляной и азотной кислотами получают нерастворимый остаток и кислотную вытяжку, которые затем анализируют отдельно. В кислотной вытяжке определяют содержание растворимых компонентов, включая фосфор; нерастворимый остаток состоит из кремнезема, силикатов, нерастворимых фосфатов и других химически устойчивых минералов.

Для определения нерастворимого остатка навеску 0,5—1,0 г кипятят в стакане с 25—50 мл HCl (1 : 1) и 3—5 мл HNO_3 уд. веса 1,40 в течение 30 мин. Остаток отфильтровывают и промывают разбавленной соляной кислотой, фильтр с осадком озолят, прокаливают и взвешивают. Если при разложении силикатов анализируемого

материала выделяется аморфная кремнекислота, то ее переводят в нерастворимое состояние выпариванием на водяной бане досуха. Извлечение сухого остатка 0,4 M раствора HCl позволяет получить кислотную вытяжку, пригодную для разделения на катионите (см. стр. 215).

Простейший метод определения кремнезема заключается в обработке взвешенного после прокаливания нерастворимого остатка смесью фтористоводородной и серной кислот в платиновом тигле и последующем прокаливании и взвешивании; разность в весе соответствует SiO_2 . Метод применим для небольших нерастворимых остатков, в которых присутствует преимущественно свободный кремнезем в кристаллических и аморфных модификациях. Нерастворимый остаток с значительным содержанием силикатов сплавляют с карбонатом натрия и затем определяют кремнезем методами, описанными при анализе силикатных пород [10]. Определение больших содержаний кремнезема в бедных фосфоритах может быть выполнено методами, принятыми для анализа силикатных пород непосредственно из навески.

Присутствие небольших количеств фтора (0,5%) не является препятствием для применения весовых методов. Есть указания, что предельно допустимое содержание фтора 2% [6].

При весовом определении небольших количеств кремнезема во фторсодержащих апатитах присутствием фтора пренебрегать нельзя. В этом случае фторапатит растворяют в смеси соляной и борной кислот; в присутствии последней устраняются потери кремния в виде SiF_4 , вследствие преимущественного образования летучих фторидов бора. Устойчивость кристаллического кварца в этих условиях вскрытия фторапатитов не вызывает сомнений; при аморфных разновидностях кремневой кислоты борная кислота не устраниет полностью влияние фтора [6]. Метод несложен и позволяет совместить после удаления борной кислоты определение кремнезема с полным анализом апатита практически на все компоненты.

Фторапатит (0,2—0,5 г) смачивают в платиновой чашке 5—10 мл насыщенного раствора борной кислоты в HCl уд. веса 1,19, перемешивают платиновой проволокой или палочкой из фторопласта, помещают 5—10 мл HCl уд. веса 1,19 и выпаривание досуха повторяют. Для удаления борной кислоты сухой остаток 4—5 раз выпаривают с 10—15 мл безводного метилового спирта, насыщенного сухим хлороводородом. Метиловый спирт может быть заменен этиловым, при этом для удаления борной кислоты следует увеличить число обработок и количество реагента. Применяют также этиловый спирт, содержащий соляную кислоту уд. веса 1,19.

Другой метод определения SiO_2 в фосфатах, содержащих значительное количество фтор-иона, основан на растворении породы в 200 мл HCl (1 : 1), содержащей 4,5 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (500 мг Al), или сплавлении навески с карбонатом натрия и растворении плава в 200 мл HCl (1 : 3), содержащей указанное количество алюминия [16]. Подробнее метод описан в разделе «Анализ фторидов».

ФОСФОР

Определение фосфора в фосфатах, фосфоритах, силикатных породах с высоким его содержанием производят весовыми, объемными или фотометрическими методами. Весовой — хинолинмолибдат-фосфатный метод может применяться как высокоточный. Для ускоренного определения применяют объемные и фотометрические методы.

Весовые методы

*Цитратный метод **

Метод основан на осаждении фосфат-иона магнезиальной смесью в присутствии комплексообразователя — цитрата аммония, препятствующего выпадению в осадок железа, алюминия и кальция. Осажденный фосфат магния — аммония прокаливают и взвешивают пирофосфат магния [1, 10]. Метод пригоден при содержаниях P_2O_5 выше 1%.

Навеску 1—2 г, предварительно обожженную при темно-красном калении, помещают в химический стакан жаростойкого стекла емкостью 250 мл, смачивают 1—2 мл воды, осторожно добавляют 20—30 мл царской водки, покрывают часовым стеклом, нагревают сначала слабо, а затем до кипения и кипятят в течение 30 мин. Разбавляют приблизительно равным объемом воды и фильтруют через плотный фильтр в мерную колбу емкостью 250 мл; перед фильтрованием целесообразно добавить бумажную массу; осадок на фильтре промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой, собирая промывные воды в ту же колбу.

Если необходимо определить P_2O_5 в нерастворимом остатке, фильтр с осадком озолят в небольшой платиновой чашке или тигле и отдельно анализируют фотометрическим методом. Если представляется целесообразным присоединить фосфат нерастворимого остатка к основному раствору, то небольшие остатки для удаления кремнезема разлагают смесью фтористоводородной и азотной кислот, не добавляя борную кислоту, полученные при этом фосфатсодержащие растворы присоединяют к основному в мерной колбе. Значительные нерастворимые остатки разлагают сплавлением с карбонатом натрия; в этом случае для разложения плава и на всех остальных стадиях анализа может применяться соляная кислота вместо азотной.

Объем раствора в мерной колбе доводят до метки. Для анализа в стакан емкостью 200—300 мл берут аликовотную часть, равную 25—50 мл (содержание P_2O_5 не должно быть менее 4 мг), приливают 10—15 мл 50%-ного раствора цитрата аммония ** и нейтрализуют

* ГОСТ-3277-46.

** 500 г лимонной кислоты, ч. д. а., растворяют приблизительно в 600 мл 25%-ного раствора аммиака, устанавливают нейтральную реакцию и доводят объем раствора водой до 1 л.

аммиаком по фенолфталеину. Осадок, выпавший в результате недостатка комплексообразователя, растворяют 1—2 мл HCl (1 : 1), дополнительно приливают 10—15 мл раствора цитрата аммония и проводят нейтрализацию аммиаком. Приливают медленно при помешивании 30 мл щелочной магнезиальной смеси *, через несколько минут добавляют 15—25 мл 25%-ного раствора аммиака и оставляют на ночь. Оставлять осадок более чем на сутки не следует во избежание коагуляции коллоидной кремнекислоты. Отфильтровывают осадок через плотный фильтр (синяя лента) и промывают 2,5%-ным раствором аммиака до удаления хлор-иона. Осадок с фильтром озолят и прокаливают в фарфоровом тигле до постоянного веса при температуре 900—1000°. После охлаждения осадок пирофосфата магния взвешивают.

Коэффициент пересчета $Mg_2P_2O_7$ на P_2O_5 равен 0,6379.

Хинолинмolibдатфосфатный метод

Метод основан на осаждении фосфат-иона в виде 3-хинолин-12-мolibдатфосфата ($C_9H_8N_3PMo_{12}O_{40}$) и взвешивании последнего. Присутствие лимонной кислоты в реагенте, применяемом для осаждения, устраняет влияние кремния, так как хинолинмolibдат растворим в лимонной кислоте. Кроме того, в присутствии лимонной кислоты не осаждаются молибденовая кислота или основной молибдат. При определении 50 мг P_2O_5 не мешают окись кальция, сульфат аммония, железо, фтор-ион в количествах до 1 г, сульфат магния — до 2 г, хлорид калия — до 5 г и хлорид натрия — до 10 г. Влияние оказывают большие количества ионов аммония, серной кислоты и восстановители [11; 15].

Химический состав осадка постоянен. Осадок термически устойчив в широком диапазоне температур (до 250°), имеет большой молекулярный вес (2217) и, следовательно, малый коэффициент пересчета на P_2O_5 (0,0321). Удовлетворительные результаты определения получаются при содержании P_2O_5 в аликовтной части от 4 до 50 мг. Метод применим для содержаний P_2O_5 выше 1%; точность определения составляет 2—3% относительных.

Навеску обожженного фосфорита 0,5—1,0 г помещают в жаростойкий стакан емкостью 100 мл, смачивают 1—2 мл воды, добавляют 25—50 мл HCl (1 : 1) и 3—5 мл HNO_3 уд. веса 1,40. Содержимое стакана кипятят в течение 20—30 мин, закрыв стакан часовым стеклом; затем стекло снимают, обмывают его и стенки стакана водой и выпаривают на водяной бане досуха; сухой остаток выдерживают на водяной бане 30—40 мин. Затем добавляют 5—7 мл HCl уд. веса 1,19, 20—30 мл воды, нагревают до кипения и фильтруют через плотный фильтр с бумажной массой в мерную колбу емкостью 250 мл.

* Растворяют 55 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 70 г NH_4Cl в воде, прибавляют 250 мл 10%-ного раствора аммиака (уд. веса 0,96), доводят раствор водой до 1 л и фильтруют.

Промывают осадок слабой соляной кислотой и последний раз водой. Если необходимо определить фосфор в нерастворимом остатке, его производят фотометрическим методом или обрабатывают остаток, как указано выше, присоединяя к общему фильтрату.

Отбирают 25—50 мл фильтрата в стакан емкостью 600—800 мл, добавляют 200 мл воды и 2—3 капли индикатора метилового красного. По каплям добавляют 20%-ный раствор NaOH до щелочной реакции и затем HCl (1 : 1) до кислой. На этой стадии анализа осадка быть не должно. Если выпадает осадок, необходимо количество кислоты увеличить до 1—2 мл и осадок растворить при нагревании. Добавляют 100 мл лимонномолибдатного реагента *, нагревают раствор и кипятят 3 мин. Затем при непрерывном помешивании ** добавляют из бюретки 50 мл раствора хинолина ***; первые порции прибавляют по каплям, а затем — слабой струей. После добавления всего хинолина раствор с осадком тщательно перемешивают еще 5 мин. Охлаждают содержимое стакана в проточной воде. Осадок хинолинмолибдатфосфата отфильтровывают через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном (№ 3 или № 4) и промывают не менее 6 раз водой по 25—30 мл, давая каждый раз перед добавлением новой порции стечь предыдущей. Сушат тигель с осадком до постоянного веса при температуре 150—250°. Выше 255° температуру поднимать не рекомендуется. Охлаждают тигель в эксикаторе и взвешивают осадок 3-хинолин-12-молибдатфосфата.

Коэффициент пересчета осадка на P_2O_5 равен 0,0321.

Объемные методы

Для ускоренного анализа фосфоритов рекомендуется косвенный комплексометрический метод; после отделения фосфорной кислоты ионообменным способом может применяться алкалиметрический метод определения фосфора.

* Лимонномолибдатный реагент готовят смешением 54 г х. ч. MoO_3 с 200 мл воды добавляют 11 г ч. д. а. NaOH и непрерывно мешают до растворения основной массы MoO_3 . Растворяют 120 г лимонной кислоты в 250—300 мл воды и добавляют 140 мл HCl уд. веса 1,19. Прозрачный молибдатный раствор вливают в раствор кислот, тщательно перемешивая. Охлаждают, фильтруют в теплом состоянии с бумажной массой. Разбавляют водой до 1 л. Раствор может иметь слабозеленый или синий цвет, окраска зависит от экспозиции на свету. Добавляют по каплям 0,5—1%-ный раствор $KBrO_3$ до обесцвечивания раствора. После этого раствор устойчив, если его хранить в темном месте.

** Удобно применять магнитную мешалку. Однако для этого перед работой необходимо взвесить ампулу мешалки вместе со стеклянным тиглем, через который будет производиться фильтрование.

*** Отмеряют 60 мл HCl уд. веса 1,19 и 300—400 мл воды в стакан емкостью 1 л и нагревают до 70—80°. В разбавленную кислоту вливают тонкой струей при перемешивании 50 мл свежеперегнанного хинолина, свободного от восстановителей (удовлетворительный метод очистки продажного чистого хинолина — ТУ МХП-93—47 — состоит в перегонке его с водяным паром), когда хинолин растворится, раствор охлаждают, разбавляют до 1 л и фильтруют через фильтр с бумажной массой.

Комплексометрический метод

Метод основан на осаждении фосфат-иона в виде $MgNH_4PO_4$ в присутствии комплексообразователей и комплексометрическом определении магния в осадке [12]. Осаждение $MgNH_4PO_4$ проводится в присутствии трилона Б, триэтаноламина и лимонной кислоты, комплексирующих двух- и трехвалентные элементы, а также титан. После отфильтровывания и растворения осадка в соляной кислоте титруют магний трилоном Б при рН 10 с индикатором тимолфталексоном в присутствии избытка аммонийных солей.

Метод позволяет определять от 3 до 40% P_2O_5 ; удовлетворительные результаты получаются при содержании в титруемом объеме 5—25 мг P_2O_5 .

Навеску разлагают, как было указано в молибдатфосфатном методе. Отбирают аликовотную часть 25—100 мл в зависимости от содержания P_2O_5 (в аликовотной части не должно быть более 25 мг P_2O_5) и помещают в стакан емкостью 300—400 мл. Приливают 5 мл 10%-ного раствора трилона Б, 10 мл триэтаноламина (1 : 3), 5—10 мл 5%-ной лимонной кислоты, разбавляют до 200 мл водой и нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину до розового окрашивания. Прибавляют 10—20 мл насыщенного раствора хлорида аммония и осаждают при кипячении фосфат-ион, медленно добавляя примерно 25 мл 2%-ного раствора хлорида магния. После охлаждения медленно приливают при тщательном перемешивании 50—60 мл аммиака и оставляют на ночь.

На другой день осадок отфильтровывают через плотный бумажный фильтр или стеклянный тигель с пористым дном № 4 и промывают NH_4OH (1 : 10) до исчезновения реакции промывных вод на хлор-ион. Осадок с фильтра смывают в стакан, в котором произошло осаждение, фильтр несколько раз промывают горячей HCl (1 : 5), собирая промывные воды в тот же стакан. После растворения осадка раствор переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, нейтрализуют аммиаком по индикатору тропеолину ОО до желтой окраски, прибавляют 15—20 мл насыщенного раствора хлорида аммония, приливают 2—3 мл триэтаноламина для комплексования следов трехвалентных элементов, адсорбированных осадком, 20—25 мл аммиачного буферного раствора с рН 10*, 1 мл 0,5%-ного раствора тимолфталексона или сухую смесь индикатора с KNO_3 (1 : 100) и немедленно ** титруют 0,02M раствором трилона Б до перехода синей окраски в неизменяющуюся желтую или грязно-желтую.

Титр раствора трилона Б по фосфат-иону устанавливают по стандартному образцу или по стандартному раствору фосфора. Для этого растворы с содержанием 10 и 20 мг P_2O_5 проводят через ход анализа.

1 мл 0,02M раствора трилона Б соответствует 0,00142 г P_2O_5 .

* См. стр. 35.

** Следует титровать по одной пробе после добавления всех реагентов.

Алкалиметрический метод

Метод основан на отделении фосфат-иона от сопутствующих катионов поглощением последних катионитом из 0,4M раствора HCl [8; 14]. В фильтрате раствором едкой щелочи титруют фосфорную кислоту. Фильтрат, имеющий сильноокислую реакцию, нейтрализуют раствором едкой щелочи до pH 4,6; при этом фосфорная кислота переходит в однозамещенную соль (NaH_2PO_4). Последующим титрованием до величины pH 9,1 однозамещенный фосфат переводят в двухзамещенный (Na_2HPO_4) [1; 13].

Метод применим для содержаний P_2O_5 от 5% и выше и дает удовлетворительные результаты, если в титруемом объеме находится не менее 20 мг P_2O_5 .

Навеску 0,4—0,5 г помещают в стакан, смачивают 1—2 мл воды, добавляют 20—25 мл HCl (1 : 1) и 3—5 мл HNO_3 уд. веса 1,4, нагревают и кипятят в течение 20—30 мин. Упаривают раствор до малого объема, а затем на водяной бане досуха. Прибавляют 30 мл 0,4M HCl и нагревают до кипения при помешивании. Добавляют бумажную массу и фильтруют, промывая осадок несколько раз 0,4M раствором HCl и затем два раза водой. Определение фосфора в нерастворимом остатке производят как описано в ходе анализа цитратного метода.

Фильтрат (объем 60—80 мл) переносят в ионообменную колонку с катионитом КУ-2 в H-форме предварительно пропустив через нее 40—50 мл 0,4M раствора HCl (диаметр колонки 1,5 см, высота слоя катионита 20—25 см, для чего нужно 20—25 г смолы с размером зерен 0,2—0,5 мм). Раствор пропускают со скоростью 1,5 мл/мин. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 250 мл. Стакан и колонку промывают 5—6 раз по 10—15 мл 0,4M раствора HCl, а затем водой, собирая фильтрат в ту же колбу. Объем раствора доводят до метки водой и перемешивают. В полученном растворе определяют фосфат-ион алкалиметрическим методом.

Для этого к раствору или его аликовтной части прибавляют три капли индикатора метилового красного и нейтрализуют 20%-ным раствором едкого натра, не содержащим углекислоты, до желтой окраски. Сразу же вводят по каплям из микробюretки 1 н. раствор HCl до перехода желтой окраски в розовую. Затем добавляют 0,1 н. раствора HCl и устанавливают pH раствора сравнением с окраской «свидетеля», имеющего pH 4,63. Прибавляют 1 мл индикатора фенолфталеина и титруют из микробюretки 0,1 н. раствором NaOH, не содержащим углекислоты, до появления розовой окраски, соответствующей окраске второго «свидетеля» с pH 8,98 *.

* Для приготовления «свидетеля» с pH 4,63 смешивают 17 мл 1,3н. раствора CH_3COONa , 25 мл 1 н. раствора CH_3COOH , 360 мл воды и 3 капли индикатора метилового красного. Для приготовления «свидетеля» с pH 8,98 смешивают 130 мл 0,1н. раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 40 мл 0,1 н. раствора HCl, 230 мл воды, 3 капли индикатора метилового красного и 1 мл фенолфталеина.

По количеству мл 0,1 н. NaOH, пошедшему на титрование, вычисляют содержание P_2O_5 . 1 мл 0,1 н. раствора NaOH соответствует 0,0071 г P_2O_5 .

Дифференциальный фотометрический метод

Метод основан на измерении интенсивности поглощения света растворами фосфоромолибденованадиевого комплекса при λ 450 нм (см. стр. 41). Измерение высоких концентраций P_2O_5 производится дифференциальным способом относительно раствора сравнения, содержащего известную концентрацию P_2O_5 . Окраска комплекса развивается в течение 20 мин и устойчива несколько часов.

Определению фосфора не мешают щелочные и щелочноземельные металлы, Al, As (III). В присутствии оксалатов, цитратов и тартратов необходим большой избыток реагентов. Мешают определению фосфора Fe (II), Sn (II), W (VI), Cr (III, VI), As (V), кремнекислоты [2, 7].

Метод пригоден для определения содержаний P_2O_5 от 10 до 40%.

Навеску 0,2—0,5 г, обожженную при 600—700°, помещают в стакан емкостью 100 мл, смачивают несколькими каплями воды и разлагают 10—15 мл HNO_3 (1 : 1) при кипячении в течение 5—10 мин. Раствор выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10 мл HNO_3 (1 : 1), 20 мл воды и кипятят в течение 2—3 мин для растворения солей. Раствор охлаждают и фильтруют с бумажной пульпой через плотный фильтр. Осадок на фильтре промывают горячей водой, фильтрат собирают в колбу емкостью 100 мл, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают.

Если в анализируемой пробе содержание P_2O_5 составляет 10—25%, в колбу емкостью 50 мл отбирают аликвотную часть 5—20 мл. Добавляют HNO_3 (1 : 1), чтобы ее содержание в колориметрируемом объеме (50 мл) составляло 5 мл, до 30 мл воды и 10 мл раствора для фотометрирования А + Б (см. стр. 42). Объем раствора доводят водой до метки и перемешивают. Через 20—30 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора на фотоколориметре с зеленым светофильтром (λ 450 нм) в кюветах шириной 1 см относительно раствора сравнения, содержащего в 50 мл 2,3 мг P_2O_5 , 5 мл HNO_3 (1 : 1) и 10 мл раствора для фотометрирования (А + Б).

Если в анализируемой пробе содержание P_2O_5 составляет 20—40%, 5—20 мл аликвотной части отбирают в колбу емкостью 100 мл. Добавляют HNO_3 (1 : 1), чтобы ее содержание в растворе составляло 10 мл, до 70 мл воды и 20 мл раствора для фотометрирования (А + + Б). Объем раствора доводят водой до метки и перемешивают. Через 20—30 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре относительно раствора сравнения, применяемого в первом случае. При расчете учитывают разведение раствора пробы.

Для построения калибровочного графика при содержаниях P_2O_5 10—25% в ряд мерных колб емкостью 50 мл отбирают стандартный

раствор ($T = 0,00023$ г P_2O_5) * так, чтобы содержание P_2O_5 составляло 3, 4, 5, 6 и 7 мг. Добавляют по 5 мл HNO_3 (1 : 1), приливают до 30—35 мл воды, по 10 мл раствора для фотометрирования (А + + Б). Объемы растворов доводят водой до метки, перемешивают и через 20—30 мин измеряют их оптическую плотность на фотоколориметре относительно раствора, содержащего в таком же объеме 2,3 мг P_2O_5 .

ЭЛЕМЕНТЫ, СОПУТСТВУЮЩИЕ ФОСФОРУ

Катионы (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , MnO)

Присутствие в анализируемом растворе больших содержаний фосфат-ионов в ряде случаев затрудняет определение отдельных элементов, поэтому целесообразно предварительно отделить их от катионов. Это достигается методом ионного обмена, как было указано при описании алкалиметрического определения фосфорной кислоты. Для определения катионов последние десорбируют с катионита КУ-2 промыванием колонки 200—250 мл HCl (1 : 4). Элюат собирают в мерную колбу емкостью 250 мл, полнота вымывания катионов контролируется по отсутствию в вытекающем элюате ионов железа (проба с роданидом калия). Затем раствор доводят до метки водой, перемешивают и анализируют [13; 14].

Определение катионов производится комплексометрическими и фотометрическими методами, как указано в разделе «Анализ силикатных горных пород».

Ускоренные методы определения катионов без отделения фосфат-иона

Определение ряда основных катионов в фосфатах — железа, алюминия, магния, кальция, титана — может быть проведено комплексометрическими и фотометрическими методами без отделения фосфат-иона. Для этого при полных анализах могут быть использованы аликовтные части растворов, подготовленных для комплексометрического или хинолинмолибдатного методов определения фосфора.

При таком ходе анализа марганец должен определяться из отдельной навески фотометрическим методом по окраске марганцевой кислоты после разложения навески азотной кислотой [1]. Если требуется определение стронция методом фотометрии пламени, следует предпочесть ход анализа с отделением катионов ионным обменом.

Ускоренный ход анализа заключается в следующем. Отбирают 50 мл аликовтной части, в которой проводят комплексометрическое титрование железа с индикатором сульфосалициловой кислотой, а затем в том же растворе комплексометрически титруют алюминий

* Навеску 0,4394 г х. ч. KH_2PO_4 растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 л. 1 мл раствора содержит 0,00023 г P_2O_5 .

фторидным способом. В случае малых содержаний эти элементы определяются фотометрически. Присутствие фосфат-иона не мешает.

В другой аликвотной части (25—50 мл) определяют комплексометрически кальций с индикатором флуорексоном в растворе с pH 12—13. Титрование кальция в присутствии фосфата необходимо вести быстро, приготавливая к титрованию отдельно каждую пробу, а не серию. При установлении конца титрования нужно следить, не возвратится ли флуоресценция раствора, и продолжать титрование до полного ее исчезновения.

В третьей аликвотной части раствора (20—25 мл) комплексометрически определяют сумму магния, кальция и марганца (и стронция), производя титрование в аммиачном буферном растворе (pH 10) с индикатором тимолфталексоном. Титрование следует вести быстро, подготавливая к титрованию отдельно каждый раствор пробы.

Если содержание магния мало, его определяют фотометрически из отдельной навески, как описано ниже.

Фотометрический метод определения магния

Принцип фотометрического определения магния с титановым желтым тот же, что и описанный ранее (стр. 35). Метод пригоден для определения магния, присутствующего в фосфоритах в виде карбоната; одновременно извлекается и карбонат кальция. Извлечение карбонатов магния и кальция осуществляется обработкой фосфорита раствором хлорида аммония [5].

Навеску фосфорита 0,5—1,0 г помещают в стакан емкостью 250 мл, заливают 100 мл 20%-ного раствора NH_4Cl и кипятят в течение 1 ч, покрыв стеклом и добавляя, если необходимо, воду до первоначального объема. По охлаждении переносят раствор вместе с осадком в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят объем до метки водой и перемешивают. Дают отстояться осадку. Отбирают 5 мл аликвотной части (если необходимо, фильтруют) в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляя воду до объема 10 мл. К раствору в колбе приливают 2,5 мл 20%-ного раствора уротропина и затем все реактивы, как описано при фотометрическом определении магния в силикатных породах. Измеряют оптическую плотность раствора с зеленым светофильтром (λ 535 нм) относительно нулевого раствора. Параллельно ведут холостой опыт.

Для построения калибровочного графика в ряд мерных колб емкостью 50 мл помещают стандартные растворы соли магния (20 мкг MgO в 1 мл) с содержанием 0, 10, 20, 40, 60, 100 мкг MgO . Добавляют воду до 20 мл, 0,5 г хлорида аммония и далее поступают, как описано при анализе пробы. В интервале указанных концентраций график прямолинеен. При измерении серии проб проверяют калибровочный график по 2—3 точкам.

Закисное железо

Определение закисного железа в фосфатах обычно производят фотометрическим методом, основанным на измерении интенсивности

краснооранжевого комплекса с о-фенантролином в слабокислой среде. Разложение проб производится соляной кислотой в токе углекислого газа. Ход анализа аналогичен применяемому при определении закисного железа в карбонатных породах. Навеску 0,5—1,0 г разлагают в токе CO_2 50 мл 5%-ного раствора HCl при кипячении в течение 20 мин. Далее поступают, как описано на стр. 199

Стронций

Определение стронция производят методом пламенной фотометрии по линии 460,7 нм. Для определения используют раствор, полученный после отделения аниона фосфорной кислоты ионообменным способом. Элюат, полученный в результате вымывания катионов, выпаривают до небольшого объема (5—7 мл), разбавляют водой. Производят выделение гидратов полуторных окислов уротропином и в фильтрате определяют стронций пламеннофотометрическим методом (см. стр. 86).

Калий и натрий

Определение калия и натрия проводят методом фотометрии пламени (см. раздел «Анализ силикатных горных пород»).

При анализе кислотной вытяжки определение калия и натрия возможно как непосредственно из раствора, так и после ионообменного отделения фосфат-иона. Для определения щелочных металлов в нерастворимом остатке поступают, как при анализе силикатных пород.

Если натриевый светофильтр фотометра пропускает излучение кальция, необходимо вести операцию отделения основной массы кальция осаждением карбонатом аммония или вводить в стандартные растворы добавки соли кальция, соответствующие его содержанию в пробе.

Цирконий

В фосфоритах цирконий присутствует в виде минералов гельциркона или аршиновита и циркона. Циркон количественно сохраняется в остатке, нерастворимом в разбавленных кислотах. Растворимый хлорид циркона, образование которого возможно при разложении фосфоритов, содержащих малоустойчивые минералы циркона, количественно осаждается в 0,4 н. растворе HCl фосфат-ионом анализируемого материала. Поэтому при определении циркона в фосфоритах анализируется только нерастворимый в 0,4 н. растворе HCl остаток.

Вскрытие нерастворимого остатка производят сплавлением со смесью буры и карбоната натрия. Цирконий осаждают в виде фосфата из 4,5 н. раствора HCl . Для полного выделения циркона из раствора в навеске должно содержаться не менее 100 мкг ZrO_2 . Фотометрирование производят с арсеназо III в 6 н. растворе HCl (см. стр. 108).

Для определения РЭЭ и тория в апатитах широко применяется соосаждение с оксалатом кальция. При многократном повторении этой операции достигается практически полное отделение фосфат-иона и мешающих катионов. Метод известен в нескольких вариантах [10]. Ниже излагается ход анализа, применяемый в Химико-аналитической лаборатории ВСЕГЕИ.

При анализе фосфатов применяют ионообменный метод отделения фосфат-иона. Одновременно происходит отделение тория от РЭЭ и скандия. Пробу разлагают нагреванием с HCl (1 : 1) и отфильтровывают нерастворимый в 0,4 н. растворе HCl остаток, который анализируют отдельно. Нерастворимый остаток состоит из минералов, не разложившихся при обработке HCl (1 : 1), и фосфатов, образовавшихся в 0,4 н. растворе HCl (кремнезем, алюмосиликаты, циркон, монацит, труднорастворимые фосфаты циркония и титана); обычно присутствуют заметные количества тория и скандия. Фосфат-иония растворимой части навески отделяют пропусканием раствора 0,4 н. по HCl через катионит КУ-2 в H^+ -форме. Адсорбированные катионы, за исключением тория, вымывают 3 н. раствором HCl . Торий десорбируют раствором оксалата аммония. Торий, удержаный в нерастворимом остатке, определяют дополнительно.

Отделение щелочноземельных элементов и алюминия из солянокислого элюата производят последовательно осаждением аммиаком и едкой щелочью; элементы, образующие прочные в кислой среде купферонаты, удаляют экстракцией последних хлороформом. В полученному растворе-концентрате определяют церий, РЭЭ и скандий. Нерастворимый в 0,4 н. HCl остаток дополнительно анализируют на содержание тория и скандия.

Отделение фосфат-иона соосаждением РЭЭ и тория с оксалатом кальция. Навеску апатита 0,5—1,0 г обрабатывают 10—20 мл HCl уд. веса 1,19 и раствор выпаривают почти досуха. Добавляют 2—3 мл HCl уд. веса 1,19, 40—60 мл воды и нагревают до кипения. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают водой. К фильтрату добавляют 3 г щавелевой кислоты, кипятят и оставляют на ночь. На следующий день отфильтровывают образовавшийся осадок оксалата (осадок I) и промывают его 1%-ным раствором щавелевой кислоты. К фильтрату добавляют аммиак до образования обильного осадка оксалата (осадок II); раствор при этом должен оставаться кислым по метиловому красному.

Осадки обрабатывают следующим образом. Осадки I и II помещают в платиновые тигли, озоляют и прокаливают при 600—700°. Окислы количественно переносят в стаканы, растворяют в соляной кислоте, добавляя 2—3 капли перекиси водорода. Растворы кипятят и выпаривают до влажных солей, разбавляют водой (25—50 мл) и на холodu осаждают гидроокиси избытком аммиака. Осадки отфильтровывают и промывают аммиачной водой. Гидроокиси растворо-

ряют в соляной кислоте, полученные растворы объединяют и сохраняют.

Нерастворимый остаток обрабатывают в платиновом тигле смесью фтористоводородной и серной кислот. Раствор выпаривают досуха и остаток сплавляют с минимальным количеством пиросульфата калия. Плав растворяют в разбавленной HCl (1 : 100) и в раствор добавляют на холода избыток аммиака. Осадок гидроокисей (и фосфатов) отфильтровывают, переносят в маленькую платиновую чашку и обрабатывают фтористоводородной кислотой. Нерастворимые фториды отфильтровывают, переводят в сульфаты, растворяют в HCl (1 : 100) и присоединяют к раствору, полученному в результате обработки осадков I и II.

В объединенном растворе производят осаждение гидроокисей аммиаком до полного удаления кальция (проверка фильтрата оксалатом аммония). Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором производилось осаждение, прибавляют 1—2 капли HNO₃, 10—20 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и оставляют на 1 ч. Затем добавляют равный объем воды, нагревают до кипения и оставляют на ночь. На другой день осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают сумму окисей РЗЭ и тория.

Отделение фосфат-иона ионообменным методом. Навеску 0,5 г разлагают нагреванием с 20—25 мл HCl (1 : 1) и 2—5 мл HNO₃ уд. веса 1,40 в стакане емкостью 100 мл. Раствор выпаривают на водяной бане досуха, до полного удаления кислоты и обезвоживания кремнекислоты. Сухой остаток обрабатывают 1 мл HCl уд. веса 1,19 и 25 мл горячей воды (0,4 н. HCl). Раствор с осадком нагревают до кипения. Осадок отфильтровывают и промывают несколько раз 0,4 н. раствором HCl. Фильтр с нерастворимым остатком сохраняют.

Фильтрат (~ 60 мл) пропускают через предварительно промытый 50 мл 0,4 н. раствора HCl катионит КУ-2 в H⁺-форме со скоростью 1—1,5 мл/мин. (Колонка диаметром 1,5 см, высота слоя катионита 20 см, размер зерен 0,4 мм). Стакан обмывают 2—3 раза 10—15 мл 0,4 н. раствора HCl. После прохождения раствора (уровень раствора достигает верхнего края катионита) колонку промывают водой порциями по 25—50 мл до нейтральной реакции элюата по метиловому оранжевому.

РЗЭ, скандий и другие катионы, за исключением тория, десорбируют 400 мл 3 н. раствора HCl. Затем катионит промывают водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому и десорбируют торий 200 мл насыщенного раствора оксалата аммония.

Для определения РЗЭ и скандия элюат и промывные воды выпаривают до объема 5 мл, разбавляют водой до 50—100 мл, отделяют щелочноземельные элементы осаждением гидроокисей избытком аммиака, алюминий и следы фосфора — осаждением едкой щелочью. Железо, титан и другие элементы отделяют купферонхлороформовой экстракцией. Из аликовитовых частей полученного раствора-концентраты весовым или фотометрическим методами определяют РЗЭ

после выделения из раствора в виде оксалатов, и скандий после осаждения с тартратом аммония-иттрия.

Для определения следов скандия и преобладающих количеств РЗЭ с успехом может быть использовано предварительное разделение этих элементов экстракцией ТТА из азотокислого раствора с pH 1,3. Содержание P_2O_5 не более 200 мкг не мешает экстракции; содержание P_2O_5 в растворе-концентрате предварительно устанавливают из небольшой аликвотной части по реакции образования молибдено-вой сини.

Для определения тория раствор оксалата аммония выпаривают досуха и остаток нагревают на плитке для удаления большей части оксалата. Для разрушения остатка оксалата аммония в стакан прибавляют 5 мл HNO_3 уд. веса 1,40, 2 мл H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают до паров серной кислоты. Охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова повторяют нагревание. Для полного удаления азотной кислоты эту операцию повторяют дважды. Затем серную кислоту выпаривают досуха, не допуская перегрева сухого остатка выше 300°. Остаток растворяют при нагревании в HCl (1 : 1). В растворе определяют торий фотометрическим методом с арсеназо III.

Для определения тория и скандия в нерастворимом остатке фильтр с остатком озолят в платиновом тигле и для удаления кремнезема, если это необходимо, остаток обрабатывают смесью HF и H_2SO_4 . Выпаривают досуха и нелетучий остаток сплавляют 30—40 мин со смесью тетрабората и карбоната натрия (1—1,5 г). Плав выщелачивают 25—50 мл горячей воды, осадок отфильтровывают и промывают 1%-ным раствором $NaCl$ и 1—2 раза водой. Фильтр с осадком озолят в том же платиновом тигле и сплавляют с минимальным количеством пиросульфата калия. Плав растворяют в 10—20 мл разбавленной соляной кислоты и осаждают гидроокиси аммиаком. Осадок гидроокисей промывают 2%-ным раствором аммиака и растворяют в минимальном объеме HCl (1 : 4). Затем экстрагируют купферонаты Fe , Ti , Zr и других элементов.

Из аликвотной части полученного раствора-концентрата непосредственно определяют торий по реакции с арсеназо III. Если необходимо определить скандий, его выделяют из аликвотной части тартратным способом и определяют фотометрически с ксиленоловым оранжевым.

Фтор-ионы

Фтор-ион входит в состав фторапатита в количестве до 3,5% [1], поэтому его определение в фосфатах производят обычно фотометрическими методами. Фтор-ион может быть определен фотометрическим методом, основанным на определении степени ослабления окраски комплекса тория с арсеназо I после отделения от сопутствующих элементов отгонкой [9].

Разложение породы производится кислотами непосредственно в перегонной колбе.*

Навеску фосфорита 0,1—0,2 г помещают в дистилляционную колбу, смывая 20—30 мл воды, прибавляют 30 мл H_2SO_4 (2 : 1), 2 мл фосфорной кислоты уд. веса 1,7; 0,1—0,2 г кварцевого песка и несколько крушинок стекла для предотвращения толчков при кипении и далее поступают, как указано на стр. 76.

Хлор-ионы

Хлор-ион присутствует в хлорапатитах в небольших количествах, поэтому для его определения используют амперометрический метод, на который фосфат-ион влияния не оказывает.

Сера

Общую серу обычно определяют после разложения пробы царской водкой. Отделяют фильтрованием нерастворимый остаток и кремневую кислоту, переведенную в нерастворимое состояние высушиванием с HCl . В фильтрате осаждают сульфат бария. Если проба содержит большое количество железа, к горячему солянокислому фильтрату добавляют умеренный избыток NH_4OH и после коагуляции осадка гидроокисей и фосфатов 10—15 мл 10%-ного раствора $BaCl_2$. Затем добавляют HCl (1 : 1) с избытком 3—4 мл на 100 мл объема. Кипятят, оставляют на горячей плите не менее чем на 4 ч и заканчивают анализ, как описано на стр. 87. В нерастворимом остатке после сплавления с карбонатом натрия определяют серу барита.

Сульфатную серу определяют в солянокислой вытяжке.

Имеется указание, что при определении серы весовым способом в присутствии больших количеств фосфата последний соосаждается с сульфатом бария и взвешивается в виде пирофосфата бария — $Ba_2P_2O_7$ [17]. Для внесения поправки прокаленный и взвешенный осадок сульфата бария сплавляют с 5—10-кратным количеством карбоната натрия (не менее 0,5 г). Плав выщелачивают водой, отфильтровывают нерастворимый остаток, в фильтрате определяют SiO_2 и P_2O_5 весовыми или фотометрическими методами. По полученным данным вычисляют количество $Ba_2P_2O_7$ в осадке сульфата бария и вносят соответствующую поправку. Фосфор полностью сохраняется в прокаленном осадке сульфата, если последний не обрабатывался HF и H_2SO_4 для удаления SiO_2 .

Двуокись углерода

Содержание двуокиси углерода в фосфатах обычно определяют весовым методом. Разложение навески производят 10%-ной уксусной кислотой.

* Имеются указания, что для некоторых фосфоритов необходимо предварительное сплавление или дистилляция при непрерывно повышающейся температуре (образцы марокканского и китайского фосфоритов) [4].

Определение углерода органических веществ

В фосфоритах присутствуют органические вещества, состоящие из битумов гуминовых кислот и остаточного угля; содержание углерода составляет 0,1—1%. Для определения углерода органического вещества обработкой навески породы 10%-ной HCl удаляют карбонаты. Органическое вещество определяют из нерастворимого остатка.

Вода

Конституционную воду в фосфатных минералах определяют прямым весовым методом поглощением серной кислотой после сплавления навески с вольфраматом натрия. В минералах типа апатита часть фтор-ионов довольно подвижна, и при прокаливании они улетучиваются. Поэтому если нет возможности определить конституционную воду и ограничиваются определением потери при прокаливании, необходимо в прокаленной навеске определить содержание фтора и произвести соответствующий расчет.

ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ ФОСФАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

При проведении полного анализа фосфатных минералов целесообразно применять ионообменное отделение аниона фосфорной кислоты от катионов, что позволяет из одной навески определять катионы и ионы PO_4^{3-} [3, 8, 13]. Обожженную навеску минерала 0,2—0,3 г помещают в стакан, заливают 10—15 мл HCl уд. веса 1,19 и 10 мл HNO_3 (1 : 1). Нагревают до кипения и кипятят 20—30 мин. Затем упаривают раствор до малого объема и осторожно до влажных солей. Прибавляют 30 мл 0,4 н. раствора HCl и нагревают при помешивании в течение 5 мин. Отфильтровывают нерастворимый остаток, промывают его несколько раз 0,4M раствором HCl, затем два раза водой. Фильтр с нерастворимым остатком помещают в платиновый тигель, прокаливают и взвешивают. Нерастворимый остаток лучше анализировать отдельно, принимая во внимание, что в нем возможно присутствие фосфатов титана и циркония.

Если требуется валовый анализ образца, остаток в тигле обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами, снова прокаливают и взвешивают. По разности в весе определяют содержание кременезема. Остаток доплаивают с небольшим количеством Na_2CO_3 (0,5 г), плав растворяют в 4M растворе HCl и кипятят для удаления углекислоты. Полученный раствор присоединяют к основному фильтрату.

Раствор 0,4M по HCl, объемом 50—60 мл, переносят в ионообменную колонку с катионитом КУ-2 в H^+ -форме (диаметр колонки 1,5 см), высота слоя катионита 20—25 см, для чего нужно 20—25 г смолы с размером зерен 0,2—0,5 мм и пропускают со скоростью 1,5 мл/мин. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 250 мл. После пропускания раствора колонку промывают 5—6 раз 0,4M раствором HCl, собирая фильтрат в ту же колбу. Объем доводят

до метки водой и перемешивают. В полученном растворе или его аликвотной части определяют фосфор. Катионы, поглощенные катионитом, элюируют 200—250 мл HCl (1 : 4), собирая раствор в мерную колбу, и проводят их анализ.

Щелочные металлы определяют пламеннофотометрически или из отдельной навески, если не производилось доплавление нерастворимого остатка, или из раствора катионов после разделения на колонке. Стронций также определяют из аликвотной части элюата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Л., Госхимиздат, 1956 [1959]. 1055 с.
2. Барковский Ф. В., Ганопольский В. И. Дифференциальный спектрофотометрический анализ. М., «Химия», 1969. 166 с.
3. Васильева З. В. Применение ионообменных смол для анализа апатитов. — «Методы химического анализа минералов». М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 91—94. (Труды Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, вып. 64).
4. Винник М. М. Об определении фтора в некоторых фосфоритах. — В кн.: Новые методы анализа и исследования в основной химии. М., Лаборатория науч.-техн. информации, 1962, с. 89—93.
5. Владимиrow Л. В. Комплексометрический метод в химическом анализе фосфоритов. — В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М., «Наука», 1966. с. 347—352.
6. Егорова Е. Н. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1959. 149 с.
7. Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты (методическое руководство). Под ред. Э. А. Аликеевой, В. А. Ершова, Э. С. Иодовой и др. Л., 1968. 126 с.
8. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 8. М., «Недра», 1965, с. 223—226.
9. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 8. М., «Недра», 1965, с. 243—246.
10. Окинина В. А. Методы химического анализа фосфатных руд. М., Госхимиздат, 1961. 143 с.
11. Пирютко М. М., Голубева Л. Г. Определение фосфора в силикатах фосфорномолибденовохинолиновым методом. — «Заводская лаборатория», 1966, т. XXXII, № 8, с. 927—928.
12. Пршибиль Р. Комплексоны в химическом анализе. М., Изд-во иностр. лит. 1960. 580 с.
13. Столярова И. А., Акельева А. С. Анализ фосфатных минералов с применением ионного обмена. — В кн.: Химический анализ минералов. Л., «Недра», 1966, с. 179—185. («Труды науч.-исслед. геол. ин-та», новая сер., т. 125).
14. Хализова В. А., Смирнова Е. П., Алексеева А. Я. Применение комплексометрии и хроматографии к анализу сложных систем. — В кн.: Применение фотометрических методов анализа при контроле качества материалов (материалы семинара). Московский Дом науч.-техн. пропаганды, 1963, сб. 2, с. 112—124.
15. Belcher R., Wilson C. L. New methods of analytical chemistry. New York, Reinhold Publ. Corp., 1964, ed. 2, 366 p.
16. Czech F. W., Hrycushyn T. P., Fuchs R. J. Determination of silica in the presence of phosphate and fluoride. — Anal. Chem. 1964, v. 36, n 10, p. 2026—2027.
17. Volborth A. Elemental analysis in geochemistry. Part A, Major elements. Amsterdam, Elsevier, 1969, 373 p.

АНАЛИЗ ФТОРИДОВ

Фтор-ионы встречаются в земной коре в виде солей. Общее их содержание составляет 0,02%.

Основная масса фтор-ионов распылена по различным горным породам. Из отдельных форм их природных скоплений наиболее важен минерал флюорит или плавиковый шпат CaF_2 , содержащий в качестве примесей железо и небольшие количества марганца. Кальций во флюорите иногда замещается редкоземельными элементами. Флюорит образуется главным образом при гидротермальных процессах и является спутником в месторождениях рудных металлов. Имеются также самостоятельные месторождения флюорита. В небольших количествах он находится в осадочных породах. Реже встречаются другие простые фториды, как вилиомит, селлант, а также фториды алюминия, такие, как криолит, эльласолит, криолитионит. В вулканических отложениях обнаружены фторсиликаты. Фторапатит содержит различные количества фтор-ионов и распространен в природе довольно широко. Редко встречаются фторкарбонаты, фторниобаты и фторарсенаты. Фтор-ионы входят и в состав силикатов. Так, топаз может содержать до 20% F^- , слюда — до 8,7%, турмалин — до 1,2% [1].

Трудность анализа флюорита, флюорит- и фторсодержащих пород связана с присутствием больших количеств фтор-ионов. Последние мешают весовому определению кремнекислоты, определению кальция, увлекая его в осадок полутоновых окислов, определению алюминия, образуя с ним прочный комплекс. Это влияние фтор-ионов необходимо учитывать в ходе анализа. Весьма существенной является склонность фтор-ионов к образованию комплексных соединений. Поэтому его определению должно предшествовать отделение от сопутствующих элементов.

ФТОР-ИОНЫ

Фтор-ионы определяют объемными методами после предварительного отделения от мешающих элементов методом дистилляции. Способ разложения проб зависит от их состава.

Методы разложения. Породы, содержащие в навеске не более 40—50 мг кремнезема (флюсы, фторкарбонаты, флюориты), разлагают

сплавлением с карбонатом натрия *. Навеску 0,1—0,2 г смешивают в платиновом тигле с 2—3 г Na_2CO_3 и сплавляют до прекращения выделения пузырьков газа. Плав выпещивают в стакан емкостью 100 мл 10—20 мл горячей воды и слабо нагревают до разрушения. Содержимое стакана охлаждают, нейтрализуют H_2SO_4 (1 : 1), прибавляя по каплям до прекращения выделения углекислого газа. Раствору в стакане при этом не дают разогреваться, поместив последний в сосуд с холодной водой. Далее раствор переносят в дистилляционную колбу, обмывая стакан небольшими порциями воды. Общий объем жидкости в дистилляционной колбе не должен превышать 35—40 мл.

Пробы с большим содержанием кременезема в навеске (слюда, топаз) разлагают сплавлением с окисью цинка и карбонатом калия — натрия. Навеску 0,5 г сплавляют в платиновом или никелевом тигле с 0,6 г ZnO и 3—4 г KNaCO_3 . Сплавление проводят в течение 15 мин при слабом нагревании и 15—20 мин при сильном. Плав выпещивают водой и отфильтровывают осадок, содержащий силикат цинка, промывая его несколько раз 3%-ным раствором Na_2CO_3 . Фильтрат нейтрализуют на холода H_2SO_4 (1 : 1) и помещают в дистилляционную колбу [5].

При высоком содержании кремнезема разложение можно проводить также спеканием [2]. Навеску 0,5—1,0 г смешивают в платиновом тигле с двукратным количеством карбоната калия-натрия и спекают при 500° в течение 1 ч. Остывший спек переносят в стакан и далее поступают, как при сплавлении с карбонатом натрия. Пробы, содержащие органические вещества, предварительно обжигают при 500° в течение 1 ч.

Методы выделения. Для отделения фтор-ионов наиболее распространен метод отгонки его с водяным паром в виде кремнефтористоводородной кислоты из смеси серной и фосфорной кислот в присутствии кварца при температуре не выше 140°. Алюминий, титан, торий, цирконий и другие элементы, образующие фторидные комплексы и мешающие отгонке фтор-иона, в присутствии большого количества фосфорной кислоты связываются последней и не препятствуют отгонке. Выделению фтор-ионов этим методом мешает аморфная кремнекислота при содержании ее в дистилляционной колбе в количестве более 40—50 мг. Это влияние устраняется выбором соответствующего способа разложения навески. Метод отгонки кремнефтористоводородной кислоты с водяным паром подробно описан на стр. 75.

Отгоняют кремнефтористоводородную кислоту с водяным паром до получения 250—300 мл дистиллята. В течение отгонки необходимо следить за тем, чтобы дистиллят имел щелочную реакцию, что дости-

* По опыту лаборатории ВСЕГЕИ в случае содержания фтор-иона выше 10% при отгонке непосредственно из навески в ниже описываемых условиях в ряде случаев имеет место неполное выделение фтор-иона, при таких содержаниях необходимо предварительное разложение проб.

гается добавлением к нему нескольких капель аммиака. Реакция проверяется по индикатору метиловому красному; 1—2 капли индикатора добавляют в приемник.

Наряду с методом отгонки все большее значение приобретает способ отделения фтор-ионов гидролизом, при высоких температурах — пирогидролизом [7]. Метод основан на гидролизе нагретых гидролизующихся галогенидов под действием пара и заключается в пропускании над тонко измельченной пробой воздуха, пара, водорода, влажного кислорода или смеси кислорода и азота при 850—1000°. Водяными парами фтористоводородная кислота уносится в конденсор, где поглощается водой или раствором щелочи. В полученным растворе определяют фтор-ионы. При этих условиях хорошо разлагаются фториды магния, алюминия, тория. Ионы металлов в процессе гидролиза превращаются в окислы. Труднее гидролизуются фториды щелочных и щелочноземельных металлов, фторсиликаты, фторбораты, фторниобаты. Для ускорения процесса гидролиза применяют активаторы U_3O_8 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , WO_3 , V_2O_3 и др. Для пирогидролиза используются трубчатые печи типа Марса. Вещества сжигают в платиновой, никелевой или кварцевой трубках.

Комплексометрический метод

Метод основан на косвенном определении фтор-ионов комплексометрическим титрованием избытка кальция после осаждения фторида кальция [5]. Титрование проводится в присутствии индикатора кислотного хромтеноцина К в среде аммиачного буфера (pH 10) до перехода окраски из красной в синюю. Определению фтор-ионов этим методом мешают сульфат-, фосфат-, карбонат-ионы, образующие осадки с кальцием, а также катионы, комплексующиеся трилоном Б в растворах с pH 10, такие, как магний, марганец, тяжелые металлы.

Дистиллят помещают в коническую колбу емкостью 500 мл и подкисляют HCl (1 : 1) по индикатору метиловому красному. Добавляют при постоянном помешивании 15 мл раствора $CaCl_2$ * и нейтрализуют избыточную кислоту NH_4OH (1 : 10) до слаборозовой окраски индикатора, что соответствует приблизительно pH 4,5. Нагревают до горячего состояния (выпадает осадок фторида кальция) и оставляют раствор с осадком на ночь. На следующий день приливают 15 мл буферного раствора с pH 10 (см. стр. 35), 5 капель 5%-ного раствора Na_2S , добавляют индикатор кислотный хромтеноцин К ** и титруют избыток кальция 0,05M раствором

* 8,9 г $CaCO_3$ растворяют в минимальном количестве HCl, кипятят для удаления CO_2 и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 л.

** Смешивают и растирают 0,2 г индикатора с 20 г $NaCl$.

трилона Б до перехода розовой окраски индикатора в синюю. Титр раствора трилона Б по фтор-ионам устанавливают по стандартному раствору фторида натрия *.

Объемный метод титрования нитратом тория

Метод основан на титровании фтор-ионов раствором нитрата тория в присутствии индикатора ализаринсульфоната натрия. При добавлении нитрата тория к анализируемому раствору образуется осадок фторида тория. После достижения точки эквивалентности избыток ионов тория образует с ализаринсульфонатом натрия соединение, окрашенное в красный цвет. Титрование производится при pH 2,9—3,1. Величину pH создают с помощью буферного раствора, приготовленного на основеmonoхлоруксусной кислоты **. Содержание фтор-ионов в титруемом растворе не должно превышать 0,02 г.

Определению фтор-ионов этим методом мешают ионы, образующие комплексные соединения с торием и фтор-ионами, или увлекающие их в осадок: кальций, барий, железо (III), алюминий, бериллий, цирконий, сульфат, фосфат и арсенат ионы, а также большие количества хлорид-ионов, поэтому фтор-ионы предварительно отделяют отгонкой.

Дистиллят нейтрализуют по индикатору фенолфталеину 0,1 н. раствором NaOH, переносят раствор в мерную колбу, емкостью 500 мл и доводят водой до метки. Для определения фтор-ионов отбирают 50 мл аликвотной части раствора. Прибавляют 5 капель 0,1%-ного раствора ализаринсульфоната натрия и 0,1 н. HCl точно до исчезновения розового окрашивания индикатора. Приливают 2,5 мл буферного раствора и титруют фтор-ионы 0,05 н. раствором нитрата тория ***, прибавляя по каплям при перемешивании до появления розовой окраски.

* Навеску 0,2210 г перекристаллизованного NaF растворяют в воде и переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. 1 мл раствора содержит 1 мг фториона. Пользуются свежеприготовленным раствором. Для установления титра раствора трилона Б определенные количества NaF — 20, 40 и 50 мг — отгоняют в условиях отгонки проб и определяют комплексометрически фтор-ион.

** 200 мл 1M раствора monoхлоруксусной кислоты нейтрализуют раствором едкого натра по индикатору фенолфталеину, прибавляют еще 200 мл 1M раствора monoхлоруксусной кислоты и доливают водой до 1 л; pH раствора проверяют на pH-метре и, если необходимо, доводят до нужного значения (pH 3) добавлением 10 н. раствора NaOH.

*** 0,05 н. раствор нитрата тория готовят растворением 6,9 г Th (NO₃)₄ · 4H₂O в воде. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 1 л и доливают водой до метки. 1 мл полученного раствора соответствует 0,95 мг фтора. Титр раствора нитрата тория устанавливают по раствору фторида натрия, для чего определенные количества NaF — 20, 40 и 50 мг — отгоняют в условиях отгонки проб. Фтор-ионы определяют титрованием раствором нитрата тория, как описано при определении проб.

ДВУОКИСЬ КРЕМНИЯ

Для определения кремнезема могут быть использованы весовые, объемные и фотометрические методы.

Весовые методы

В присутствии больших количеств фтор-ионов значительно усложняется определение кремнезема весовым способом. Это связано с летучестью тетрафторида кремния. При содержании фтор-ионов в пробах до 2% потерями кремнезема можно пренебречь. При более высоком содержании фтор-ионов необходимо применение специальных методов.

Метод определения кремнезема и фтор-ионов из одной навески основан на весовом определении кремнезема в остатке от выщелачивания водой плава пробы с окисью цинка и карбонатом калия-натрия или карбонатом натрия [9]. При этом фтор-ионы выщелачиваются в фильтрат, а кремнезем связывается в нерастворимый силикат цинка. Кремнекислоту, не связавшуюся в силикат цинка, дополнительно осаждают в карбонатном растворе аммиачной окисью цинка. «Остаточный» кремнезем, перешедший в фильтрат, определяют фотометрически. Метод пригоден при содержании кремнезема $> 5\%$. Результат определения кремнезема этим методом обычно приближительно на 0,2% меньше истинного, что объясняется захватом незначительных количеств фтор-ионов силикатом цинка. Параллельно с пробой рекомендуется вести анализ контрольного образца с известным содержанием кремнезема, чтобы установить величину необходимой поправки.

Навеску пробы 0,5 г, тщательно измельченную до 200 меш, смешивают в платиновом или никелевом тигле с 5 г Na_2CO_3 и 1 г тонкорастертым ZnO . Сплавление производят в течение 20—30 мин при осторожном нагревании, а затем еще 20 мин при температуре 1050—1100°. При сплавлении в муфельной печи тигель ставят в холодную печь, постепенно повышают температуру и 30 мин выдерживают при 1050°.

По охлаждении помещают тигель с плавом в фарфоровый стакан или платиновую чашку емкостью не менее 200 мл, добавляют 175—200 мл холодной воды, измельчают плав платиновым или никелевым шпателем и оставляют на ночь. На следующий день извлекают тигель, обмывают водой и медленно при энергичном помешивании прибавляют в стакан или платиновую чашку 25 мл аммиачной окиси цинка *. Нагревают раствор с осадком до кипения при непрерывном помешивании и кипятят 8—10 мин. Снимают с плитки, дают отстояться в течение 5 мин и фильтруют через плотный фильтр

* 1 г ZnO и 1,3 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ растворяют при нагревании в 2 мл концентрированного аммиака и 10 мл воды, после растворения доводят объем водой до 25 мл.

диаметром 12,5—15 см, собирая прозрачный фильтрат в мерную колбу емкостью 500 мл. Осадок переносят на фильтр и тщательно промывают 1—2%-ным раствором Na_2CO_3 . Промытый осадок смывают в фарфоровую чашку и обрабатывают фильтр HCl (1 : 4) для полного растворения осадка карбонатов и силиката цинка, собирая раствор в ту же чашку. Для полного растворения осадка в чашку добавляют HCl (1 : 1). Полученный раствор выпаривают на водяной бане досуха, выдерживают чашку в течение 1—2 ч и определяют кремнезем весовым методом, как описано в разделе «Анализ силикатных пород». В аликовтной части фильтрата от осаждения аммиачным раствором окиси цинка и солянокислого фильтрата после выделения основной части кремнезема дегидратацией, остаточную кремнекислоту определяют фотометрическим методом.

Общее содержание кремнезема слагается из результатов весового и двух фотометрических определений.

Ускоренный метод определения кремнезема и фтор-ионов из одной навески заключается в том, что кремнезем из раствора, полученного выщелачиванием карбонатного плава водой, соосаждается карбонатом аммония с гидроокисью алюминия пробы. Из этого же раствора могут быть определены фтор-ионы [4]. Основная масса кремнезема из нерастворимого остатка плава и осадка от карбоната аммония определяется весовым путем. «Остаточный» кремнезем из фильтрата после осаждения карбонатом аммония определяется фотометрически.

Навеску пробы 0,5 г сплавляют с 4 г Na_2CO_3 . Плав выщелачивают водой в платиновую чашку. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 2—3 раза 0,5%-ным раствором карбоната натрия. Промытый остаток смывают обратно в чашку и обрабатывают при кипячении 50 мл 2%-ного раствора Na_2CO_3 . После описанной обработки нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 0,5%-ным раствором Na_2CO_3 . К объединенным карбонатным фильтратам, перенесенным в платиновую чашку, прибавляют 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. После растворения реагента раствор постепенно нагревают до исчезновения запаха аммиака и выпаривают почти досуха. Влажные соли разбавляют 30—40 мл воды, выделившуюся кремнекислоту отфильтровывают и промывают 0,5%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 250 мл и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки. В аликовтной части раствора определяют содержание кремнезема фотометрическим методом. Для определения основной массы кремнезема, выделенной карбонатом аммония и оставшейся в нерастворимой части содового плава, полученные осадки смывают небольшим количеством воды в фарфоровую чашку и прибавляют 20 мл HCl уд. веса 1,19. Фильтры после смывания осадков промывают разбавленной соляной кислотой и водой, озолят и золу прибавляют, как и промывные воды, к содержимому чашки. Раствор выпаривают на водяной бане до влажных солей и добавляют 3 мл 2%-ного раствора желатины. После разбавления небольшим коли-

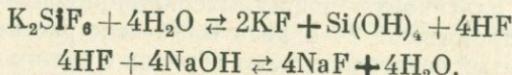
чеством воды (~ 30 мл) и растворения солей выделившийся осадок геля кремнекислоты отфильтровывают, промывают разбавленным раствором HCl (5 : 95), прокаливают и взвешивают. Общее содержание кремнезема слагается из результата весового и фотометрического определений.

Определение кремнезема с применением солянокислого раствора хлорида алюминия [4] основано на том, что разложение карбонатного плава пробы производится раствором хлорида алюминия в соляной кислоте. В случае применения этого метода фтор-ионы и остальные компоненты силиката определяют из отдельных навесок.

Навеску 0,5—1,0 г сплавляют с 5 г Na_2CO_3 . Плав извлекают в платиновую чашку. Добавляют 200 мл HCl (1 : 1), содержащей 4,5 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (500 мг Al). После разложения плава раствор выпаривают на водяной бане досуха, добавляют разбавленную HCl, фильтруют и промывают осадок. Фильтрат выпаривают досуха вторично и небольшой осадок кремнезема отфильтровывают с бумажной массой. Оба фильтра объединяют, прокаливают, взвешивают и полученный осадок обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами. По разности определяют массу кремнезема. Во втором фильтрате находят остаточный кремнезем фотометрическим методом.

Объемный метод

Объемный метод основан на выделении кремнезема в виде K_2SiF_6 гидролизе этой соли и титровании щелочью фтористоводородной кислоты, образовавшейся по реакциям



Метод позволяет определять кремнезем в широком диапазоне концентраций [8].

Навеску 0,1—1,0 г сплавляют в никелевом тигле с 1—2 г едкого кали. Плав выщелачивают водой в платиновую чашку емкостью 150—200 мл, подкисляя по лакмусу HCl (1 : 1). Нагревают до температуры 70—90°, добавляют 10 мл концентрированной HCl и переносят в стакан из полиэтилена или фторопласта-4. Приливают 10 мл концентрированной HNO_3 , охлаждают до 40—50° и добавляют 1 г NaF. Перемешивают до полного растворения соли и насыщают раствор хлоридом калия (избыток 2—3 г). Охлаждают до комнатной температуры при постоянном перемешивании. Прибавляют в раствор небольшое количество бумажной массы и выпавший осадок K_2SiF_6 отфильтровывают под вакуумом через фильтр (синяя лента) на воронке Бюхнера. Промывают осадок спиртовым раствором хлорида калия * до оранжевой окраски индикатора в фильтрате. Промытый

* 700 г KCl растворяют в 5 л воды.Добавляют 5 л спирта, через 1—2 суток приливают 50 мл 0,01%-ного раствора метилового красного и устанавливают pH раствора разбавленными HCl и NaOH до перехода окраски в оранжевый цвет.

осадок переносят вместе с фильтром в стакан, содержащий 400—500 мл горячей воды. Образовавшуюся в результате гидролиза K_2SiF_6 фтористоводородную кислоту титруют разбавленным раствором $NaOH$ ($\sim 0,06$ — $0,07M$) в присутствии 1 мл 1%-ного раствора фенолфталеина. Важно, чтобы насыщение раствора хлоридом калия было полным, иначе получаются заниженные результаты. При увеличении навески до 1 г метод позволяет определять количества кремнезема от 5% и выше. При расчете пользуются титром щелочи, установленным по SiO_2 *.

Для определения кремнезема может быть применен также фотометрический метод, основанный на образовании кремнемолибденовой терополикислоты и восстановлении ее до молибденовой сини (см. раздел «Анализ силикатных пород»).

Определение Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO и MnO производят комплексометрическими и фотометрическими методами после разложения пробы и полного удаления фтор-ионов (см. раздел «Анализ силикатных пород»).

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ТОРИЙ ВО ФЛЮОРИТАХ И ФТОРИДАХ

Навеску 1—2 г флюорита разлагают в платиновой чашке нагреванием с избытком H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают почти до прекращения выделения паров кислоты. К остатку $CaSO_4$ в чашке прибавляют приблизительно двойной избыток 5%-ного раствора Na_2CO_3 (на 2 г флюорита 100 мл раствора сверх количества его, идущего на нейтрализацию оставшейся серной кислоты). Измельчают корочки сульфата стеклянным пестиком и кипятят в течение 30 мин, закрыв чашку часовым стеклом. Образовавшийся карбонат кальция отфильтровывают, умеренно промывая водой, смывают с фильтра в чашку и обрабатывают небольшим избытком разбавленной соляной кислоты, нагревают и кипятят до удаления углекислоты. Незначительный нерастворимый остаток, состоящий в основном из неразложившегося флюорита, переносят на тот же фильтр и промывают. Фильтр озолят в чашке и повторяют последовательную обработку серной кислотой, раствором карбоната натрия и соляной кислоты **.

Объединяют солянокислые растворы и осаждают аммиаком гидроокиси; если количество гидроокисей незначительно, то перед осаждением аммиаком вводят коллектор (10—20 мг Fe_2O_3 в виде раствора хлорида). Переосаждают для полного удаления кальция.

Карбонатные вытяжки, в которых возможно присутствие растворимых карбонатных комплексов определяемых элементов,

* 20, 50, 70 мг кварца или прокаленной двуокиси кремния сплавляют с 1 г KOH и далее поступают как указано в ходе анализа. Образовавшуюся в результате гидролиза K_2SiF_6 фтористоводородную кислоту оттитровывают раствором едкого натра и рассчитывают его титр.

** Если нерастворимый остаток содержит кварц или силикатные минералы, его обрабатывают HF и H_2SO_4 .

нейтрализуют небольшим избытком соляной кислоты, упаривают до небольшого объема, вводят коллектор (FeCl_3) и осаждают аммиаком.

РЗЭ, торий и скандий определяют в объединенных осадках гидроокисей, как описано в разделе «Редкоземельные элементы, торий и скандий».

ДРУГИЕ КОМПОНЕНТЫ

Натрий и калий определяют пламеннофотометрическим методом.

При определении серы во фторидах применяют весовой метод, основанный на осаждении серы хлористым барием в виде BaSO_4 (см. стр. 87). В присутствии больших количеств фтор-ионов перед осаждением сульфата бария рекомендуется добавлять 1 г борной кислоты или 10—15 мл 10%-ного раствора хлорида алюминия.

Определение двуокиси углерода производят весовым методом, обрабатывая навеску 10%-ным раствором уксусной кислоты в специальном приборе (см. раздел «Анализ карбонатных пород»).

Конституционную воду устанавливают весовым методом. Для чистых флюоритов определение конституционной воды можно проводить непосредственным нагреванием навески до температуры не выше 1000°. До этой температуры потеря фтора не происходит. Флюоритсодержащие породы необходимо сплавлять со щелочным плавнем — вольфраматом натрия ($T_{\text{пл}} 696^{\circ}$) [6].

ФТОРИД КАЛЬЦИЯ В ФЛЮОРИТОВЫХ РУДАХ

Содержание CaF_2 определяют по количеству кальция флюорита после отделения сульфата и карбоната кальция уксусной кислотой* [1, 3]. Для этого навеску пробы 0,5 г обрабатывают в стакане емкостью 50 мл 10—12 мл 10%-ной уксусной кислоты при умеренном нагревании в течение 20—30 мин. При этом карбонат и сульфат кальция переходят в раствор. Остаток отфильтровывают, прокаливают и обрабатывают смесью фтористоводородной и серной кислот, выпаривая досуха. Остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте и в растворе определяют кальций комплексометрическим методом. Количество полученного кальция соответствует содержанию CaF_2 . Для перевода CaO в CaF_2 процентное содержание CaO умножают на коэффициент 1,392.

* Силикат кальция уксусной кислотой также не разлагается, однако содержание его во флюоритовых рудах весьма мало и практически не влияет на точность определения CaF_2 . Растворимость CaF_2 в уксусной кислоте в присутствии карбоната кальция составляет около 1 мг. В отсутствии CaCO_3 растворимость повышается до 2—2,5 мг.

ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

При полном анализе фторсодержащих минералов фтор-ионы определяют одним из описанных выше объемных методов либо из отдельной навески (0,1—0,5 г), либо из одной навески с кремнеземом в водной вытяжке после выщелачивания плава пробы с окисью цинка и карбонатом натрия и калия. Кремнезем при этом связывается в нерастворимый силикат цинка.

Кремнезем может быть определен из осадка силиката цинка весовым методом или из отдельной навески (0,1—0,5 г). Общий ход анализа фторсодержащих минералов проводят комплексометрическими или фотометрическими методами из навески 0,2—0,5 г после полного удаления фтор-ионов и переведения пробы в солянокислый раствор. Далее проводят выделение гидратов полуторных окислов уротропином во всем объеме или в аликвотной его части, используемой для определения марганца. Железо, алюминий, титан и марганец определяют фотометрическими методами, кальций, магний и алюминий при содержании его выше 5% — комплексометрическими. Натрий и калий определяют пламеннофотометрическим методом. Все методы подробно описаны в разделе силикатного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Л., Госхимиздат, 1956 [1959]. 1055 с.
2. Данилова В. В. К геохимии рассеянного фтора. — «Труды биогеохимической лаборатории АН СССР», № 7. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1944, с. 76—85.
3. Дымов Н. М. Технический анализ руд и металлов. М., Металлургиздат, 1949. 483 с.
4. Егорова Е. Н. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1959. 149 с.
5. Мойжес И. Б. Комплексометрическое определение больших количеств фтора. — В кн.: Методы химического анализа минерального сырья, М., «Недра», 1965. с. 239—242. (Всесоюз. науч.-исслед. ин-т минер. сырья).
6. Мойжес И. Б. Анализ флюоритов с применением комплексометрии. — В кн.: Химический анализ минералов. Л., «Недра», 1966 с. 172—178. («Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», новая сер., т. 125).
7. Bennett H., Hawley W. G. Methods of silicate analysis, 2-ed., London — New York, Acad. press, 1965, v. XVI, 334 p.
8. Sajo I. Eine neue Methode zur Schnellanalyse der Silikate, Gesteine, Erze, Schlacken, feuerfesten Stoffe usw. — Acta Chim. Acad. Scient. Hungar., t. 6, г. 3—4, 1955, с. 233—241.
9. Scheill H. R., Craig R. L. Determination of silica and fluoride in fluorsilicates. — Anal. Chem., 1954, v. 26, N 6, p. 996—1001.

АНАЛИЗ БОРАТОВ

В природе бор встречается в виде многих соединений и широко распространен, особенно в небольших концентрациях. В виде боросиликатов и боратов, а также в виде изоморфной примеси в минералах он входит в состав многих изверженных и осадочных пород. Известен в нефтяных водах, морской воде, в водах соляных озер, горячих источников, во многих почвах. В литосфере бор содержится в количестве $1 \cdot 10^{-3}\%$. Различные породы содержат в среднем следующие количества бора (в вес. %): граниты $1,5 \cdot 10^{-3}$, морские глины $5 \cdot 10^{-2}$, железные руды (морские) $5 \cdot 10^{-2}$, железные руды (не морские) $5 \cdot 10^{-4}$. В различных почвах весовое содержание бора колеблется от $1 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-3}\%$, причем водорастворимый бор составляет около 10% всего количества [1; 5]. Нередко бор присутствует в силикатах в виде примесей. Так, в везувианах обнаруживаются содержания до 3% B_2O_3 . Известны содержания B_2O_3 до 0,02% в ромбических пироксенах, в кислых плагиоклазах; в основных — до 0,06%.

Минералы бора относятся к классам окислов, боратов, фторидов и силикатов. В настоящее время известно около 90 борсодержащих минералов. Являясь составной частью силикатных минералов, бор встречается в сильно кремнистых породах и во многих метаморфических сланцах, обычно совместно с фтором. Спутниками боратов могут быть гипс, хлориды, иногда карбонаты [5].

БОР

При определении бора в борсодержащих минералах и породах с высоким его содержанием применяют в основном объемные методы. Малые содержания бора определяют фотометрическими методами.

Объемные методы определения бора основаны на титровании комплексных кислот бора (например, бороманнитовой кислоты) раствором едкого натра в присутствии индикаторов или потенциометрически. Предварительно в растворе оттитровывают минеральную (соляную) кислоту.

Борная кислота является весьма слабой: первая константа диссоциации равна $6 \cdot 10^{-10}$, поэтому для титрования используют более сильные комплексные кислоты борной кислоты с глицерином,

маниитом или другими многоатомными спиртами или сахарами; константа диссоциации бороманнитовой кислоты равна $6 \cdot 10^{-6}$ [5].

Для установления конца титрования применяют два индикатора — метиловый красный (рН 4,2—6,2) при оттитровывании минеральной кислоты и фенолфталеин при титровании бороманнитовой, один индикатор для обоих титрований, например бромтимоловый синий (рН 6—7,6) [3], или потенциометрическое титрование обеих кислот до значения рН 6,9; 7,0.

При титровании с двумя индикаторами определению бора мешают катионы, осаждающиеся щелочью, слабые кислоты (угольная, кремневая, уксусная), аммонийные соли, фосфаты, арсенаты, трилон Б. Титрование минеральной и бороманнитовой кислот до одного и того же значения рН имеет преимущества. Так, с индикатором бромтимоловым синим определение бора возможно в присутствии в растворе до 40 мг арсенатов, до 15 мг фосфатов; содержания железа и алюминия, не превышающие 10 мг каждого, могут присутствовать в титруемом объеме, если их связать в комплекс трилоном Б. Присутствие меди, MnO (более 1%), больших количеств железа мешает титрованию с бромтимоловым синим, делая невозможным четкое установление эквивалентной точки. Применение потенциометрического способа титрования позволяет производить определение бора в присутствии большого количества сопутствующих элементов [7; 10].

Присутствие фтор-ионов замедляет процесс оттитровывания соляной кислоты вследствие образования в растворе борфторных соединений, которые при нейтрализации раствора медленно разрушаются. Поэтому при наличии фтор-ионов титрование минеральной кислоты должно производиться медленно, особенно вблизи конечной точки титрования [9].

Боросиликаты (турмалин, аксинит, данбурит и др.) и труднорастворимые бораты (ашпарит) разлагают сплавлением с карбонатом натрия с последующим разложением плава соляной кислотой. При анализе пород, содержащих мышьяк или большие количества гематита, пирита, мартиита, магнетита, для разложения применяют спекание со смесью Эшка в фарфоровых тиглях. Кислоторастворимые бораты разлагают разбавленной соляной кислотой (борацит, гидроборацит, улексит); людвигит разлагается крепкой HCl (1 : 1).

Объемный метод

Разложение проб и подготовка к титрованию

Трудно разлагаемые породы. Навеску боросиликата 0,3—0,5 г сплавляют в платиновом тигле с шестикратным количеством карбоната натрия *. Если анализируемая порода содержит

* При высоком содержании основных окислов в пробе добавляют 0,1—0,5 г SiO₂ и разлагают пробу сплавлением с шестикратным количеством карбоната натрия [2].

мышьяк или большое количество железистых минералов, навеску смешивают с 3 г смеси Эшка и помещают в фарфоровый тигель, на дно которого предварительно насыпают немного смеси Эшка. Этой же смесью покрывают навеску в тигле. Тигель с пробой помещают в холодный муфель, повышают температуру и спекают при 800—900° в течение 2—3 ч. По окончании спекания спек отстает от стенок тигля.

Плав или спек переносят в стакан, выщелачивают 50—70 мл воды и нейтрализуют HCl (1 : 1), добавляя ее в небольшом избытке. Если остаток после спекания трудно растворяется, его оставляют на ночь.

Мешающие элементы — кремний, железо, алюминий, марганец и другие — отделяют гидролитическим осаждением в присутствии карбоната бария, причем в растворе необходим избыток BaCl₂ для переведения в раствор образующегося хорошо растворимого метабората бария*. Для этого полученный раствор (в осадке может остаться только кремнекислота) переносят в коническую колбу емкостью 250 мл и прибавляют к нему 10—15 г BaCl₂, которому дают раствориться. К раствору добавляют несколько капель индикатора метилового красного (если титрование бороманнитовой кислоты будет проводиться с фенолфталеином) или 10 капель индикатора бромтиломового синего (0,1%-ный водный раствор), если титрование ведется с этим индикатором. Приливают насыщенный раствор карбоната натрия до выпадения осадка карбонатов и изменения окраски индикатора и избыток 0,5—1,0 мл. Большого избытка карбоната натрия вводить не следует, так как в растворе должен оставаться избыток хлорида бария. Если переход окраски индикатора заметить трудно из-за сильной окраски пробы, что бывает при высоких содержаниях железа, нейтрализацию можно вести по лакмусовой бумаге. Раствор с осадком кипятят в течение 5—10 мин осторожно, при помешивании и затем дают охладиться. Холодный раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доливают объем до метки водой и перемешивают. Дают отстояться осадку. Можно оставить на ночь.

Фильтруют часть раствора в сухую колбу или стакан, сполоскивая предварительно фильтр тем же раствором. Отбирают аликвотную часть 100 мл в коническую колбу, раствор подкисляют несколькими каплями HCl (1 : 1), при этом если определение ведется с индикатором бромтиломовым синим, окраска должна измениться в желтую. Вставляют в колбу воронку и кипятят раствор в течение 10—15 мин для удаления CO₂. По охлаждении раствора снимают воронку, обмывают дистиллированной водой, в растворе титруют бор.

Кислоторасторимые бораты. Навеску 0,2—0,5 г в зависимости от содержания бора помещают в коническую

* В практике работы лаборатории ВСЕГЕИ наблюдались случаи анализа турмалина, содержащего сульфиды железа и меди. При обработке карбонатом бария железо осаждается, но медь частично переходит в раствор и вызывает завышенные результаты при титровании борной кислоты едкой щелочью [2].

колбу, заливают 20 мл HCl (5 : 100) и кипятят в течение 10—15 мин, закрыв колбу воронкой и добавляя в случае необходимости воду до первоначального объема. При анализе людвигита растворение ведут 10 мл HCl (1 : 1); в этом случае удобно применить небольшой обратный холодильник. Колбу охлаждают, обмывают воронку дистиллированной водой и отфильтровывают осадок, промывая горячей водой.

Мешающие элементы могут быть отделены, как описано для трудноразлагаемых пород, или ионообменным способом на катионите КУ-2 [9]. При анализе кислоторастворимых боратов простого состава железо и алюминий можно связать в комплекс трилоном Б и титровать бор с индикатором бромтимоловым синим без отделения сопутствующих элементов.

Для отделения ионообменным способом полученный фильтрат нейтрализуют 2 н. раствором NaOH до появления мутти, которую растворяют в минимальном количестве HCl. Полученный раствор, объем которого не должен превышать 50—70 мл, пропускают через колонку катионита КУ-2 в H⁺-форме высотой 250—300 мм, диаметром 15—20 мм со скоростью 4 мл/мин. После пропускания раствора колонку промывают 200 мл дистиллированной воды для вымывания борной кислоты, механически задержанной на колонке. Собирают промывные воды вместе с основным фильтратом. Нейтрализуют полученный раствор 2 н. раствором едкого натра по индикатору, с которым предполагается вести титрование. Подкисляют раствор несколькими каплями HCl (1 : 1) и кипятят в конической колбе, покрытой воронкой, в течение 10—15 мин для удаления CO₂. Если применяемый 2 н. раствор NaOH не содержит карбонатов, кипячение можно не производить.

По охлаждении раствора обмывают воронку и во всем объеме или его аликвотной части определяют бор титрованием.

Колонку катионита промывают HCl (1 : 4) для вымывания поглощенных катионов, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата, и снова используют.

При анализе кислоторастворимых боратов простого состава раствор, полученный разложением навески соляной кислотой, переносят вместе с нерастворимым остатком в мерную колбу емкостью 250 мл. В колбу до метки доливают воду. Для титрования аликвотную часть прозрачного раствора 100 мл переносят в коническую колбу. В случае необходимости раствор сначала фильтруют. К раствору приливают 15—20 мл 0,05M трилона Б и 10 капель индикатора бромтимолового синего.

Т и т р о в а н и е

В растворе, подготовленном к титрованию одним из указанных способов, первоначально оттитровывают свободную соляную кислоту 0,1 н. раствором едкого натра. Титрование ведется до изменения окраски метилового красного в желтую или бромтимолового синего

из желтой в синюю. В случае если в пробе присутствуют фтор-ионы, титрование на этой стадии идет медленно: необходимо следить, не исчезает ли окраска индикатора, характерная для него в щелочном растворе при стоянии в течение 1—2 мин, и продолжать титрование до получения неисчезающей окраски.

К оттитрованному раствору прибавляют приблизительно 3 г маннита, перемешивают, давая последнему раствориться, и титруют образовавшуюся бороманнитовую кислоту 0,1 н. раствором NaOH. При добавлении маннита в присутствии борной кислоты раствор приобретает окраску, характерную для применяемого индикатора в кислом растворе.

Прибавляют несколько капель фенолфталеина и титруют до появления красного окрашивания; если используют индикатор бромтимоловый синий, то титруют до появления синей окраски раствора. Добавляют еще примерно 0,5 г маннита и, если окраска раствора изменилась, продолжают титрование. Титрование ведут до тех пор, пока раствор при добавлении новой порции маннита не перестанет принимать окраску, характерную для индикатора в кислом растворе.

Проводят холостой опыт с тем же количеством маннита, которое использовалось при титровании пробы, и вводят соответствующую поправку.

Потенциометрический метод

В основе потенциометрического метода определения бора лежит тот же принцип, что и при титровании с установлением конечной точки с помощью индикаторов, т. е. первоначально оттитровывают минеральную кислоту, а затем после прибавления комплексообразователя комплексную борную кислоту, например бороманнитовую. Титрование ведут до одного и того же значения pH, выбор которого несколько условен: 4,9—7,6. Удовлетворительные результаты получают, если титр раствора едкого натра устанавливают по борной кислоте при том же значении pH, при котором титруют пробу.

Потенциометрическое титрование строго до одного значения pH дает возможность определять борную кислоту в присутствии ряда катионов, мешающих определению титрованием с применением индикаторов. В лаборатории ВСЕГЕИ были получены удовлетворительные результаты при потенциометрическом определении бора в турмалине и людвигите, проводимом без отделения сопутствующих элементов. Титрование велось до pH 6,9. В присутствии меди в раствор вводят трилон Б.

М. М. Пирютко и Н. В. Бенедиктовой-Лодочниковой предложен метод потенциометрического определения бора в растворах 0,2 н. по HCl, содержащих трилон Б. При этой кислотности кремнекислота удерживается в растворе; возможно определение бора в присутствии 70 мг SiO₂. Указанным способом бор определяют без отделения PbO, ZnO, CuO, CdO, NiO, CoO, MnO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂, F⁻ [7].

Навеску 0,1—0,4 г в зависимости от содержания бора сплавляют с 2—3 г Na_2CO_3 , добавляя, если необходимо, несколько кристаллов нитрата калия. Плав растворяют в 100—150 мл воды, содержащей такое количество HCl , чтобы концентрация ее раствора была $\sim 0,2$ н. Растворение плава производят при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. Такое выщелачивание препятствует коагуляции кремневой кислоты. При наличии в растворе марганца, титана, железа, алюминия к раствору добавляют 25—30 мл 0,01М раствора трилона Б (избыток более 30 мл указанного раствора понижает точность определения), в случае присутствия Mn (IV) и Ti (IV) вводят также несколько капель перекиси водорода. Нагревают раствор до кипения.

Раствор переводят в мерную колбу, доводя до метки водой. В случае содержания бора до 3,5% определение ведут из всего раствора, при больших количествах отбирают аликовтную часть. Для определения бора раствор или аликовтную часть нейтрализуют 5 н. раствором NaOH до $\text{pH} \sim 3$ и кипятят для удаления CO_2 и образования трилонатов. Охлажденный раствор объемом 100—150 мл нейтрализуют 0,02 н. раствором NaOH до $\text{pH} 6,9$ на потенциометре. Затем добавляют маннит (10 г на 100 мл раствора) и титруют потенциометрически бороманнитовую кислоту тем же раствором щелочи до $\text{pH} 6,9$. Титр раствора NaOH устанавливают в тех же условиях по стандартному раствору борной кислоты.

ЭЛЕМЕНТЫ, СОПУТСТВУЮЩИЕ БОРУ

Двуокись кремния

Двуокись кремния в борсодержащих породах и минералах определяют весовым или фотометрическим методами. При весовом определении кремнекислоты выделением ее дегидратацией обычно рекомендуется удалять бор в виде борнометилового или борноэтилового эфиров [2]. При этом породу сплавляют с карбонатом натрия, плав растворяют в HCl и раствор выпаривают на водяной бане до суха. Затем для удаления бора приливают к остатку 10 мл спирта и 10 мл HCl уд. веса 1,19 и снова выпаривают. Добавление спирта и кислоты к сухому остатку с последующим выпариванием повторяют 5—7 раз. Далее ведут определение кремнекислоты как обычно.

Если кремнекислоту выделяют дегидратацией при длительном высушивании остатка после выпаривания — в течение 1—2 ч — нет необходимости в специальном удалении бора. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ количество бора, задерживающееся при этом в осадке кремнекислоты, не превышает 0,2% B_2O_3 .

Фотометрическое определение кремнекислоты проводят по интенсивности окраски восстановленной формы кремнемолибденовой гетерополикислоты (см. стр. 000). Разложение навески ведут сплавлением со смесью буры и карбоната натрия.

Катионы

Бор в количествах, соответствующих его содержанию в навеске породы или минерала не более 0,5 г, не оказывает влияния на определение железа, алюминия, титана, марганца, кальция и магния при работе по схеме с использованием комплексометрических и фотометрических методов. Методы определения указанных элементов описаны в разделе «Анализ силикатных пород».

Определение катионов производят из аликовтных частей солянокислого раствора пробы, полученного в случае анализа боросиликатов после сплавления навески с карбонатом натрия и выделения кремне-кислоты дегидратацией или разложением навески смесью фтористо-водородной и серной (1 : 1) кислот и растворении остатка в HCl. В последнем случае бор будет удален в виде соединения с фтором. При анализе кислоторастворимых боратов катионы можно определять непосредственно из аликовтных частей солянокислого раствора пробы. В случае ограниченного количества материала применяют ионообменное разделение борной кислоты и катионов, как это описано при определении борной кислоты, и катионы, поглощенные катионитом КУ-2, элюируют из колонки 200—250 мл HCl (1 : 4). Полученный раствор выпаривают для удаления избытка кислоты (приблизительно до 5—10 мл), разбавляют водой, переводят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят до метки водой. Из аликовтных частей раствора производят определение катионов комплексометрическими или фотометрическими методами.

Закисное железо определяют объемными или фотометрическими методами в присутствии бора. Затруднения могут быть вызваны присутствием трудноразлагаемых минералов, например турмалина. Для определения закисного железа в турмалине применяют способы разложения сплавлением навески с метафтороборатом натрия или кислотного разложения под давлением в сосудах из фторопласта-4 (см. стр. 20).

Калий и натрий устанавливают методом пламенной фотометрии. Вследствие высокого потенциала возбуждения в спектре пламени атомные линии бора или не наблюдаются, или очень слабы [8]. Ход анализа тот же, что при анализе силикатных пород. В случае турмалина применяют способ кислотного разложения под давлением или спекают навеску 0,1 г со смесью карбоната кальция и хлорида аммония по Л. Смиту. Спек выпещивают горячей водой. В фильтрате отделяют основную массу кальция осаждением карбонатом аммония при кипячении [2]. Осадок отфильтровывают, фильтрат и промывные воды помещают в мерную колбу, доводя до метки водой, перемешивают и определяют содержание калия и натрия методом пламенной фотометрии. В качестве стандартных применяют растворы с известным содержанием калия и натрия. Количество карбоната аммония в них соответствует его содержанию в пробе.

Анионы

Фтор-ионы определяют из отдельной навески после отделения отгонкой с водяным паром из смеси серной и фосфорной кислот (см. стр. 74). Бор частично отгоняется совместно со фтором, но не мешает конечному определению последнего фотометрическим методом по степени ослабления интенсивности окраски комплекса тория с арсеназо I [9]. Хлор-ионы устанавливают фотометрическим или амперометрическим методами, как описано на стр. 77. сульфатную серу — весовым методом, углекислоту — весовым способом из отдельной навески. В случае анализа флюоборита разложение навески ведут 10%-ной уксусной кислотой.

УКАЗАНИЯ К АНАЛИЗУ БОРСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

Для анализа кислоторастворимых боратов в случае ограниченного количества материала целесообразно применять ионообменное разделение на катионите, отделяя катионы от анионов.

При анализе флюоборита фтор-ионы определяют из отдельной навески после отгонки с водяным паром из смеси серной и фосфорной кислот косвенным комплексометрическим методом титрованием трилоном Б избытка кальция после осаждения фторида кальция.

При анализе стронциохильгардита из раствора, содержащего катионы после отделения ионным обменом, выделяют уротропином гидраты полуторных окислов и в фильтрате осаждают оксалаты кальция и стронция (последний осаждается не количественно). Отфильтровывают осадок оксалатов, собирают фильтрат и промывные воды в мерную колбу, доливают до метки воду. В аликовтной части фильтрата определяют стронций, оставшийся в растворе методом фотометрии пламени (см. стр. 86). В остальной части раствора определяют магний. Для этого в аликовтной части раствора трилоном Б титруют сумму стронция и магния в среде аммиачного буфера ($\text{pH} 10$). В результат вносят поправку на стронций, определенный методом фотометрии пламени, учитывая, что 1 мл 0,02M раствора трилона Б соответствует 0,002073 г SrO .

В осадке оксалатов кальций и основную массу стронция разделяют [4]. Для этого осадок оксалатов вместе с фильтром помещают в тигель, озоляют и прокаливают до удаления органических веществ. Остаток переносят в стакан, смачивают водой и растворяют в азотной кислоте. Выпаривают избыток кислоты до влажных солей. Охлаждают, прибавляют 25 мл перегнанного ацетона и оставляют на холода на 2 ч при частом помешивании и растирании осадка стеклянным пестиком.

Затем раствор декантируют через маленький фильтр, смоченный ацетоном. Обработку осадка ацетоном повторяют вторично. Для этого осадок нитрата стронция на фильтре растворяют в горячей воде, собирая раствор в стакан, в котором вели разделение. Приливают азотную кислоту, выпаривают до влажных солей, приливают

25 мл ацетона и поступают, как было описано. Осадок нитрата стронция на фильтре тщательно промывают 5—8 раз ацетоном и растворяют в горячей воде. Раствор помещают в колбу, прибавляют несколько капель HCl (1 : 1) и во всем растворе или его аликвотной части определяют стронций титрованием 0,02M раствором трилона Б после прибавления 20—25 мл 20%-ного раствора КОН (рН 12—13) с индикатором флуорексоном.

Ацетоновый фильтрат, содержащий кальций, выпаривают досуха при слабом нагреве, остаток окисляют 3—5 мл HNO_3 уд. веса 1,4 и вновь выпаривают. Растворяют соли в воде, переносят раствор в мерную колбу и в аликвотной части определяют кальций титрованием раствором трилона Б с индикатором флуорексоном.

При анализе аксинита, содержащего повышенные содержания марганца, следует для определения алюминия выделять гидраты полуторных окислов уротропином, а при определении кальция и магния отделять марганец экстракцией его диэтилдитиокарбамата (см. стр. 56).

В ряде минералов может быть определена потеря при прокаливании. Так, была установлена устойчивость при прокаливании до 950° для магниоборита [6], потеря в весе при прокаливании до 1000° людвигитов обусловлена отдачей воды и двуокиси углерода. В датолитах значение конституционной воды совпадает с данными потери при прокаливании. Во многих турмалинах вода выделяется при температурах выше 1000°, поэтому в них следует определять конституционную воду при сплавлении навески с вольфраматом натрия [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ бора и его неорганических соединений. М., Атомиздат, 1965. 268 с. Авт.: М. Г. Васильева, В. М. Лалыкина, Н. А. Махарашвили и др.
2. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книшович и Ю. В. Морачевского. Л., Госхимиздат, 1956 [1959]. 1055 с.
3. Лыгалова В. Н., Захарова В. А. Методика определения бора в осадочных породах. — В кн.: Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1963. с. 148—151.
4. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 5. М., Госгеолтехиздат, 1959. с. 35—39.
5. Немодрук А. А., Карапанова З. К. Аналитическая химия бора. М., «Наука», 1964. 283 с.
6. Нефедов Е. И. Магниоборит — новый минерал. — «Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», новая сер., вып. 45. Л., «Недра», 1961. с. 243—246.
7. Пирютко М. М., Бенедиктова-Лодочникова Н. В. Ускоренное титриметрическое определение бора в силикатах. — «Журнал аналитической химии», 1970, т. XXV, вып. 1, с. 136—141.
8. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., «Химия», 1967. 307 с.
9. Столярова И. А., Мойжес И. Б. Анализ борсодержащих минералов с применением ионного обмена и комплексометрии. — В кн.: Химический анализ минералов. М., «Недра», 1966 с. 3—26. («Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», новая сер., т. 125).
10. Крамер H. Determination of boron in silicates after ion exchange separation. — Anal. Chem., 1955, v. 27, N 1, p. 144—145.

СОДЕРЖАНИЕ

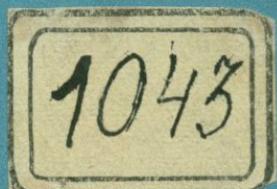
| | |
|---|------|
| | Стр. |
| Предисловие | 3 |
| Анализ силикатных пород. [М. П. Белопольский], Н. Ю. Бунакова, Н. А. Михайлова, Н. П. Попов, В. И. Скрижинская, И. А. Столлярова, М. П. Филатова, К. К. Филатова, Н. И. Шувалова | 4 |
| Методы разложения | 5 |
| Определение основных компонентов | 7 |
| Двуокись кремния | 7 |
| Весовой метод | 7 |
| Фотометрический метод | 11 |
| Спектрофотометрический метод | 13 |
| Весовой метод определения кремнезема в породах с высоким его содержанием | 16 |
| Закисное железо | 16 |
| Объемный метод с кислотным разложением в токе CO_2 | 17 |
| Объемный метод с кислотным разложением без тока CO_2 | 18 |
| Объемный метод с разложением пробы в присутствии избытка окис- ителя | 18 |
| Потенциометрический метод | 19 |
| Определение закисного железа трудновскрываемых минералов | 20 |
| Фотометрический метод | 22 |
| Железо, алюминий, титан, кальций, магний и марганец | 23 |
| Выделение гидратов полуторных окислов | 24 |
| Определение железа (Fe_2O_3) | 24 |
| Комплексометрический метод | 25 |
| Фотометрический метод | 26 |
| Определение алюминия (Al_2O_3) | 27 |
| Комплексометрический метод | 27 |
| Фотометрический метод | 28 |
| Определение титана (TiO_2) | 30 |
| Фотометрический метод с H_2O_2 | 30 |
| Фотометрический метод с диантгирилметаном | 31 |
| Определение кальция (CaO) | 32 |
| Комплексометрический метод | 32 |
| Пламеннофотометрический метод | 33 |
| Определение магния (MgO) | 34 |
| Комплексометрический метод | 34 |
| Фотометрический метод | 35 |
| Определение марганца (MnO) | 36 |
| Определение по окраске марганцевой кислоты | 36 |
| Определение с формальдегидом | 37 |
| Определение щелочных металлов (Na_2O и K_2O) | 38 |
| Пламеннофотометрический метод | 38 |
| Весовой тетрафенилборный метод определения калия | 39 |
| Определение фосфора (P_2O_5) | 41 |
| Определение воды | 43 |
| Гигроскопическая вода (H_2O^-) | 43 |
| Конституционная вода (H_2O^+) | 44 |
| Определение потери при прокаливании | 48 |
| Весовое определение CO_2 карбонатов с помощью поглотительных трубок | 50 |
| Особые случаи анализа силикатных пород и минералов | 53 |

| | |
|---|-----|
| Комплексометрическое определение железа при его высоком содержании | 53 |
| Определение породообразующих элементов в присутствии цветных металлов (до 5%) | 55 |
| Анализ силикатных пород и минералов с высоким содержанием марганца | 56 |
| Анализ силикатных пород, содержащих хром | 57 |
| Анализ пород с высоким содержанием SiO ₂ | 58 |
| Определение форм свободного кремнезема | 59 |
| Аморфный кремнезем | 59 |
| Свободный кристаллический кремнезем | 61 |
| Фосфорнокислый метод | 61 |
| Фторидный метод | 64 |
| Список литературы | 65 |
| Определение сопутствующих элементов | 69 |
| Сера. <u>М. П. Белопольский</u> | 69 |
| Определение «общей» серы | 69 |
| Определение сульфатной серы растворимых в соляной кислоте сульфатов | 73 |
| Определение элементарной серы | 73 |
| Экстрагирование четыреххлористым углеродом | 73 |
| Объемный метод | 74 |
| Фтор. <u>И. А. Столярова</u> | 74 |
| Хлор. <u>К. К. Гумбар, М. П. Филатова</u> | 77 |
| Фотометрический роданидный метод | 78 |
| Амперометрический метод | 79 |
| Литий, рубидий и цезий. <u>И. А. Столярова, М. П. Филатова</u> | 80 |
| Бериллий. <u>Н. А. Михайлова, И. А. Столярова</u> | 82 |
| Фотометрический метод | 82 |
| Флуориметрический метод | 85 |
| Стронций. <u>И. А. Столярова, М. П. Филатова</u> | 86 |
| Барий. <u>Н. П. Попов, К. К. Филатова</u> | 87 |
| Редкоземельные элементы, торий и скандий <u>М. П. Белопольский</u> | |
| <u>К. К. Гумбар, Н. П. Попов</u> | 89 |
| Методы выделения РЗЭ, тория, скандия | 89 |
| Выделение РЗЭ и тория фторидным и оксалатным методами | 89 |
| Концентрирование РЗЭ, торий и скандий | 92 |
| Фотометрические методы определения РЗЭ и тория | 92 |
| Определение РЗЭ с арсеназо I | 93 |
| Определение тория с арсеназо III | 95 |
| Фотометрический метод определения скандия | 96 |
| Соосаждение скандия с тартратом аммония-иттрия | 96 |
| Отделение скандия от иттрия экстракцией ТТА | 97 |
| Отделение скандия от иттрия распределительной хроматографией на бумаге | 98 |
| Определение скандия с ксиленоловым оранжевым в присутствии иттрия | 100 |
| Методы разделения РЗЭ и тория | 100 |
| Иодатный метод выделения тория | 101 |
| Экстракционный метод разделения РЗЭ и тория | 102 |
| Разделение редкоземельных элементов | 103 |
| Фотометрический метод определения ультрамикроколичеств тория в горных породах | 106 |
| Цирконий. <u>К. К. Гумбар</u> | 108 |
| Ванадий. <u>Н. П. Попов, К. К. Филатова</u> | 111 |
| Фотометрическое определение | 111 |
| Ниобий и tantal. <u>В. И. Скрижинская</u> | 114 |

| | |
|---|-----|
| Экстракционно-фотометрический метод определения тантала и коло- | 116 |
| риметрический метод определения ниобия | 122 |
| Фотометрический метод определения ниобия | 124 |
| Хром. Н. П. Попов, К. К. Филатова | 124 |
| Хроматный метод | 124 |
| Дифенилкарбазидный метод | 126 |
| Молибден. Н. П. Попов, Л. И. Чуенко | 127 |
| Роданидный метод | 128 |
| Вольфрам. В. С. Белова, Н. П. Попов, Л. И. Чуенко | 133 |
| Роданидный метод | 134 |
| Экстракционно-колориметрическое определение микрограммовых ко- | 140 |
| личеств вольфрама и молибдена. Белова В. С. | 144 |
| Кобальт. Н. П. Попов, К. К. Филатова, М. П. Филатова | 145 |
| Фотометрический метод | 147 |
| Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии | 147 |
| Никель. Н. П. Попов, К. К. Филатова, М. П. Филатова | 147 |
| Фотометрический метод | 148 |
| Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии | 150 |
| Медь. И. А. Столярова, М. П. Филатова | 150 |
| Полярографический метод | 151 |
| Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии | 152 |
| Серебро. М. П. Филатова, Н. И. Шувалова | 152 |
| Метод фотометрического титрования с дитизоном | 153 |
| Амперометрический метод | 154 |
| Золото. Т. Л. Белопольская | 155 |
| Цинк. И. А. Столярова, М. П. Филатова | 158 |
| Полярографический метод | 158 |
| Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии | 160 |
| Ртуть. Ж. Ф. Высоцкая, В. Г. Кудинова | 160 |
| Бор. И. А. Столярова | 162 |
| Экстракционно-фотометрический метод | 163 |
| Фотометрический метод | 164 |
| Галлий. Л. И. Чуенко | 166 |
| Фотометрический метод | 166 |
| Флуориметрический метод | 168 |
| Индий. Л. И. Чуенко | 169 |
| Таллий. И. А. Столярова | 172 |
| Германий. Н. И. Шувалова | 174 |
| Фотометрический метод | 175 |
| Ускоренный экстракционно-фотометрический метод | 178 |
| Свинец. М. П. Филатова | 178 |
| Селен и теллур. Т. Л. Белопольская | 181 |
| Фотометрический и флуориметрический методы определения селена | 181 |
| с 3,3'-диаминобензидином и фотометрический метод определения | |
| теллура с этилродамином С | |
| Флуориметрическое определение субмикрограммовых количеств | 189 |
| селена с 2,3-диаминонафталином | |
| Список литературы | 190 |
| Анализ карбонатных пород. К. К. Гумбар | 197 |
| Полный анализ карбонатных пород | 197 |
| Двуокись кремния | 197 |
| Определение Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , MnO | 198 |
| Закисное железо | 198 |
| Закисное железо, растворимое в HCl (5 : 100) | 199 |
| Бихроматный метод | 199 |
| Фотометрический метод | 199 |
| Закисное железо, растворимое в 5%-ном растворе уксусной кислоты | 200 |

| | Стр. |
|--|------|
| Другие катионы | 200 |
| Двуокись углерода | 201 |
| Фосфор | 203 |
| Сера | 203 |
| Хлор- и фтор-ионы | 203 |
| Гигроскопическая вода и потеря при прокаливании | 204 |
| Углерод органических веществ | 204 |
| Анализ солянокислой вытяжки и определение нерастворимого остатка | 204 |
| Список литературы | 207 |
| Анализ фосфатов. [М. П. Белопольский], Н. Ю. Бунакова, К. К. Гумбар, | 208 |
| <i>Н. А. Михайлова, Н. П. Полов, И. А. Столярова</i> | 209 |
| Фосфор | 210 |
| Весовые методы | 211 |
| Цитратный метод | 211 |
| Хинолиномолибдатфосфатный метод | 211 |
| Объемные методы | 212 |
| Комплексометрический метод | 213 |
| Алкалиметрический метод | 214 |
| Дифференциальный фотометрический метод | 215 |
| Элементы, сопутствующие фосфору | 216 |
| Катионы (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO) | 217 |
| Ускоренные методы определения катионов без отделения фосфат-иона | 217 |
| Фотометрический метод определения магния | 217 |
| Закисное железо | 218 |
| Стронций | 219 |
| Калий и натрий | 219 |
| Цирконий | 219 |
| Редкоземельные элементы, торий и скандий | 220 |
| Фтор-ионы | 222 |
| Хлор-ионы | 223 |
| Сера | 223 |
| Двуокись углерода | 223 |
| Вода | 223 |
| Полный анализ фосфатных минералов | 224 |
| Список литературы | 224 |
| Анализ фторидов. Н. И. Шувалова | 225 |
| Фтор-ионы | 226 |
| Комплексометрический метод | 226 |
| Объемный метод титрования нитратом тория | 228 |
| Двуокись кремния | 229 |
| Бесовые методы | 230 |
| Объемный метод | 230 |
| Редкоземельные элементы и торий во флюоритах и фторидах | 232 |
| Другие компоненты | 233 |
| Фторид кальция в флюоритовых рудах | 234 |
| Полный анализ фторсодержащих минералов | 234 |
| Список литературы | 235 |
| Анализ боратов. И. А. Столярова | 235 |
| Бор | 236 |
| Объемный метод | 236 |
| Потенциометрический метод | 237 |
| Элементы, сопутствующие бору | 240 |
| Двуокись кремния | 241 |
| Катионы | 241 |
| Анионы | 242 |
| Указания к анализу борсодержащих минералов | 243 |
| Список литературы | 243 |

1 р. 04 к.



НЕДРА · 1974