

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ХИМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ
МОРСКИХ ОСАДКОВ



«НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОКЕАНОЛОГИИ ИМ. П.П. ШИРШОВА

ХИМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ
МОРСКИХ ОСАДКОВ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Ответственный редактор
профессор, доктор химических наук
Э.А. ОСТРОУМОВ



МОСКВА "НАУКА"

1988



В сборнике представлены статьи, посвященные методам химического анализа, применяемым при изучении химических процессов, протекающих в осадках. Рассмотрены методы исследования окислительно-восстановительных процессов, изучения форм химических соединений элементов, отделения и определения отдельных элементов, изучения газового состава морских осадков. Предлагаемые методы достаточно универсальны и могут быть использованы при анализе различных объектов: минералов, руд, продуктов обогащения, сплавов, а также при геохимических исследованиях.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов-химиков, работающих в области химического анализа неорганических веществ, а также геохимиков.

Р е ц е н з е н т ы:

доктор химических наук *И.И. Волков,*
кандидат химических наук *Е.К. Иванова*

X 1903030100-277 185-88-II
042 (02)-88

© Издательство "Наука", 1988

ISBN 5-02-001419-2

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Химические процессы в природе чрезвычайно сложны. Реакции, происходящие в био-, гидро- и геосфере, взаимосвязаны, и превращения форм химических соединений элементов идут одновременно в разных направлениях. Изучение этих процессов — одна из задач химии, в частности аналитической химии. Непрерывно ведутся исследования по повышению чувствительности реакций, применяемых для определения отдельных элементов с использованием селективных реагентов, повышению точности определений, а также быстроты и простоты операций.

В настоящее время широкое распространение, особенно в промышленности, получили автоматические инструментальные методы, которые при массовых анализах однотипных материалов дают большой выигрыш во времени. Несмотря на это, в случае единичных проб разнообразного материала, сложного по своему химическому составу, когда содержания отдельных элементов колеблются от стотысячных долей до десятков процентов и требуется высокая точность определения, применение инструментальных автоматических методов не всегда эффективно. В таких случаях необходимо применение специальных методов анализа. Сказанное особенно относится к изучению химических процессов, протекающих в земной коре, которыми регулируется перераспределение элементов. При изучении природных процессов недостаточно определить общее содержание отдельных элементов, для понимания химических превращений необходимо определять, в виде какого соединения находится элемент. Методы определения форм соединений элементов относятся к области фазового химического анализа, в которой еще очень много нерешенных вопросов.

Один из сложных природных объектов исследования — морские донные осадки. При их химическом анализе приходится сталкиваться не только с самыми разнообразными соединениями, имеющими сложный состав с переменной валентностью отдельных элементов, но и с большими колебаниями их содержания. При химическом исследовании таких материалов, как морские осадки, конкреции, шлиховой материал, часто приходится прибегать к систематическому ходу анализа из одной навески, так как получение достаточного для анализа однородного материала сильно затруднено, а иногда и невозможно. Поэтому в таких случаях необходимо идти по пути как приспособления и усовершенствования существующих методов анализа, так и по пути разработки новых методов разделения и определения элементов на основе расширения области применения известных реагентов, синтеза новых реагентов и изучения их химических свойств.

В предлагаемом сборнике подобран ряд работ, посвященных методам химического анализа, применяемым при изучении химических процессов, протекающих в морских осадках. Природные процессы не идут изолированно, поэтому методические исследования ведутся в широком диапазоне и охватывают не только твердую фазу осадков, но также воду, пропитывающую осадки (иловую воду), и газовую фазу.

Формирование донных осадков моря в большой степени зависит от материала материкового сноса. Поэтому в материковых водах необходимо изучать не только общее содержание отдельных элементов, но и формы их соединений. Образование тех или иных форм соединений элементов зависит от их ионных потенциалов, и исследования в этой области позволяют прогнозировать направление течения химических процессов. Большой интерес представляет изучение органических комплексов металлов, в частности с гуминовыми и фульвовыми кислотами, распространеными в природных водах. В такой форме в море поступает значительная часть металлов в растворенном виде. Эти исследования дают необходимый материал для понимания процессов перераспределения элементов в зоне смешения берегового стока с морской водой и формирования осадков этой фронтальной зоны шельфа. Помимо гуминовых и фульвовых кислот большой интерес представляют аминокислоты, дающие ряд комплексов с металлами и участвующие в биохимическом цикле перераспределения элементов.

Методы отделения и определения элементов охватывают широкий диапазон в отношении их содержания. Так, например, определяются микроколичества иода. Применение органических реагентов позволяет проводить анализ весьма сложных по составу материалов; концентрирование микроколичеств проводится с помощью реагентов на носителях. Непосредственное применение реагентов в качестве осадителей позволяет проводить анализ объектов сложного состава с высокой концентрацией элемента.

Разработанные методы оказывают неоценимую помощь при изучении окислительно-восстановительных процессов, в частности процессов образования сульфидов и формирования железомарганцевых конкреций.

Указанные методы, как показала практика, благодаря своей универсальности могут быть в ряде случаев использованы при исследовании самых разнообразных материалов как природного, так и технического происхождения, например, отдельных минералов, руд, сплавов и других неорганических материалов. Как и в предыдущих изданиях, в сборник кроме работ, выполненных в Институте океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР, включены результаты исследований, проведенных в других учреждениях (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР, Тбилисский государственный университет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова и др.).

Настоящий сборник является четвертым выпуском (предыдущие вышли в 1975, 1977 и 1980 гг.). Результаты продолжающихся исследований в области химического изучения морских осадков и аналитической химии сложных природных неорганических соединений мы надеемся периодически освещать в последующих выпусках.

Э. Остроумов

ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 543.2:551.35

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В МОРСКИХ ОСАДКАХ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

А.Г. Розанов

ВВЕДЕНИЕ

Окислительно-восстановительные процессы в морских осадках, связанные с обменом электронами, приводят к изменению валентности химических элементов в соединениях. Существование этих соединений зависит от электрохимических потенциалов соответствующих реакций, характеризующих окислительно-восстановительные уровни природной среды. Изменение химических свойств соединений, особенно изменение миграционной способности, имеет геохимическое значение. Состав морских осадков формируется в кислородной (иногда сероводородной) среде под влиянием органического вещества, и окислительно-восстановительные уровни зависят от биохимической активности живых организмов и их остатков. Именно наличие живого вещества определяет глобальные циклы углерода, кислорода и серы, взаимодействующие по окислительно-восстановительному механизму, на протяжении геологической истории [1].

Окислительно-восстановительные превращения в морских осадках осуществляются преимущественно через иловой раствор. Состав раствора отражает состояние осадка. Идеальными характеристиками осадка являются активности растворенных форм химических элементов и составы существующих твердых фаз. В состоянии термодинамического равновесия активности любой окислительно-восстановительной пары могли бы однозначно определить окислительно-восстановительный уровень осадка в целом. В действительности, несмотря на преобладание на различных стратиграфических горизонтах тех или иных окислительно-восстановительных пар, система донных отложений редко находится в состоянии термодинамического равновесия. Этому способствуют механические макро- и микронеоднородности осадков, возникающие вследствие сedimentационных процессов.

Термодинамическое равновесие в природных растворах достигается практически мгновенно [2], но для достижения этого равновесия в осадке и осадочной породе требуется от нескольких дней до сотен миллионов лет [3]. В ходе достижения стабильного равновесия система проходит через метастабильные состояния, которые определяют тип и скоп-

рость достижения конечного состояния равновесия. Последнее обстоятельство является методическим основанием необходимости оценки любого состояния системы осадка как эволюционной ступени на пути его превращения в осадочную породу.

В настоящей статье рассмотрены окислительно-восстановительные процессы в морских отложениях, находящихся на раннедиагенетической, наиболее активной, стадии развития, когда под влиянием микробиологических и химических факторов происходят наиболее заметные изменения состава.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Восстановление химических соединений идет в последовательности изменения значений свободных энергий Гиббса наиболее распространенных реакций (таблица). Величины Eh, полученные расчетом из значений свободных энергий с учетом pH, температуры и концентрации элементов в растворе, дают последовательный ряд переходов окисленных форм химических элементов в восстановленные. Расчет, основанный на термодинамическом подходе, весьма полезен в качестве метода определения возможных химических реакций и условий их протекания [4, 8].

Кинетические факторы, связанные главным образом с влиянием живых организмов (в основном микроорганизмов), катализируют или замедляют окислительно-восстановительные реакции, что вносит неопределенность в термодинамические оценки. Реальные параметры среды могут существенно отличаться от расчетных, а неоднородности осадков могут быть причиной существования микрозон с различными окислительно-восстановительными уровнями. Фактические составы взаимодействующих фаз неопределены вследствие изоморфизма, степень их кристалличности весьма изменчива. Их основные термодинамические свойства не

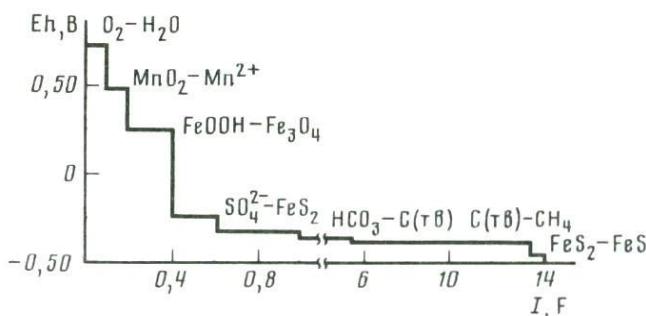


Рис. 1. "Титрование" основных окислительно-восстановительных компонентов морской воды водородом [8]

По оси абсцисс отложены значения тока (в фарадеях), эквивалентного количеству водорода, пошедшего на титрование 1 литра морской воды; по оси ординат — величины окислительно-восстановительного потенциала при 25°С. Верхние и нижние значения следует рассматривать в качестве предельных, они в природных условиях не могут быть реализованы

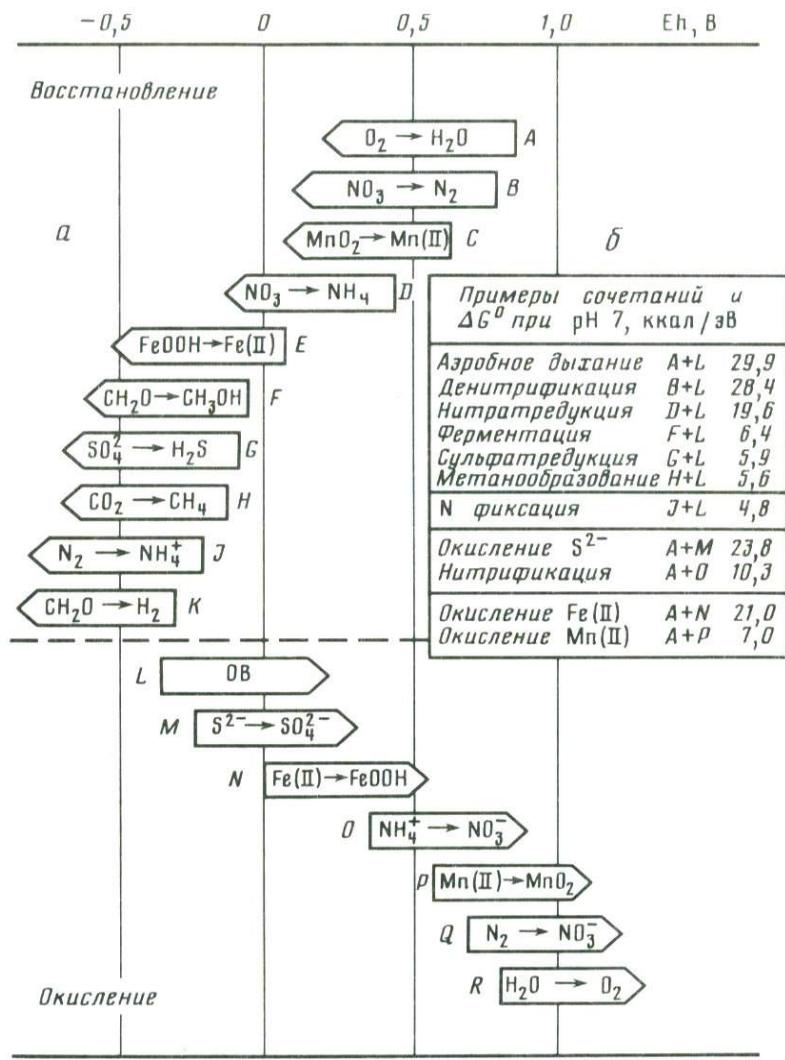


Рис. 2. Последовательность окислительно-восстановительных процессов в закрытых системах, содержащих избыток ОВ (а) и изменение свободной энергии (ΔG°) на эквивалент (электрон) (б) [9]

могут быть измерены с достаточной точностью. Плодотворность термодинамического подхода состоит в возможности оценить общую направленность процессов в осадке, несмотря на сложность учета кинетических и других факторов.

Основным восстановителем в морских осадках является органическое вещество (OB). В качестве окислителя на каждом стратиграфическом

Окислительно-восстановительная стратификация морских осадков

Nº гори- зонта (реакции)	Основные процессы	Реакция	Характеристика горизонта	ΔG° , кДж/моль	Eh, В	E_{pt} , В
1	Потребление O_2	$O_2 + C = CO_2$	Уменьшение $[O_2]$ в глубь осадка	-3190	0,74	0,5-0,6
2	Нитрификация	$2NH_4^+ + 3O_2 \rightleftharpoons 2NO_2^- + 4H^+ + 2H_2O$; $2NO_2^- + O_2 = 2NO_3^-$	Максимум $[NO_3^-]$			0,5-0,6
3	Денитрификация	$3NO_3^- + C = 2NO_2^- + CO_2$; $2NO_2^- + 2C = N_2 + 2CO_2$	Уменьшение $[NO_3^-]$	-3030	0,59	0,5-0,6
4	Окисление Mn^{2+}	$2Mn^{2+} + O_2 + 2H_2O = 2MnO_2 + 4H^+$	Максимум MnO_2			0,5-0,6
5	Восстановление MnO_2	$2MnO_2 + C + 4H^+ = 2Mn^{2+} + CO_2 + 2H_2O$	Максимум $[Mn^{2+}]$	-2920	0,47	0,4-0,6 (пиролюзит)
6	Окисление Fe^{2+}	$2Fe^{2+} + MnO_2 + 2H_2O = 2FeOOH + Mn^{2+} + 2H^+$	Максимум $FeOOH$			0,4-0,5
7	Восстановление $FeOOH$	$4FeOOH + C + 8H^+ = 4Fe^{2+} + CO_2 + 6H_2O$	Максимум $[Fe^{2+}]$	-1330	0,24	0,2-0,4 (гетит)
8	Окисление S^{2-}	$S^{2-} + 2FeOOH = SO_4^{2-} + 2Fe^{2+} + 2H^+$	Максимум $[SO_4^{2-}]$			0,2-0,4
9	Восстановление SO_4^{2-}	$SO_4^{2-} + 2C + 2H^+ = H_2S + 2CO_2$	Увеличение суль- фидов железа	-380	-0,24	< 0,2
10	Окисление CH_4	$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + HCO_3^- + H_2O$; $CH_4 + CO_2 = CH_3COOH$	Уменьшение $[SO_4^{2-}]$			< 0,2
11	Образование CH_4	$\left\{ \begin{array}{l} CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O \text{ (преимущественно)} \\ CH_3COOH = CH_4 + CO_2 \text{ (частично)} \end{array} \right.$	Увеличение CH_4	-350	-0,35	< 0,2
12	Окисление H_2	$12H_2 + 6CO_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6 + 6H_2O$				< 0,2
13	Образование H_2	$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O = 6CO_2 + 12H_2$				< 0,2

П р и м е ч а н и я. 1. Составы твердых фаз MnO_2 и $FeOOH$ указаны условно; в реальных осадках эти фазы имеют переменные валентности и содержание кислорода (см. текст), ионы Mn^{2+} и Fe^{2+} могут иметь органические и неорганические лиганды. 2. Процесс восстановления NO_3^- начинается при снижении содержания кислорода до 0,1 мл/л [5], по другим данным, восстановление MnO_2 может предшествовать нитрификации [4, 6]. 3. Микробиологическое образование CH_4 и ферментативное образование H_2 (брожение) происходят во всей толще восстановленных осадков, расположенных ниже горизонта 8 [7].

уровне выступает соединение, дающее наибольшее изменение свободной энергии Гиббса (ΔG°) на моль окисляемого $C_{\text{орг}}$ (табл.). После исчерпания первого окислителя в процесс вступает следующий окислитель и так до тех пор, пока либо все окислители не будут израсходованы, либо не израсходуется все ОВ [4]. Подобная схема "окислительно-восстановительного титрования", где в качестве восстановителя использовался H_2 , была впервые предложена Л.Г. Силленом в 1965 г. применительно к первичным окислителям земной коры, океана и атмосферы (рис. 1). Впоследствии соответствующие реакции были рассмотрены применительно к ОВ природных водоемов [9] и для построения диагенетических моделей в морских осадках [8, 10]. На рис. 2 приведены характерные реакции, идущие с участием микроорганизмов. В силу различных причин, которые отчасти рассмотрены ниже, эта последовательность может быть нарушена, а скорость окислительно-восстановительных реакций может снизиться до исчезающие малых значений, несмотря на наличие окислителей и восстановителей.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ПОТЕНЦИАЛ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Расчетные величины Eh , которые можно получить из табличных величин ΔG° соответствующих реакций (см. табл.), и величины E_{Pt} , получаемые в результате прямых измерений в донных осадках, не совпадают не только по причине ограниченности термодинамического метода, но и вследствие адсорбционно-кинетической природы потенциала платинового электрода [11]. Значения Eh и E_{Pt} в природных средах могут быть достаточно близки, а последовательность падения потенциала платинового электрода практически всегда соответствует последовательности перехода от более окисленных к более восстановленным формам химических элементов. Это послужило основой широкого применения платинового электрода в геохимических исследованиях [12].

Оценка окислительно-восстановительных условий с помощью платинового электрода основана на предположении о его идеальной (совершенной) поляризуемости, которая определяется химической инертностью платины по отношению к компонентам природных растворов. В этом случае потенциал электрода должен зависеть только от сообщенного количества электричества, идущего на создание двойного электрического слоя, и в точности соответствовать величине Eh . Практика показывает, однако, что платина не может рассматриваться как абсолютно инертный материал — ее взаимодействие с веществом среды приводит к образованию как адсорбционных, так и более прочных химических связей [13]. Адсорбция на поверхности электрода может привести к изменению параметров приэлектродного раствора (например, образование полисульфидов в растворах, содержащих H_2S), что особенно заметно при низких концентрациях редокс-компонентов, присутствующих в морской среде [14].

Исследование поведения платинового электрода в сероводородных средах и средах, содержащих сульфиционы, показало, что устанавливающееся стационарное значение потенциала определяется адсорбией водорода на поверхности платины и лежит в области потенциалов водородного электрода. При измерениях в морских осадках эта область потенциалов,

обычно ограничиваемая интервалом* $-0,35 \div 0$ В, в случае низкой концентрации сульфид-ионов и присутствия адсорбированного кислорода (отсутствие предварительной катодной поляризации, внесение электрода из воздуха) может иметь верхней границей потенциал $+0,2$ В и даже выше.

Указанная область потенциалов платинового электрода реализуется также в присутствии органических веществ. Значения потенциала при этом отражают динамику процессов восстановления (гидрирование, дегидрирование и т.д.) и окисления ОВ на поверхности платины. В случае низкой концентрации растворенного ОВ и присутствия адсорбированного на платине кислорода или его диффузии к электроду при измерениях значения потенциала могут подниматься до $+0,4$ В.

Реализующиеся на платиновом электроде как в сульфидных, так и в растворах, содержащих ОВ, водородные реакции



определяют низкие значения потенциала и свидетельствуют о восстановительном характере процессов в морских осадках. Область потенциалов в кислородсодержащих средах может быть от $+0,4$ до $+0,65$ В [15]. Такие значения определяются кислородными реакциями



и могут указывать на окислительный характер протекающих процессов.

Величины E_{Pt} , которые разные авторы получают при измерениях в близких по свойствам и даже в одних и тех же образцах осадков, характеризуются значительным разбросом, что приводит к различиям в интерпретации результатов и порождает скепсис в отношении применимости платинового электрода. Дело дошло до того, что при составлении некоторых сводок и отчетов данные измерений E_{Pt} не принимаются во внимание (например, в отчетах по глубоководному бурению DSDP). Разброс величин в какой-то мере объясняется различиями в методиках проведения измерений. Главная же причина состоит в ограниченных возможностях платинового электрода, которые, с одной стороны, переоцениваются энтузиастами его применения, а с другой — порождают негативное отношение у тех, кто хотел бы с его помощью получить термодинамические характеристики путем несложной процедуры измерений. Потенциал платинового электрода является стационарным и определяется в основном, как уже было сказано, водородной (отрицательные значения E_{Pt}) и кислородной ($E_{\text{Pt}} > 0,4$ В) реакциями. Промежуточная область потенциалов ($0 \div -0,4$ В) определяется конкурирующим влиянием этих основных реакций, а также влиянием других ионов (Cl^- , NO_2^- , NH_4^+ , HCO_3^-). Обычно в морских осадках с таким интервалом значений величины E_{Pt} исчезают кислород, нитраты и окисленные формы марганца (MnO_2), в осадке идет восстановление соединений Fe(III), появляются сульфиды железа (главным образом в виде пирита), свободный H_2S может присутствовать в следовых количествах.

* Все значения окислительно-восстановительного потенциала приведены относительно нормального водородного электрода при 20°C .

Стационарность потенциала является отражением кинетически различных процессов, происходящих на поверхности платины. Это не позволяет использовать полученные значения E_{Pt} в качестве однозначной термодинамической характеристики. Однако способность платинового электрода, позволяющая различить окислительную (кислородную, $E_{Pt} > 0,4$ В) и восстановительную бескислородную области ($E_{Pt} < 0,4$ В), делает его удобным индикатором окислительно-восстановительных условий морских осадков.

Известно большое число работ, выполненных по единой методике, в которых по величинам E_{Pt} с привлечением данных по составам иловых вод и твердой фазы проводится детальная дифференциация осадков. Примером может быть выделение сильно восстановленных ($-0,35 \div 0$ В, присутствие свободного H_2S , восстановленных (0–0,2 В, присутствие сульфидов) и слабовосстановленных (0,2–0,4 В, восстановление Fe(III), появление сульфидов) осадков [16]. При $E_{Pt} > 0,4$ В осадки являются окисленными и характеризуются наличием Fe(III) и Mn(IV) (см. табл.).

По сути к этой классификации осадков примыкают градации Р. Бернера [17]: окисленные (присутствие O_2) или восстановленные (отсутствие O_2) осадки. Восстановленные в свою очередь разделяются на слабовосстановленные (отсутствие сульфидов), сульфидные и метановые (сильновосстановленные). А.И. Перельман [18] разделяет восстановленные илы на глеевые и сероводородные. П. Фрёлих и др. [4] кроме окислительных (oxic) условий (наличие O_2) выделяют слабоокислительные (suboxic), в которых окислителями являются соединения марганца(IV), железа(III) и нитраты, и восстановительные (anoxic) условия, при которых идут сульфатредукция и метанообразование. Известны и другие классификации осадков, опирающиеся на опыт практического применения платинового электрода в конкретных средах [19, 20]. Однако в основе всех классификаций лежат изменения вещественного (химико-минералогического) состава осадков и иловых вод.

Применение платинового электрода и другие исследования окислительно-восстановительных условий нашли отражение в понятии окислительно-восстановительного барьера, который в донных отложениях морей и океанов соответствует резкому уменьшению содержания или исчезновению кислорода в наддонной или иловой воде и началу восстановления соединений Mn(IV) в твердой фазе осадка.

Термин "барьер Eh", введенный А.И. Перельманом для природных сред [21], имеет синонимы как в русской, так и в зарубежной литературе: окислительно-восстановительный раздел [22], окислительно-восстановительная граница (Eh-interface) [23], окислительно-восстановительный скачок (redox cline) [24, 25], разрыв окислительно-восстановительного потенциала (redox potential discontinuity) [26], окислительно-восстановительный фронт (redox front) [27]. Речь идет об обычно наблюдаемом резком изменении потенциала платинового электрода при переходе к бескислородной зоне, которое соответствует изменению электродных процессов на платине. Скачок E_{Pt} является следствием включения в окислительно-восстановительную систему новых компонентов, образующихся при восстановлении соединений Mn(IV), Fe(III), NO_3^- , SO_4^{2-} и других составляющих твердой

фазы осадков и илового раствора. Исходным восстановителем является органическое вещество.

Барьер Eh не может быть охарактеризован каким-либо одним значением, поскольку каждая пара ионов имеет свое значение Eh для взаимного превращения (см. табл.). Часто превращения основных окислительно-восстановительных пар в донных осадках локализуются в узком слое, измеряемом сантиметрами или миллиметрами. Этот слой, который является типичным для осадков океанских окраин с повышенным поступлением ОВ, как по своим физико-химическим свойствам, связанным с резким изменением окислительно-восстановительного потенциала, так и по положению в пространстве, может рассматриваться как барьер Eh. Достаточно характерным является случай более постепенных окислительно-восстановительных переходов, протяженность которых измеряется десятками сантиметров или метрами осадочной толщи. Слой окислительно-восстановительных переходов в водной толще может охватывать десятки метров, в этом случае речь может идти о барьерной зоне. В барьерной зоне происходит изменение форм химических элементов в растворе, которое ведет к растворению одних и появлению других твердых фаз, изменяющих химико-минералогический облик осадка.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СТРАТИФИКАЦИЯ

Оценка окислительно-восстановительной стратификации может включать как детальное исследование вещественно-генетических характеристик осадка, так и простое описание цветовых переходов при выполнении полевых исследований [28–30]. При этом учитывается, что соединения Mn(IV) окрашивают донные осадки в коричневые (до черных) тона, Fe(III) – в желто-бурые, Fe(II) – в зеленовато-серые. В некоторых случаях наблюдаются соответственно три слоя. Но в большинстве случаев достаточно четко отмечается переход окраски от коричневого к серому, который совпадает с окислительно-восстановительным барьером.

В пределах верхнего коричневого слоя донных отложений основным окислителем ОВ является кислород (см. табл., реакция 1), поступающий из придонной воды. Это позволяет верхний окисленный слой, в который проникает кислород, называть O₂-слоем. Наряду с кислородом в окислении ОВ в некоторой степени участвуют нитрат-ионы и соединения Mn(IV), которые при этом восстанавливаются с переходом в раствор Mn²⁺ (реакции 3 и 5). Восстановление MnO₂ в O₂-слое подтверждено полевыми наблюдениями [31, 32], оно имеет прямое отношение к образованию железомарганцевых конкреций [33]. Однако основной реакцией марганца в пределах O₂-слоя является реакция 4, которая предопределяет устойчивое существование соединений Mn(IV). Наличие многочисленных прослоев, примазок, желваковых образований и микроконкреций часто свидетельствует о процессах миграции Mn(II), повторного окисления и последующего концентрирования MnO₂, которые происходят как в самом поверхностном слое осадка, так и в толще O₂-слоя.

Ниже слоя проникновения кислорода соединения Mn(IV) становятся неустойчивыми, они восстанавливаются (реакция 5) с образованием ионов Mn²⁺, которые мигрируют вверх, в направлении O₂-слоя. На границе с ним

и в нижней части O_2 -слоя происходит окисление Mn^{2+} и обогащение осадков марганцем в виде производных $Mn(IV)$. Этот пограничный обогащенный марганцем осадок, который можно назвать $Mn(IV)$ -прослоем, маркирует глубину проникновения O_2 . Часто $Mn(IV)$ -прослой имеет слоистое или микрослоистое строение, напоминающее структуру колец Лизеганга, с расстоянием между $Mn(IV)$ -слоями от нескольких сантиметров до долей миллиметра.

Под коричневым слоем может находиться жеизто-бурый (иногда ярко-оранжевый) слой, обогащенный гидроксидными соединениями $Fe(III)$, ниже которого осадок имеет серо-зеленый цвет. На границе этого осадка и вышележащего осадка с $Mn(IV)$ происходит реакция 6, которая поддерживается за счет миграции снизу ионов Fe^{2+} , образующихся по реакции 7. Реакция 7 обогащает осадок железом, формируя $Fe(III)$ -прослой. Он обычно более тонкий (и менее мощный), чем $Mn(IV)$ -прослой, что связано как с разницей масс этих элементов, так и с различием механизмов и кинетики реакций окисления ионов Mn^{2+} и Fe^{2+} . По В. Стумму и Д. Моргану [9], при $pH 7 Mn^{2+}$ окисляется в 50 раз медленнее, чем Fe^{2+} . Иногда $Fe(III)$ -прослой (так же, как и $Mn(IV)$ -прослой) реализуется в виде микрослоев, следующих один за другим в виде колец Лизеганга. Но часто он вообще отсутствует или сливается с Mn -прослоем. Последнее особенно характерно для окисленной пленки, часто покрывающей поверхность восстановленных осадков. Эта пленка, имеющая ржаво-коричневый цвет, обогащена как марганцем, так и железом.

Серо-зеленый цвет осадков лежащего ниже слоя может быть обусловлен органическим веществом и примесью сульфидов железа. Однако основным субстратом, ответственным за изменение окраски, являются силикаты, содержащие железо. Известно, что восстановление нонtronита изменяет его цвет от желтоватого до изумрудного или голубовато-зеленого, в зависимости от активности восстановителя и количества железа [34]. Цвет смектитов при этом изменяется от белого до серого. ИК- и мессбауэровские спектры показывают, что около 10% железа в смектитах восстанавливается без изменения структуры. На воздухе смектиты могут реокисляться, изменяя окраску от серо-зеленой к желтой и коричневой [35]. Содержание смектитов в глинистой фракции морских и океанских осадков достигает 20%, а порой и 50% [36]. Восстановление как гидроксидного железа, которое происходит с переходом в раствор Fe^{2+} , так и силикатного железа, сохраняющегося в твердой фазе, формирует окислительно-восстановительный слой осадка, в котором преобладающей формой реакционноспособного железа является $Fe(II)$.

Изменение окраски морских донных отложений от коричневой к серой обычно сопровождается восстановлением сульфатов (реакция 9), которое термодинамически следует за восстановлением железа. Образующийся сероводород при взаимодействии с реакционноспособным железом осадков дает пирит, который связывает основную часть восстановленной серы, и другие сульфиды железа, например гидротроилит, окрашивающий осадки в темно-серый и даже черный цвет.

Граница между горизонтами осадка, в которых преобладающими процессами являются реакции 7 и 9, как и в случае предшествующих окислителей ОВ, маркируется по слою, где происходит окисление более восстанов-

ленной формы, т.е. в данном случае – окисление сульфидной серы (S^{2-}) и накопление сульфатной серы – SO_4^{2-} -прослой (реакция 8). Наиболее вероятным окислителем сульфидной серы, как и предшествующих восстановителей, является кислород, диффундирующий к границе сульфидной зоны. Впервые SO_4^{2-} -прослой найден в осадках транстихоокеанского профиля, где промежуточный максимум концентрации SO_4^{2-} был обнаружен на (или непосредственно над) горизонтах появления свободного H_2S [37, 38]. Так как SO_4^{2-} -прослой формируется растворенными сульфатами иловой воды, его толщина твердофазных Mn(IV)- и Fe(III)-прослоев. Точно так же стратиграфические горизонты с повышенным содержанием Mn^{2+} и Fe^{2+} в иловой воде выходят за рамки, ограниченные термодинамическими условиями реакций 5 и 7.

В условиях осадков с высоким содержанием ОВ окислительно-восстановительные границы сближены или совмещены и часто не поддаются отчетливому выделению. Как уже отмечалось, Mn(IV)- и Fe(III)-прослои могут отсутствовать или быть слиты в один прослой (пленку), который может непосредственно подстилаться SO_4^{2-} -прослоем. Сходный эффект дает микронеоднородность осадка, когда окислительно-восстановительные процессы развиваются вокруг частиц ОВ и достигают стадии сульфидообразования, в то время как основная масса осадка продолжает оставаться окисленной, т.е. содержит реакционноспособное железо и марганец в форме Fe(III) и Mn(IV).

В осадках, лишенных сульфатов (например, в пресноводных водоемах), восстановительные условия возникают без сульфидообразования. Их называют постокислительными (postoxic) [17] или восстановленными глеевыми [18]. В океанских осадках формирование стратиграфических горизонтов, где восстановление Fe(III) не сопровождается восстановлением сульфатов, явление весьма редкое.

Следующий уровень минерализации ОВ связан с образованием и окислением метана по реакциям 11 и 10. Стратиграфически он должен быть расположен ниже горизонтов с сульфатредукцией. Действительно, во многих геохимических работах выделяются сильно восстановленные осадки, в которых восстановление сульфатов в основном прекратилось и началось метанообразование [39, 40]. Однако экспериментальные микробиологические исследования, выполненные в Тихом и Индийском океанах, в Черном, Каспийском и Балтийском морях, показывают, что процессы восстановления сульфатов и метанообразование идут одновременно и пространственно не разделены [7, 41]. Основная масса бактериального метана (80%) образуется за счет восстановления углекислоты водородом, значительно меньшая – из метильной группы ацетата (см. табл.). Водород, образующийся в осадках, является продуктом брожения сахаров, которые, в свою очередь, являются продуктом ферментативного гидролиза полисахаридов [42]. Образование водорода может происходить во всей толще восстановленных осадков, а наличие окисленных форм ОВ (оксигруппы), пригодных для брожения, тяготеет к поверхностным слоям, которые имеют доступ к кислороду придонной воды.

Метанообразование, как и некоторые другие окислительно-восстановительные реакции, не находит отражения в изменении цветовых или других

визуальных характеристик осадка. Часто газовыделение сопровождается образованием каверн в массе осадка. Для оценки метанообразования и метаноокисления необходимо прибегать к другим, в первую очередь химическим и микробиологическим, методам исследования. Типизация осадков по цвету с привлечением химико-минералогических характеристик позволила определить мощность окисленных горизонтов и установить их зональность в гемipelагических осадках западной [28, 29, 43] и восточной частей Тихого [30, 44–46], Индийского [47–49] и Атлантического океанов [4, 6, 50, 51].

МИНЕРАЛЫ-ИНДИКАТОРЫ

Минералогическая оценка окислительно-восстановительных условий основана на прямом определении поступающих в осадки в ходе седиментации и образующихся в диагенезе минералов, существование которых зависит от содержания кислорода, углекислоты, сероводорода и других условий, связанных с распадом и минерализацией ОВ. К минералам-индикаторам окислительно-восстановительных процессов относятся в первую очередь минералы железа и марганца (оксиды и гидроксиды, карбонаты, сульфиды и глинистые минералы). Другие металлы переменной валентности входят в состав этих минералов.

Идея использования результатов изучения аутигенного минералообразования для оценки физико-химических условий среди весьма активно развивалась А.Д. Архангельским [52], Н.М. Страховым [53], Л.В. Пустоваловым [54], Г.И. Теодоровичем [55], А.Б. Роновым [56]. В зарубежной литературе наиболее последовательное выражение они нашли в работах Р.М. Гаррелса. На рис. 3 приведены диаграммы Гаррелса и Крайста [13], которые дают общее представление о последовательности аутигенного минералообразования при смене окислительно-восстановительных условий. Диаграммы построены по термодинамическим данным, ограниченность применения которых с учетом природных условий отмечалась ранее. При дальнейшем изложении сведений о минералах окислительно-восстановительного генезиса мы будем придерживаться схемы, которая определяется переходом от окислительных условий к восстановительным.

Оксидные и гидроксидные минералы марганца и железа геохимически взаимосвязаны и широко распространены в осадках, железомарганицевых конкрециях, корках и других образованиях на дне океана, они являются также материнскими фазами для множества микроэлементов (Ni, Co, Cu, P, As и т.д.), которые в этих условиях не образуют собственных минералов. Идентификация оксидов и гидроксидов марганца и железа представляет значительную трудность. Как правило, они неустойчивы, плохо окристаллизованы, обладают переменным составом, обнаруживают взаимное прорастание с другими фазами, что делает весьма затруднительным их исследование обычными минералогическими методами. Наряду с дифрактометрическим рентгеновским анализом использовалась просвечивающая электронная микроскопия, которая дает как дифракционную картину, так и рентгеноспектральную характеристику высокодисперсных минералов (микрозонд) [59–62].

Термодинамические расчеты показывают, что наиболее вероятной фазой

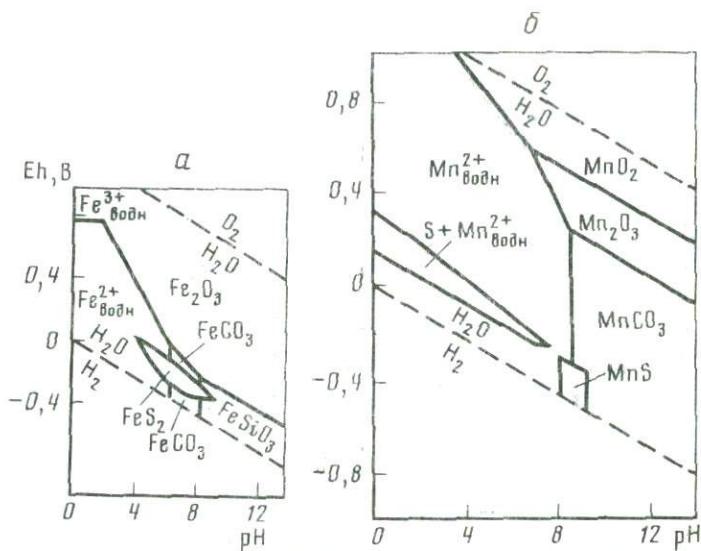


Рис. 3. Соотношение устойчивости оксидов, карбонатов, сульфидов и силикатов железа (а) и марганца (б) при 25° С и 1 атм общего давления

Диаграммы составлены для условий: железо – $\Sigma \text{CO}_2 = 10^0 \text{ M}$, $\Sigma \text{S} = 10^{-6} \text{ M}$, в присутствии аморфного SiO_2 ; марганец – $P_{\text{CO}_2} = 10^{-4}$, $\Sigma \text{S} = 10^{-1} \text{ M}$

в условиях морских осадков является гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$) [63, 64]. Применение термодинамических расчетов к равновесиям в системах, содержащих железо, при низких температурах ограничено из-за отсутствия достоверных данных о большинстве других оксидов и гидроксидов. Однако широкая распространенность гетита в осадках подтверждает факт его устойчивости не только по отношению к другим гидроксидам, но и по отношению к гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Крупнозернистый гетит ($> 1 \text{ мкм}$) устойчив по отношению к гематиту при температурах ниже 80 °С и давлении 1 атм [64]. Однако ввиду тонкодисперсности гетита в осадках переход его в гематит термодинамически предопределен, хотя по кинетическим причинам может быть весьма замедлен.

Кроме гетита и гематита в океанских осадках обнаружены лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$), магнетит (Fe_3O_4), маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). В железомарганцевых конкрециях кроме указанных выше минералов обнаружены ферригидрит ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), акагенит ($\beta\text{-FeOOH}$), ферроксигит ($\delta\text{-FeOOH}$). Весьма богатый спектр железистых минералов найден в гидротермальных осадках [60].

Экспериментальные исследования позволяют представить некоторые процессы, обусловливающие образование тех или иных гидроксидных соединений, которые вследствие этого могут рассматриваться как индикаторные. Медленный гидролиз Fe(III) в водных растворах ведет к образованию акагенита, гетит в модельных опытах формируется лишь в отсутствие хлоридов, которые могут рассматриваться как ингибиторы его образования в растворе. Окисление Fe(II) в растворе в зависимости от концентраций Fe^{2+} и кислорода, а также величины pH обуславливает весьма

широкий спектр гидроксидов железа. Акагенит образуется в хлоридных растворах, лепидокрокит образуется при быстром окислении растворов Fe(II), магнетит и маггемит — при медленном окислении. Ферроксигит является продуктом жесткого окисления Fe(OH)_2 (амакинита).

Гетит наиболее устойчивая фаза в условиях морской воды, является конечным продуктом в различных преобразованиях, например с участием лепидокрокита или ферригидрита, и не может служить индикатором условий образования минералов. Факт наличия гетита в морской среде, характеризующейся присутствием ионов Cl^- , находится в противоречии с результатами лабораторных синтезов и требует объяснения.

В ходе взаимодействия с ОВ при смене окислительных физико-химических условий на восстановительные оксидные и гидроксидные производные железа, составляющие основную часть реакционноспособного железа морских осадков [30, 31], переходят в раствор или претерпевают твердофазные превращения по схеме $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$. Результатом этих превращений является накопление железа в иловом растворе в виде неорганических и органических комплексов и образование новых минералов восстановительного генезиса, которые рассматриваются ниже.

Весьма важную роль в мобилизации и осаждении железа в океанских осадках играют бактерии [60]. Так, образование ультратонкозернистого магнетита связывается с деятельностью микроорганизмов [65].

Уместно заметить, что существование таких восстановленных форм, как вюстит (FeO) или самородное железо в пелагических океанских осадках и железомарганцевых конкрециях является следствием космогенного (вулканического, терригенного и т.д.) поступления и, следовательно, индикатором окислительно-восстановительных условий служить не может.

Гидроксиды марганца(IV), которые в континентальных отложениях образуют более двух десятков минералов, в низкотемпературных условиях океанского дна характеризуются более скромным набором минеральных форм. В донных отложениях они преобладают в аморфной форме, в железомарганцевых конкрециях и корках обнаруживаются вернадит ($\delta\text{-MnO}_2$), тодорокит (10 Å мanganит, MnOOH) и бернесцит (7 Å мanganит, MnOOH) [66, 67]. Усовершенствование методов исследования позволило установить, что 10 Å фаза отвечает по крайней мере пяти разным минералам, включая тодорокит, асболан, бузерит-I, бузерит-II и неупорядоченный смешанослойный асболан-бузерит [61, 62].

Продуктом гидролиза и медленного окисления Mn(II) кислородом, растворенным в морской воде, может быть аморфная гидроксидная марганцевая фаза, для частиц которой вследствие их весьма малого размера характерна не только большая площадь поверхности, способная концентрировать другие катионы, эта фаза способна очень легко разноситься океанскими течениями. В условиях быстрого окисления этой фазой является вернадит ($\delta\text{-MnO}_2$) [59]. Подобный механизм характерен как для континентального, так и для эндогенного Mn(II), поступающего в океанский цикл в основном в форме ионов Mn^{2+} , в виде неорганических (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) или органических комплексов. По-видимому, поведение Mn(II), участвующего в биогенном цикле или выделяющегося в наддонную воду при восстановительном диагенезе, не вносит принципиального изменения в эту схему.

Исследование микроконкреций в толще тихоокеанских осадков показало, что характер распределения марганцевых минералов зависит от возраста. Молодые отложения характеризуются более широким набором марганцевых минералов. Наиболее древние содержат только бернессит [62], который является более восстановленной формой по сравнению с вернадитом. Близкие соотношения наблюдаются по разрезам седиментационно-диагенетических железомарганцевых конкреций, верхняя (седиментационная) поверхность которых представлена в основном плохо окристаллизованным вернадитом с повышенным содержанием железа и SiO_2 , а вблизи ядра конкреции преобладает бернессит. Диагенетические железомарганцевые конкреции состоят преимущественно из бузерита, который по направлению к ядру трансформируется за счет удаления межслоевой воды (в бернессите) или появления вакансий в слоях Mn^{4+} (бузерит-I \longrightarrow бузерит-II) [58].

Тодорокит, обнаруживаемый на поверхности железомарганцевых конкреций, содержит Mn^{2+} и проявляет значительную устойчивость к окислению и переходу в вернадит, возможно, за счет высокого содержания катионов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} и т.п.), не окисляющихся, подобно двухвалентному марганцу, что стабилизирует структуру тодорокита. Напротив, тодорокит (и бернессит) гидротермальных осадков легко переходит в вернадит за счет более низкой концентрации Ni^{2+} , Cu^{2+} и т.д. [67].

Образование тодорокита внутри конкреций связывается с восстановлением вернадита и ферроксигита ($\delta\text{-FeOOH}$) органическими остатками. Освобождающиеся при этом ионы Fe^{2+} снова окисляются до ферроксигита кислородом морской воды или за счет контакта с вернадитом [67]. Ферроксигит имеет близкую к вернадиту структуру и без него обычно не идентифицируется. Хотя содержание ОВ в железомарганцевых конкрециях, если судить по остаточному C_{org} , весьма мало, все же более высокая восстановленность внутренних частей конкреций, прилегающих к ядру, по сравнению с поверхностными слоями не вызывает сомнения. Это подтверждается не только минеральным составом соединений марганца (вернадит на поверхности, бузерит-II и бернессит вблизи ядра), но и прямым определением степени окисления марганца во внешних и внутренних слоях железомарганцевых конкреций, выполненным методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [58]. Полученные данные отвечают отношениям $\text{Mn(III)} : \text{Mn(IV)}$, соответственно равным 9 : 91 во внешнем слое (вернадит) и 17 : 83 – во внутреннем (бузерит-II). Определение ОВ свидетельствует о более высоком содержании C_{org} в ядрах железомарганцевых конкреций (0,06%) по сравнению с внешними оболочками (0,04%) [149].

Различия окислительно-восстановительных условий отчетливо проявляются в изменении степени окисленности и, следовательно, в минералогии гидроксидных марганцевых минералов при переходе от гемипелагических осадков к пелагическим красным глинам Тихого океана. Химическая формула оксидов марганца, согласно определению по "активному кислороду" (см. ниже), изменяется от $\text{MnO}_{1,55}$ до $\text{MnO}_{1,97}$ в осадках и от $\text{MnO}_{1,82}$ до MnO_2 в железомарганцевых конкрециях [137].

В общем случае степень окисления марганца в донных осадках и железомарганцевых конкрециях увеличивается по ряду моря–океанская окраина–пелагиаль. Степень окисления понижена в погребенных железомар-

ганцевых конкрециях (микроконкреции), а также во внутренних слоях железомарганцевых конкреций по сравнению с внешними.

Термодинамические условия кислородсодержащей морской среды соответствуют окислению Mn^{2+} с образованием MnO_2 . Ненасыщенность марганцевых минералов кислородом может быть объяснена кинетическими факторами (медленным окислением Mn^{2+}). Роль окислительно-восстановительных реакций в образовании железомарганцевых конкреций, как правило, рассматривается с позиций сорбции и окисления Mn^{2+} на поверхности гидратированного MnO_2 :



Кроме этого механизма автокаталитического окисления Mn^{2+} [9] Ф.В. Чухровым с сотр. рассмотрен механизм бактериального катализа, обеспечивающего окисление Mn^{2+} и образование вернадита [59].

Ненасыщенность морских марганцевых минералов кислородом по отношению к формуле MnO_2 является термодинамическим парадоксом, который должен рассматриваться одновременно с другим парадоксом, а именно – с повышенным содержанием марганца (десятки и сотни микрограммов в литре) в иловой воде окисленных пелагических осадков, в частности красных глин [135]. Эти осадки содержат железомарганцевые конкреции и аморфный MnO_2 , который в соответствии с термодинамическими величинами произведения растворимости [100] практически нерастворим. Объяснение этим парадоксам может быть получено в результате поиска условий и фаз, отражающих реальную картину. В частности, новые сведения о влиянии давления на растворимость, о реальных величинах pH в осадках, о формах соединений марганца в твердой и жидкой фазах дают подходы к решению вопроса.

Другие подходы основаны на учете окислительно-восстановительных и коллоидно-химических свойств гидроксидов Mn(IV) и Fe(III) [68]. Высокодисперсные частицы, содержащие эти гидроксиды, могут агрегироваться и конденсироваться на поверхности и в толще осадков, формируя рудную часть железомарганцевых конкреций, погруженную в осадок, или микроконкреции в толще окисленного ила. Однако основная фиксация коллоидных частиц гидроксидов Mn(IV) и Fe(III), которые в слабощелочной среде океанской воды имеют отрицательный заряд, происходит за счет появления на поверхности локального положительного заряда, который обусловливается катионами Mn^{2+} и Fe^{2+} . Появление Mn^{2+} на поверхности дисперсных частиц донных отложений может быть результатом сорбции из морской или иловой воды. Катионы Fe^{2+} могут входить в состав глинистых частиц и других минералов. Нельзя исключить и локальные восстановительные процессы в окисленных осадках, которые также ведут к появлению восстановленных форм марганца и железа. Весьма любопытны в этом отношении находки внутри железомарганцевых конкреций пирита, являющегося индикатором восстановительных процессов [69].

Силикаты океанских осадков представлены главным образом глинами

и глинистыми минералами, в структурах которых чередуются слои, составленные из кислородных (гидроксидных) октаэдров, несущих Mg и Al, и слои, составленные из тетраэдров SiO_4 [70]. Если Si^{4+} в тетраэдрических позициях замещается на Al^{3+} или другие катионы, то для компенсации положительного заряда в межслоевых промежутках, заполненных молекулами воды, локализуются другие катионы, например, K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} . В слоистых силикатах, содержащих трехвалентные катионы (Fe^{3+} , Al^{3+}), только два из трех октаэдров заняты ионами металлов (диоктаэдрические структуры). Наличие катионных вакансий обеспечивает электронейтральность октаэдрических слоев. В случае двухвалентных катионов (Fe^{2+} , Mg^{2+}) три из трех октаэдров заняты ионами металлов (триоктаэдрические структуры), т.е. октаэдрические позиции оказываются полностью заполненными. Последовательность чередования октаэдрических и тетраэдрических слоев, их наполнение, а также характер межслоевых промежутков определяют структурный тип глинистых минералов и их свойства.

Слоистые силикаты претерпевают в ходе седиментогенеза и диагенеза существенные изменения за счет уплотнения (разрыхления), дегидратации (обводнения), ионного обмена и окисления. Причем эти изменения, как правило, происходят в твердофазном состоянии без разрушения основной структуры через серию смешанослойных фаз.

Окислительно-восстановительным превращениям наиболее подвержены глинистые минералы, содержащие железо. Выше рассматривали в качестве носителей цвета океанских осадков Fe-смектиты. Смектиты, как и большинство других слоистых силикатов морских осадков, относятся к структурному типу 2 : 1, для которого характерно пространственное повторение пачек из двух тетраэдрических слоев и одного октаэдрического слоя между ними. Смектиты в морских осадках представлены тремя глинистыми минералами — монтмориллонитом, сапонитом и нонtronитом. Все они содержат переменное количество Fe^{3+} , которое максимально в нонtronите, соответствующем формульному составу $\text{Na}_{0,33}\text{Fe}_2^{3+} \times (\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

В окислительно-восстановительных процессах могут участвовать глинистые минералы группы слюды (селадонит и глауконит), а также минералы группы хлорита — сепиолит и шамозит (тип 2 : 1 : 1). Состав глауконита, являющегося наиболее известным и легко диагностируемым минералом окислительно-восстановительного генезиса, характеризуется формулой $\text{K}(\text{Fe}^{3+}_{1,33}\text{Mg}_{0,67})(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})$, формульный состав шамозита — $(\text{Fe}^{2+}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_{18}$. Кроме названных минералов в донных океанских осадках широко распространены иллиты, каолиниты, бейделит и другие слоистые силикаты, содержащие помимо Al^{3+} переменное количество Fe^{3+} .

Смектиты в океан поставляются континентальным или спрединговым выносом, в котором они генетически связаны с разложением базальтовых пород питающих провинций. Нонtronит может образовываться непосредственно в осадках за счет низкотемпературного взаимодействия гидроксидов железа с аморфными SiO_2 и Al_2O_3 [71]. Близкий к этому механизм характерен для образования кремнево-железистого геля, накапливающегося в местах выхода подводных гидротерм, где диоктаэдрические железнитые смектиты формируют участки и линзы зеленого

цвета, чешуйчатого строения, степень окристаллизованности которых закономерно возрастает сверху вниз по разрезу осадочной толщи [72]. Температура образования нонtronитов Галапагосской рифтовой зоны и Красного моря составляет 25–50 °С. В ходе раскристаллизации железистые смектиты преобразуются в слюды (селадонит) или (ранее) в хлориты [73].

Нонtronит может образовываться в окислительной и в умеренно восстановительной средах одновременно с сульфидами железа. Сапонит, являющийся триоктаэдрическим смектитом, напротив, образуется только в восстановительной обстановке при высокотемпературном взаимодействии морской воды или ювенильных растворов с базальтами [71]. При контакте с кислородом происходит окисление Fe^{2+} и преобразование сапонита в нонtronит и селадонит [74] или образование глауконита [73, 75].

Изменение базальтов сопровождается увеличением содержания воды, окислением железа, накоплением калия. При этом могут образовываться минералогические разновидности с содержанием Fe_2O_3 (до 25%), не свойственным обычным триоктаэдрическим сапонитам. Высокий положительный заряд октаэдрических слоев (за счет Fe^{3+}) компенсируется дефицитом атомов водорода в позициях, занимаемых OH^- -группами [73].

Глауконит в прибрежных океанских осадках может иметь терригенное происхождение [76, 77]. Многочисленные находки глауконита, в частности в полостях раковин моллюсков и планктонных организмов, позволяют говорить о диагенетическом генезисе глауконита [78, 79]. Глауконит характеризуется переменным отношением $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$, которое зависит от окислительно-восстановительных условий. Образованию глауконита одновременно с диагенетическими сульфидами благоприятствует высокое содержание органического вещества, а также "подвижного" железа", в отношении которого глауконит выполняет роль губки, вытягивая его из водных растворов [80].

Извлечение железа из глинистых минералов пропорционально его содержанию в этих минералах и возрастает в следующем ряду: бейделит, каолинит, монтмориллонит, иллит [81]. Извлечение железа в осадках может происходить при участии силикатных бактерий, которые значительно ускоряют процесс преобразования одних силикатных форм в другие [82]. Диагенетическое изменение сложных силикатов идет по пути замены двухвалентных катионов (включая Fe^{2+}) в межслоевых промежутках на одновалентные. Так идет преобразование монтмориллонита в селадонит, которому способствует повышенное содержание ОВ [83].

Глауконит-селадонитовые образования обнаружены в подводных вулканических постройках Японского моря и прилегающих осадках, что является свидетельством гидротермального генезиса [84]. Другой описанный тип железистых слюд, представленных селадонитом, найден в рифтовых областях Красного моря и Галапагосской зоны. Железистые слюды измененных базальтов представляют всю гамму твердых растворов от типичных селадонитов до типичных глауконитов [73].

Вопрос о генезисе слоистых силикатов весьма сложен и структурные ряды слоистых силикатов не имеют однозначной трактовки. Есть мнение, что первичным глинистым минералом, образующимся в раковинах фор-

аминифер, является не глауконит, а шамозит (группа хлорита), преобразующийся затем в другие силикатные формы [85]. При окислении (промывные течения) глауконит преобразуется в хлорит [86], шамозит может переходить в вермикулит [87]. Это отвечает известному генетическому ряду преобразования осадков: хлорит—глауконит—пирит—сидерит [88]. Окисление глауконита затрагивает половину Fe^{2+} и соответственно приводит к потере половины межслоевых катионов [89]. Более глубокое окисление (термальная фаза метаморфизма) приводит к окислению хлоритов в оксихлориты с одновременным образованием включений гематита [90].

Следует еще раз отметить, что глинистые минералы океанских осадков являются носителями железа (а также марганца, меди и т.д.) и принимают участие в окислительно-восстановительных превращениях. При этом валентность железа может изменяться как в межслоевых промежутках, так и в октаэдрических слоях. В ходе диагенетических преобразований может иметь место переход железа из илового раствора в структуру слоистых силикатов (нонтронит, глауконит, шамозит). Железо может извлекаться из глинистых структур (иллит, монтмориллонит, каолинит, бейделит) и переходит в раствор, где оно принимает участие в других диагенетических процессах (образование оксидов, гидроксидов, карбонатов, сульфидов). Мобилизация железа из глинистых минералов происходит как под действием обменных катионов, так и под действием кислых продуктов бактериального разложения ОВ (CO_2 , H_2S) [91–93]. Эти процессы в 2–3 раза увеличивают содержание Fe^{2+} в осадках [31]. Для сульфидных осадков описана замена Fe^{2+} на Mg^{2+} в структурах глинистых минералов [92]. Изучение условий окислительно-восстановительных превращений глинистых минералов и соответствующих структурных преобразований получило новый импульс в связи с появлением мессбаузеровской спектроскопии [87].

Карбонаты. Образование диагенетического кальцита за счет растворения карбонатных планктонных раковин и переотложения CaCO_3 – широко распространенное явление в океанских осадках [94, 95]. Известна большая склонность к растворению раковин фораминифер по сравнению с кокколитами, планктонных раковин по сравнению с бентосными, более мелких раковин по сравнению с более крупными. Процесс естественного растворения карбонатов в условиях повышенного парциального давления CO_2 ускоряется в осадках в контакте с ОВ, которое при окислении (в том числе и анаэробном) является дополнительным источником метаболического CO_2 , вызывающего понижение pH илового раствора. Однако буферное действие карбонатной системы приводит к накоплению ионов HCO_3^- , которому, как правило, соответствует величина pH, близкая к 7,5 [96]. Более высокие значения pH, которые часто наблюдаются при погружении в толщу осадков, могут быть вызваны накоплением NH_3 за счет биохимических (минерализация ОВ и денитрификация) или ионообменных процессов. Хемогенное выпадение CaCO_3 (при $\text{pH} > 8,4$) снова приводит к понижению pH, создает локальные диффузионные потоки, а взаимодействие ионов карбонатной системы (буферирующее действие) поддерживает величину кислотности илового раствора на уровне значений pH 7,5 [97].

Диагенетический кальцит образуется в виде небольших кристаллов

или каемок на планктонных раковинах, что свидетельствует о локализации его образования в микрозонах осадочной толщи, где имеют место окислительно-восстановительные процессы. На более поздних стадиях диагенеза карбонатных отложений выделение кальцита приводит к их cementации.

Роль окисления ОВ в карбонатонакоплении в донных осадках весьма отчетливо показана с помощью изотопных исследований. Метаболическая углекислота, образующаяся при анаэробном (или аэробно-анаэробном) окислении ОВ, будучи изотопно более легкой ($\delta^{13}\text{C}$ от $-21,0$ до $-23,3\text{‰}$) по сравнению с углекислотой раковинного карбоната ($\delta^{13}\text{C}$ от $-0,4$ до $+3,1\text{‰}$), участвует в накоплении значительных количеств карбонатных конкреций, представленных магнезиальным кальцитом или протодоломитом [98, 99].

Еще более очевидна роль окислительно-восстановительных процессов в образовании диагенетических карбонатов марганца (родохрозит, MnCO_3) и железа (сидерит, FeCO_3), хотя их распространенность в морских, а тем более в океанских осадках весьма ограничена. Согласно диаграмме, представленной на рис. 3, и наблюдениям в природных условиях образование марганца и железа происходит в восстановительных условиях при повышенном содержании ОВ, благоприятствующих переходу $\text{Mn}(\text{IV})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ в двухвалентное состояние и накоплению марганца и железа в растворе. Соотношение между этими карбонатами определяется их растворимостью, которая в первом приближении может быть оценена величинами произведений растворимости $\text{FeCO}_2 = [\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \cdot 10^{-11}$ и $\text{MnCO}_3 = [\text{Mn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-11}$ [100]. Образующаяся при окислении ОВ углекислота (ионы CO_3^{2-}) соединяется с ионами Mn^{2+} и Fe^{2+} в условиях конкурирующего влияния ионов Ca^{2+} , содержание которого в иловой воде, как правило, достаточно высоко (0,4 г/кг [101]), чтобы связать избыток ионов CO_3^{2-} в кальцит ($[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9}$ [100]).

Близость термодинамических условий образования FeCO_3 и FeS_2 (см. рис. 3) и фактическое слияние их в обстановке реального осадка приводит к конкурирующему влиянию сульфидообразования и предпочтительному возникновению $\text{FeS}-\text{FeS}_2$ ($[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 3,2 \cdot 10^{-18}$ [100]), а не FeCO_3 . Сульфид марганца ($[\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 10^{-11}$ [100]), напротив, не является конкурентоспособным соединением ни по отношению к MnCO_3 , ни тем более по отношению к FeCO_3 . Однако в отсутствие реакционноспособного железа и при достаточно высоком содержании Mn^{2+} и S^{2-} можно допустить образование не MnCO_3 , а MnS , что на диаграмме (см. рис. 3) отвечает наиболее сильным восстановительным условиям.

В осадочных образованиях карбонаты марганца и железа образуют изоморфные смеси с магнием, кальцием и друг с другом, что соответствует рядам родохрозит–манганокальцит–кальцит, сидерит–магнезит, сидерит–родохрозит.

Родохрозит обнаружен в осадках Балтийского моря, демонстрирующих большое разнообразие окислительно-восстановительных условий и источников поступления марганца и железа, а также в прибрежных океанских осадках (побережье Северной и Южной Америки) [102–105]. Наиболее яркой находкой являются конкреции родохрозита в области пелагических глин переходного типа [106]. Слабый восстановительный

процесс в этих осадках приводит к первичному накоплению оксидных прослоев марганца в поверхностных осадках. Эти прослои являются источником марганца, который мобилизуется и мигрирует в ходе диагенеза в виде $Mn(HCO_3)_2$, а затем при уменьшении содержания углекислоты по мере движения вверх по профилю осадков оседает в виде $MnCO_3$.

Сидерит также может образовать конкреции, которые найдены в осадках Балтийского моря, морей Северного Ледовитого океана, а также в морях Зондского архипелага [102].

Фосфаты, образующиеся в морских осадках за счет фосфора, который освобождается при минерализации органического вещества, представлены главным образом фосфатами кальция. Преобладающим минералом является карбонатный фторапатит переменного состава, формирование которого происходит в результате замещения карбоната кальция фосфатионами. Районы апвеллингов, характеризующиеся подъемом глубинных вод и экстремально высокой биологической продуктивностью являются одновременно районами отложения рудных фосфоритов, локализующихся в шельфовой зоне [107].

Наряду с фосфоритами в осадках прибрежных районов встречаются фосфат железа (вивианит, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) и реже фосфат марганца — $Mn_3(PO_4)_2$. Описаны находки вивианита в Балтийском [107], Ионическом морях [108] и в ряде других районов [107, 109]. Для его образования характерны слабовосстановительные условия, обеспечивающие переход $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$, но еще не давшие развития сульфатредукции, в результате которой связывается все реакционноспособное железо. Вот почему вивианит широко распространен в озерных илах с ограниченной сульфатредукцией [110–112].

Фосфат марганца, существование которого в осадках Ландсортской впадины Балтийского моря достаточно убедительно показано методом последовательного выщелачивания, минералогически не идентифицирован. Его образование может быть обусловлено высоким содержанием марганца в осадках, которое оказывается достаточным практически для всех восстановленных форм марганца, встречающихся в осадках (карбонат, фосфат, сульфид) [103].

Сульфиды морских осадков являются в основном диагенетическими минералами, образующимися за счет бактериального восстановления сульфатов иловой воды. В условиях достаточно высокого содержания ОВ анаэробные сульфатредуцирующие микроорганизмы выделяют свободный H_2S , который поглощается веществом осадков с образованием сульфидов железа.

Образование H_2S и сульфидов, которое обычно начинается в микронишах, создает в ходе развития процесса восстановительные условия во всем осадке. Переход реакционноспособных форм $Mn(IV)$ и $Fe(III)$ в двухвалентное состояние, начинаящийся в аэробной обстановке за счет взаимодействия с ОВ, после появления H_2S резко ускоряется. Для образования сульфида марганца, который относительно хорошо растворим, необходимы весьма высокие концентрации Mn^{2+} и S^{2-} , редко реализующиеся в осадках. Растворенный Mn^{2+} в виде неорганических (бикарбонатных) и органических комплексов диффундирует из зоны сульфатредукции вверх в окислительную зону, где и окисляется до $Mn(IV)$.

В сульфидной среде к исходному реакционноспособному (в основном гидроксидному) железу, которое легко связывается в сульфиды, добавляется железо, легко извлекаемое из глинистых минералов. Сульфидная среда способствует образованию силикатов восстановительного генезиса, в первую очередь глауконита, который часто является спутником сульфидов железа.

После того как возможности осадка связывать H_2S исчерпаны, происходит накопление свободного H_2S , свидетельствующее о прекращении сульфидообразования. Накопление H_2S ингибирует активность анаэробного сообщества микроорганизмов в том числе сульфатредуцентов, и дальнейшее восстановление сульфатов резко замедляется. На этой стадии диагенеза практически прекращается и остальная окислительно-восстановительная перестройка состава твердой фазы осадка. Таким образом, справедливым является вывод И.И. Волкова [113] о том, что условием, ограничивающим течение восстановительного процесса в морских осадках, является содержание реакционноспособного железа. Неминерализованное ОВ частично расходуется на бактериальное метанообразование, а в основном оно консервируется вплоть до вступления в следующую фазу литификации, связанную с повышенными температурами и давлениями, которые обычно относят к позднему диагенезу и катагенезу [114].

В океанских осадках в отличие от морских более распространен случай, когда фактором, ограничивающим восстановительный процесс, является не содержание реакционноспособного железа, а содержание и активность ОВ. Если содержание или восстановительная способность ОВ невелика, восстановительный процесс, оцениваемый по сумме восстановленных форм марганца, железа, серы или другим окислительно-восстановительным параметрам, останавливается на одном из уровней, отмеченных в верхней части таблицы.

Сульфиды железа, встречающиеся в донных отложениях, разнообразны, а их формы зависят от специфических условий накопления и состава осадка. Основная их масса представлена пиритом (FeS_2 , кубическая структура), наиболее устойчивым из низкотемпературных сульфидов железа. Менее устойчивая ромбическая модификация дисульфида железа — марказит — встречается крайне редко. Наиболее важным процессом, рассматриваемым при образовании пирита, является химическая реакция гидротроилита и элементной серы ($FeS + S = FeS_2$). Гидротроилит — коллоидный сульфид железа, которому приписывают состав моносульфида (FeS), широко распространен в анаэробных осадках, окрашенных в силу его присутствия в темно-серый или черный цвет. Из других сульфидов железа следует отметить макинавит (FeS , тетрагональная структура), греййт (Fe_3S_4 , кубическая структура), а также трисульфид железа (Fe_2S_3), обнаруженный недавно в черноморских осадках.

Гидротроилит и макинавит вследствие высокой склонности моносульфидов к окислению образуются только в анаэробной обстановке в широком интервале значений pH осадков (5–9) при наличии в иловой воде Fe^{2+} и S^{2-} в количествах, достаточных для достижения произведения растворимости $[Fe^{2+}][S^{2-}] = 5 \cdot 10^{-18}$ [100]. Для формирования пирита необходим окислитель сульфидной серы, а также слабокислая среда [115]. Поэтому наиболее благоприятны для образования пирита условия началь-

ной стадии сульфатредукции, т.е. условия контакта зоны H_2S и зоны O_2 . И.И. Волков, рассматривая эти условия, вводит понятие аэробно-анаэробного диагенеза [113]. Формирование моносульфидов железа происходит позднее при возникновении строго анаэробных условий.

В условиях контакта с O_2 в результате окисления H_2S и образующихся сульфидов выделяется элементная сера, что делает возможной реакцию $FeS + S = FeS_2$. Окисление пирита приводит к понижению величины рН, необходимому для дальнейшего пиритообразования и, кроме того, имеется возможность непосредственного взаимодействия S^{2-} с гидроксидами железа, в том числе и свежеобразованными (в результате тех же процессов окисления сульфидов). Выше уже отмечались находки пирита в окружении окисленных фаз железомарганцевых конкреций [69].

Тяжелые металлы не образуют собственных сульфидных фаз в морских осадках. Как правило, они изоморфно замещают железо в пирите и других сульфидах, что приводит к обогащению сульфидной фракции осадка как сидерофильными, так и другими металлами [116, 117]. Из диагенетических сульфидов следует отметить сульфид марганца, найденный в сильно-восстановленных осадках Ландсортской впадины Балтийского моря [103]. Он образуется в условиях высокого содержания Mn^{2+} в иловой воде (до 5 мг/л) в горизонтах с повышенной продукцией H_2S . В отличие от гидротермального алабандина ($\alpha\text{-MnS}$) диагенетический сульфид марганца ($\beta\text{-MnS}$, гексагональная структура) неустойчив и легко окисляется на воздухе с образованием MnO_2 .

От диагенетических сульфидов гидротермальных осадков отличаются большим разнообразием, так как выделяются из гидротермального раствора, насыщенного полиметаллами и H_2S [118].

В заключение рассмотрения диагенетических минералов, образовавшихся за счет окислительно-восстановительных процессов, уместно снова вернуться к последовательности их образования в толще океанских осадков. В контакте с аэрированной морской водой в условиях незначительного поступления ОВ (содержание $C_{org} < 0,3\%$) в донных отложениях реализуются окислительные условия, соответствующие существованию реакционноспособных форм марганца и железа в виде гидроксидов $Mn(IV)$ и $Fe(III)$. Как правило, они представлены плохо окристаллизованными и даже аморфными минералогическими разновидностями, которые в ходе диагенеза укрупняются и образуют кристаллические формы, что наиболее ярко проявляется в процессе формирования железомарганцевых конкреций.

При более обильном поступлении ОВ (содержание C_{org} в осадках более 0,5%) и отсутствии контакта с кислородом наддонной воды в осадках создаются восстановительные условия, которые соответствуют переходу гидроксидов $Mn(IV)$ и $Fe(III)$ в раствор в виде производных Mn^{2+} и Fe^{2+} , их миграции и образованию новых минералов, соответствующих новым условиям.

Преобладающим процессом восстановительного диагенеза является образование сульфидов железа. При высоком уровне восстановления сульфатов и продукции сероводорода реакционноспособное железо целиком связывается в сульфиды. Содержание железа в осадках оказывается недостаточным для образования других соединений восстановительного

генезиса. В специфических условиях повышенного содержания железа в осадках могут формироваться фосфаты и карбонаты железа. В последнем случае процессу благоприятствует пониженное содержание Ca^{2+} .

Марганец в условиях восстановленных осадков мигрирует в наддонную воду или накапливается в слое окислительно-восстановительного барьера в виде гидроксидных производных. Лишь в случаях повышенного поступления и накопления марганца в осадках происходит образование фосфата, карбоната и даже сульфида марганца. Образованию карбоната марганца благоприятствует низкое содержание Ca^{2+} , образование сульфида марганца отвечает экстремально высокий уровень продукции H_2S , отмеченный, например, во впадинах Балтийского моря. Накапливающийся в закрытой системе осадков (высокие скорости осадконакопления) свободный H_2S (после исчерпания возможностей его связывания в сульфиды) препятствует дальнейшему развитию микробиологического восстановления сульфатов, и процесс формирования минералов окислительно-восстановительного генезиса (в основном сульфидов) заканчивается на ранней стадии диагенеза.

Термодинамическая последовательность выделения минералов типа сидерит–пирит, родохрозит–алабандин, известная для осадочных пород [53, 55], в морских осадках весьма ограничена. Реальная картина диагенетического минералообразования определяется содержанием или дополнительным подтоком химических элементов, участвующих в процессах формирования новых фаз. Определяющим фактором в рассматриваемых окислительно-восстановительных парагенезах является разница в накоплении ОВ на различных стратиграфационных уровнях, сопряженных с повышенным поступлением железа и марганца. Выделение новых фаз идет в соответствии с их растворимостью [100].

Прослои ОВ, где в основном происходит процесс бактериального восстановления сульфатов, являются источником генерации H_2S и CO_2 . По сути дела в этих прослоях и складываются наиболее восстановительные условия. Растворенное железо диффундирует в эти прослои и отлагается в виде пиrita, являющегося наименее растворимой формой сульфидов железа. Избытки H_2S и CO_2 диффундируют из прослоя, образуя сульфиды и карбонаты, в соответствии с их растворимостью. Марганец, накопившийся в осадках первоначально в гидроксидной форме, в закрытой системе восстановленных осадков переходит в растворенную форму, давая концентрации, достаточные для образования карбоната и сульфида.

А.И. Блажчишиным [105] описана причудливая смена максимальных концентраций марганца и железа в осадках впадины Форе (Балтийское море), в которых горизонты, обогащенные родохрозитом, сменяются горизонтами с высоким содержанием пиrita и сульфида марганца, затем снова – родохрозитом и т.д. Автор полагает, что, в том случае, когда максимум концентрации $\text{Mn}_{\text{вал}}$ выше максимума $\text{Fe}_{\text{вал}}$, представленного пиритом, марганец должен быть представлен только карбонатом (родохрозитом). При максимуме содержания марганца, расположенному ниже максимума пиrita, преобладающей формой должен являться сульфид марганца, так как в соответствии с диаграммой, представленной на рис. 3 образование MnS происходит при более низких значениях Eh , чем образование FeS_2 . При совпадении максимумов содержаний железа и марганца пред-

полагается присутствие марганца как в форме MnS, так и в форме MnCO₃. Максимумы концентрации железа всегда представлены пиритом, ибо сидерит при избытке сульфид-ионов образоваться не может.

Восстановленные осадки Ландсортской впадины содержат разнообразный набор минералов марганца и железа (карбонаты, фосфаты, сульфиды). Это дало основание Е. Зюссу [103] сделать вывод о том, что образующиеся твердые фазы в осадке аккумулируют состав илового раствора, а не контролируют его. Данное положение, справедливое для раннего диагенеза, находит отражение в составе осадочных пород, которые наследуют состав осадков [119].

В переходных осадках, характеризующихся наличием окисленного слоя, содержащего гидроксиды Fe(III) и Mn(IV), и восстановленного слоя, лежащего под ним, в котором реакционноспособные формы марганца и железа представлены Mn(II) и Fe(II), отмечены процессы перераспределения и переотложения этих элементов в виде гидроксидных прослоев [43] или карбонатных конкреций (родохрозит [106]). Образование сульфидов железа в таких случаях весьма слабо развито.

ЭЛЕМЕНТЫ – ИНДИКАТОРЫ СОСТОЯНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Химико-аналитическая оценка окислительно-восстановительного состояния донных отложений основана на определении валентных состояний отдельных элементов и их соединений, которые могут рассматриваться как индикаторные. При этом анализу могут подвергаться как отдельные части осадка (иловая вода и твердый остаток после отделения иловой воды), так и осадок в целом. В последнем случае определение большого числа химических компонентов осадка позволяет выявить картину их распределения и накопления на определенных стратиграфических уровнях, в том числе и на уровнях, которые отвечают окислительно-восстановительной стратификации, приведенной в таблице. Совершенствование химических методов анализа позволяет дополнить определение валовых содержаний химических элементов определением форм их существования. Некоторые из этих методов рассмотрены ниже в последовательности процессов перехода от окислительных условий к восстановительным (см. табл.).

Определение кислорода, растворенного в иловой воде верхнего окисленного слоя осадков, является весьма сложной задачей, но ее решение будет способствовать выяснению роли поверхностного слоя в минерализации ОВ. Применение метода Винклера при определении кислорода в иловой воде вносит ошибки за счет потерь при отжиме (отделении) иловой воды от осадка [120]. Разбалтывание пробы в воде, из которой предварительно удален кислород, последующая отдувка и хроматографическое определение кислорода являются более корректным методом [121].

Наиболее перспективны методы, в которых используются электрохимические системы регистрации кислорода. Для этого применяются микроэлектроды из платиновой проволоки с золотым наконечником в полимерной обойме [22]. Полимерная мембрана, проницаемая для кислорода, защищает электрод от катионов в растворе и органических молекул большого размера, способных произвести отравление электродной системы. В процессе измерения происходит электрохимическое восстановление

кислорода на золоте за счет приложенного потенциала (от $-0,75$ до $-0,9$ В) между микроэлектродом (катод) и каломельным электродом. Возникающий ток (в пикоамперах) пропорционален активности кислорода в растворе. Метод нашел применение при определении кислорода как в восстановленных, так и в окисленных пелагических осадках [122–124]. В настоящее время разработаны электрохимические автоматические системы, позволяющие определять потребление кислорода *in situ* донными отложениями в течение продолжительного времени [125].

Кислород из придонной воды проникает в донные отложения за счет турбулентности в придонном слое, молекулярной диффузии и биотурбации, которая осуществляется бентосной микро- и макрофауной. Глубина проникновения кислорода зависит от его потребления микробным сообществом осадка, а также другими компонентами окислительно-восстановительного цикла, включая органические и неорганические формы. В прибрежных восстановленных осадках, содержащих много органического дегтира, диффузионное проникновение кислорода измеряется первыми миллиметрами поверхностного слоя. За счет биотурбации в отдельные участки поверхностного слоя кислород может проникать на глубину до 10 см [122]. В окисленных пелагических осадках океана содержание O_2 экспоненциально убывает с глубиной от 4 в верхнем слое до 1 мл/л на 50 см [120]. Электродные измерения дают более тонкий слой проникновения кислорода в пелагических осадках [123]. Убыль кислорода по профилю осадка дает возможность оценить по уравнению диффузии его поток из наддонной воды. При коэффициенте диффузии $6 \cdot 10^{-6}$ см 2 /с поток кислорода в пелагические осадки центральной части Тихого океана составляет $(1,5\text{--}25,1) \cdot 10^{-14}$ моль/(см 2 · с) [120].

Расчет на основании диффузионной модели потоков кислорода и других компонентов, обменивающихся между осадком и придонной водой, имеет условный характер из-за отсутствия сведений о детальной структуре поверхностного слоя. Концентрации химических компонентов, участвующих в обмене, обычно принимаются одинаковыми вблизи поверхности на достаточно протяженных стратиграфических интервалах. Однако применение микроэлектродов, фиксируемых на поверхности осадка с помощью микроманипулятора через 50–100 мкм, выявило сложную структуру поверхностного слоя [124].

Главным в этой структуре является наличие диффузионного пограничного слоя воды (доли миллиметра), в котором массоперенос осуществляется преимущественно путем молекулярной диффузии. Этот слой, существование которого известно из гидромеханики, покрывает донные отложения в виде пленки, лимитирующей кислородный обмен, что дает возможность таким микроаэрофильным бактериям, как *Beggiatoa* и даже пурпурным серобактериям, существовать на поверхности осадка. С другой стороны, дефицит кислорода в пограничном слое создает трудности для небольших животных, зависящих от аэробного дыхания. Чтобы жить, они строят трубы, выступающие над пограничным слоем. Существование анаэробных условий в микронишах также обусловлено наличием пограничного диффузионного слоя с пониженным содержанием кислорода вокруг частиц ОВ (детрит, фекалии, пеллеты). Напротив, в присутствии фотосинтезирующих организмов содержание кислорода в диффузионном

слое может быть больше, чем в придонной воде. Таким образом, изучение обмена между водой и осадком требует учета тонкой структуры поверхности раздела, в частности, пограничного диффузионного слоя.

Определение нитратов и других форм азота, претерпевающих окислительно-восстановительные превращения на горизонтах с пониженным содержанием кислорода, проводилось многократно, и в настоящее время сложилась достаточно ясная картина последовательности этих процессов в придонной воде и в донных отложениях (см. табл., рис 4). Основой определения окисленных форм азота (NO_3^- и NO_2^-) служит метод Дениже–Аткинса, давно применяемый для морской воды [126, 127]. Нитрат-ионы при этом предварительно восстанавливаются до нитрит-ионов. Для определения иона аммония наряду с реагентом Несслера все более широкое применение находит индофенольный метод [50, 127]. Анализ этих компонентов доведен до высокого совершенства и часто проводится на автоматических анализаторах, потребляющих ничтожные объемы анализируемого раствора (доли миллилита) [128]. Определение свободного азота и оксида N_2O проводится хроматографическим методом [129, 130].

Цикл азота в море преимущественно биогенный. Азот – один из основных химических элементов животного и растительного вещества и непременный участник большинства биохимических реакций. Процессы трансформации соединений азота происходят достаточно быстро и, несмотря на различие в формах, его общее содержание в океане по вертикали от поверхности до дна постоянно (30–40 мкМ). При этом азот поверхностного слоя морской воды входит в состав ОВ, в то время как азот глубинной воды представлен в основном нитратами [131]. Выделяющийся организмами и при разложении ОВ аммиачный азот (NH_4^+) в результате нитрификации (микробиологической или abiогенной) в аэробных условиях океанской воды переходит в NO_2^- и NO_3^- .

Разложение ОВ в аэробных донных отложениях также ведет к выделению и окислению NH_4^+ в конечном счете до NO_3^- , что приводит к повышенным концентрациям аммиака и нитратов в поверхностном слое осадков (см. табл., рис. 4) и переходу этих компонентов в придонную воду. При концентрации кислорода менее 0,1 мл/л [5] процесс нитрификации сменяется микробиологическим процессом денитрификации, т.е. восстановлением NO_3^- до N_2 в соответствии с реакциями, представленными в таблице и на рис. 4. Если окисление аммиака может происходить самопроизвольно, то восстановление нитратов идет только микробиологическим путем. В качестве промежуточных продуктов восстановления образуются ионы NO_2^- , в качестве конечного продукта обнаружено также образование NH_4^+ . Тщательные исследования взаимных переходов форм азота показали весьма существенную роль оксида азота N_2O , образующегося наряду с NO_2^- в процессе нитрификации [130].

Превращения форм азота зависят от поступления ОВ и формируют поток азота из осадков, который осуществляется, как уже отмечалось, в виде аммиака и нитратов, нитриты могут иметь лишь подчиненное значение. Однако роль каждого из этих компонентов определяется конкретной окислительно-восстановительной стратификацией и участием в диагенетических процессах. Если верхний слой осадков является аэробным, т.е. повышенное содержание кислорода обеспечивает нитрификацию

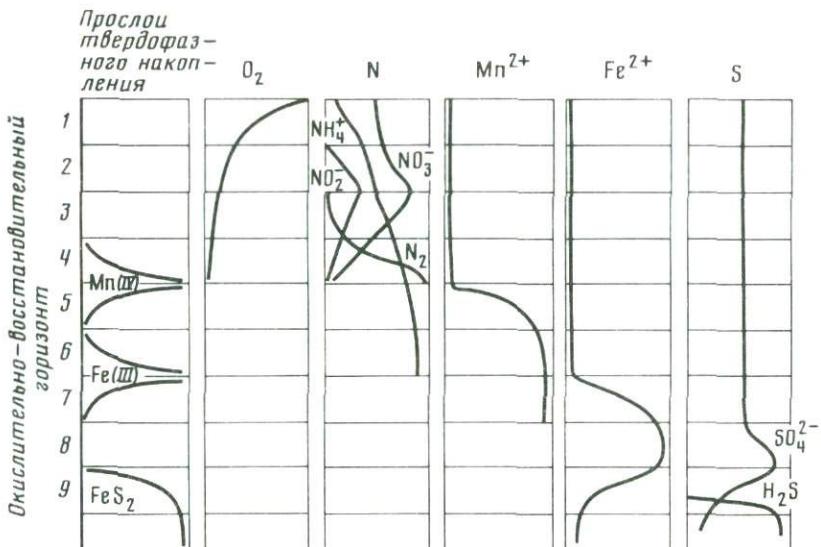


Рис. 4. Изменение состава иловых вод на различных окислительно-восстановительных горизонтах (см. таблицу) донных отложений океана

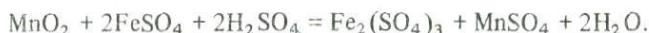
Исходные концентрации O_2 , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} в поверхностном слое принят равными содержанию этих компонентов в придонной воде, концентрации Mn^{2+} и Fe^{2+} в поверхностном слое всегда больше, чем в придонной воде (в окисленных осадках на 1–2 порядка, в восстановленных – на 3–5 порядков)

$(\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-)$, см. табл., горизонты 1 и 2; рис. 4), то преобладающими в потоке азота из осадков являются нитрат-ионы [132]. Если горизонт 3 сливаются с поверхностью донных отложений, что имеет место в условиях повышенного поступления ОВ, то основным в потоке азота является NH_4^+ , который, согласно расчетам [133], возвращается в придонную воду половину азота, поступающего в прибрежные океанские осадки. Условность расчета потоков уже отмечалась выше. Кроме биохимических превращений для аммиака характерны также реакции, связанные с входением в состав глинистых минералов [50].

Определение марганца в твердой фазе осадков и в иловой воде на уровне валовых содержаний широко распространено в практике геохимических исследований [43, 45, 134]. О валентном состоянии марганца можно косвенно судить, исходя из стратиграфии осадков. Накопление марганца за счет миграции и окисления в барьерной зоне Eh всегда связано с появлением гидроксидных производных $\text{Mn}(\text{IV})$. Часто горизонты накопления при погребении в толщу осадков сохраняют повышенное содержание марганца, которое может стать источником образования различных марганцевых минералов, рассмотренных выше. Растворенный марганец, обычно присутствующий в ничтожных количествах в окисленных осадках (см. табл., горизонты 1–4; рис. 4), в восстановительных условиях (горизонт 5 и глубже) может обнаруживать весьма высокое содержание (десятки и даже сотни миллиграммов) [135]. В некоторых случаях вследствие неравновесности системы осадка, а также вследствие кинетических осложнений

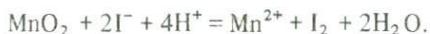
нений марганец может обнаруживать высокие концентрации и в окисленных осадках, особенно часто в так называемых переходных осадках [4, 45], в которых могут протекать как процессы окисления Mn^{2+} (горизонт 4) так и процессы восстановления (горизонт 5).

Для оценки степени окисления марганца в твердой фазе применяются химические методы. Наиболее надежен и достаточно прост метод определения $Mn(IV)$ по активному кислороду в соответствии с реакцией:



Известный объем соли Мора в 3,5 N H_2SO_4 взаимодействует с пробой осадка, после чего избыток Fe^{2+} оттитровывается бихроматом калия [136]. Если в осадке присутствует $Fe(II)$, определение $Mn(IV)$ по активному кислороду становится ненадежным из-за окислительно-восстановительного взаимодействия по приведенной выше реакции, т.е. это определение применимо только к окисленным осадкам и образованием типа железомарганцевых конкреций. Метод нашел широкое применение в исследованиях Института океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР, и к настоящему времени накоплен обширный материал по распределению $Mn(IV)$ в осадках Тихого, Индийского и Атлантического океанов [31, 48, 49, 138]. С помощью метода определения активного кислорода, примененного к образцам поверхностных осадков и железомарганцевых конкреций, на профиле от глубоководных переходных глин к пелагическим красным глинам Тихого океана показано увеличение содержания кислорода в эмпирических формулах кислородных соединений марганца [137].

Для определения степени окисления марганца в поверхностных океанских осадках был модифицирован также метод Винклера, применяемый обычно для определения кислорода, растворенного в морской воде [127]. Проба центрифужированного осадка вводится в раствор KI, где происходит реакция



После отделения фильтрат титруется тиосульфатом. Количество выделившегося иода эквивалентно содержанию $Mn(IV)$ и $Fe(III)$, поэтому их общее содержание в фильтрате должно быть также определено (например, с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии) [139]. Этим методом было показано, что степень окисления марганца несколько уменьшается в подповерхностных горизонтах (0,5–1,5 см) конкреционных осадков ($MnO_{1,9} \rightarrow MnO_{1,7}$) [33]. Частичное восстановление $Mn(IV)$ в пределах окисленного слоя (см. табл., горизонт 1; рис. 4) авторы объясняют процессами в микронишах, образуемых частицами ОВ. Кроме того, формы существования $Mn(IV)$ в поверхностном слое могут быть менее устойчивыми, чем оксидные формы, стабилизирующиеся в более глубоких слоях старения осадков, а ОВ – более реакционноспособно на поверхности, чем в толще отложений. Восстановление $Mn(IV)$ в поверхностных окисленных осадках может быть источником марганца для железомарганцевых конкреций. Расчет дает скорость восстановления, которая в 5 раз превышает скорость накопления марганца в железомарганцевых конкрециях этого района.

Определение железа, так же как и определение марганца, проводится

как на уровне валовых содержаний, так и на уровне реакционноспособных форм. В последнем случае наибольшее распространение получили методы последовательных "вытяжек", основанные на том, что по мере усиления "агрессивности" реагентов, происходит растворение все более устойчивых фаз осадка [136, 140]. Обычно вначале с поверхности глинистых частиц удаляются сорбированные и обменные компоненты. Для этого применяются солевые растворы или растворы этилендиаминтетрауксусной кислоты. Для растворения карбонатов применяют разбавленную уксусную кислоту или ацетатный буфер (рН 5). Аморфные гидроксиды марганца и железа (и микрометаллы, связанные с ними) растворяются в реактиве солянокислый гидроксиламин–уксусная кислота. Для растворения кристаллических гидроксидов применяют раствор HCl в спирте, органические комплексы металлов разлагаются при обработке пероксидом водорода или персульфатами [141, 142].

Для определения разновалентных форм железа в осадках и железомарганцевых конкрециях сделаны попытки применить мессбауэровскую спектроскопию [143]. Для полевого сравнительного исследования однотипных осадков можно рекомендовать определение "реакционноспособных" форм Fe(II) и Fe(III) после растворения в разбавленной H_2SO_4 (3,5 N) на холodu при фиксированных условиях и времени обработки. Двухвалентное железо определяется в растворе бихроматным методом, определение трехвалентного железа выполняется иодометрическим методом [136]. Сравнение с реагентом гидроксиламин–уксусная кислота показывает, что при обработке 3,5 N H_2SO_4 кроме аморфных гидроксидов марганца(IV) и железа(III) происходит частичное растворение окристаллизованных гидроксидов, частичное извлечение железа из глинистых минералов, фосфатов и кислоторастворимых сульфидов. Именно это железо принято называть реакционноспособным (Fe_{peak}), так как оно участвует в диагенетических процессах мобилизации и перераспределения вещества, в том числе в процессах, связанных с изменением валентности металлов.

Содержание Fe_{peak} в донных отложениях зависит от литолого-фаильтальных особенностей и составляет 10–20% от валового содержания железа. Остальное железо представлено в основном кристаллическими терригенными формами и идентифицируется как обломочное. Подобная классификация является условной, так как в некоторых случаях, например в отложениях, характеризующихся сульфатредукцией, в сферу диагенетического сульфидообразования вовлекается значительно большая часть железа, и тогда сумма реакционноспособных форм железа может составлять половину и даже более валового содержания. Это позволяет выразить содержание реакционноспособного железа в осадках в виде суммы:

$$Fe_{peak} = Fe(II) + Fe(III) + Fe_{S^{2-}}.$$

Характер распределения Fe_{peak} существенно различен в прибрежных и пелагических осадках океана. Если в поверхностных осадках содержание Fe_{peak} несколько возрастает от прибрежных осадков к красным глинам, то в толще осадков имеет место обратная картина: максимальные концентрации Fe_{peak} наблюдаются в прибрежных восстановленных осадках, а по направлению к пелагиали они убывают [31].

Определение форм серы включает анализ илового раствора и фазовый анализ осадка. В иловой воде обычно определяют сульфаты и сероводород [144, 145], которые представляют крайние степени окисления (валентность +6) и восстановления (валентность -2) серы. В некоторых случаях определяются сульфиты, тиосульфаты, полисульфиды и политионаты [144, 146], характеризующиеся промежуточными валентностями серы, которые могут нести информацию о механизме превращения ее форм.

Выполнение определений в полевых условиях (например, в случае H_2S ввиду его склонности к окислению определение является обязательным) потребовало методик, пригодных для судовых лабораторий. Сероводород определяется методом отгонки из осадков током инертного газа и поглощения раствором ацетата кадмия; окончание определения – иодометрическое. В случае микроколичеств H_2S поглощение ведется раствором ацетата цинка, определение – фотометрическое в виде метиленового голубого [144]. Перспективно применение сульфидных электродов, которые в настоящее время выпускаются промышленностью. Для расчета сероводородной системы потенциометрическое определение сульфид-ионов необходимо сопровождать измерением pH.

Сульфаты в судовых условиях могут быть определены из аликвоты илового раствора путем восстановления их до H_2S реагентом олово–фосфорная кислота (при 300 °C) [144]. С меньшей точностью может быть произведено титриметрическое определение сульфатов, основанное на взаимодействии с солями бария и титровании избытка бария комплексонами [147]. В стационарных лабораториях наиболее распространенным продолжает оставаться гравиметрическое определение сульфатов.

Вследствие нестабильности диагенетических сульфидов их определение также желательно проводить сразу после извлечения проб из орудий сбора. Известные методы разделения позволяют проводить определение суммы кислоторастворимых сульфидов (гидротроилит, макинавит, греййт, трисульфид железа) и пирита (марказита), который в кислотах практически нерастворим [144]. Кроме этих форм в осадках обычно определяется элементная сера (как присутствующая изначально, так и выделяющаяся при растворении сульфидов в кислоте) и сера органических соединений. Применение в ходе фазового анализа солей хрома значительно упростило и ускорило выполнение этих определений [145]. В настоящее время раздельное определение форм серы наряду с определением суммарной восстановленной серы производных бактериального сероводорода (ΣS_{H_2S}) широко применяется в геохимических, микробиологических и изотопных исследованиях в океане. Результаты этих работ нашли обобщение в монографии И.И. Волкова [133], а также в коллективной монографии [148].

Определение метана, а также других углеводородных газов и водорода производится достаточно часто в связи с поисками нефти и газа на шельфе. Для этого применяются методы дегазации осадков, хроматографического разделения и идентификации [129].

Определение органического углерода (C_{org}) в качестве интегральной характеристики окислительно–восстановительного уровня донных отложений, так же как и определение группового и индивидуального состава ОВ, явилось основой для формирования целого направления, а именно

геохимии органического вещества в океане [149]. К сожалению, до сих пор не известна специфическая роль отдельных классов ОВ в окислительно-восстановительных процессах, поэтому соответствующие исследования изобилуют произвольными, хотя и оправданными, характеристиками ОВ: стойкое (нестойкое), лабильное, свежее, реакционноспособное и т.д. Микробиологам известны бродильные и ферментативные процессы разложения высокомолекулярных соединений — белков, липидов и полисахаридов с образованием низших жирных кислот, спиртов, альдегидов, CO_2 , H_2 , которые используются сульфатредуцирующими и метанообразующими бактериями [7].

Наиболее распространенным методом определения $\text{C}_{\text{орг}}$ в осадках остается метод Кноппа (реактив: хромовый ангидрид—серная кислота) или его модификации [50, 150, 151]. К этим определениям примыкает метод Кельдаля (реактив: серная кислота с катализаторами Hg или Se) для определения валового азота [50]. Более экспрессным является метод высокотемпературного сжигания ($900\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) образца в каталитической печи [131]. По сравнению с предшествующими методами, которые часто дают заниженные величины $\text{C}_{\text{орг}}$, высокотемпературный метод может давать завышение за счет выделения SO_2 . Групповой и индивидуальный состав ОВ исследуется методами последовательной экстракции и хроматографического разделения [151].

Определение состава иловых вод может представлять самостоятельную задачу, однако методологически более правильным является сопоставление химического состава иловых вод с химическим и фазовым составом осадков. Поэтому целесообразно в соответствии с поставленной задачей дополнить анализ осадков определением некоторых компонентов в иловых водах. Рассмотренные выше методы анализа илового раствора (определения кислорода, форм азота и серы) могут быть дополнены определениями галогенидных ионов, форм фосфора, щелочности [50, 101, 128]. Последнее определение, которое обычно выполняется методом титрования 0,01 N HCl наряду с определением pH позволяет вычислить содержание CO_2 и других составляющих карбонатной системы в растворе.

Определение марганца и железа, а также других металлов (Co, Cu, Ni), растворенных в иловой воде, может выполняться фотометрическими методами [134, 142, 152] или атомно-абсорбционным методом [142, 152]. Для определения тяжелых металлов (Cu, Pb, Cd, Zn) весьма перспективны полярографические методы [153].

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ БАЛАНСЫ

Балансовая оценка окислительно-восстановительных процессов может быть проведена путем расчета потоков вещества, в частности ОВ, в донные отложения и из них. Подобный расчет может быть выполнен на основании распределения окислительно-восстановительных компонентов в осадке с учетом диффузационного механизма обмена или стехиометрических соотношений, представленных в таблице. Эти соотношения, несмотря на схематичность, являются вполне приемлемыми в качестве итоговых балансовых характеристик метаболизма ОВ.

Известно, что в среднем лишь 3–8% ОВ, продуцируемого в океане,

достигает дна. Основная масса ОВ окисляется в ходе седиментации, участвуя во внутреннем круговороте в водной толще. В верхнем слое океанских осадков, по косвенным оценкам [149], окисляется 91–97% ОВ, поступающего из водной толщи. Прямые оценки могут быть основаны на боксовых экспериментах с изоляцией определенного объема придонной воды над площадкой дна [154]. Кинетические кривые содержания кислорода и биогенных элементов (C, N, P) в изолированном объеме воды позволяют оценить в первом приближении скорость окисления ОВ поверхностного слоя. Полученная величина складывается не только из параметров поверхностной пленки, но и в какой-то мере из параметров подповерхностных осадков, доступных для проникновения кислорода и обмена биогенными компонентами. По кривым распределения указанных компонентов в верхнем слое осадков в соответствии с диффузионной моделью можно рассчитать потоки через поверхность вода–дно и скорость окисления ОВ. Подобный расчет свидетельствует, что в зависимости от литолого-геохимических условий в верхнем слое осадков кислородом окисляется до 90% поступающего ОВ [120, 155]. При повышенном поступлении ОВ эта величина может снижаться до 50% [155] и даже до 35%, несмотря на более высокие скорости окисления за счет биотурбации [156].

Остаточное ОВ в условиях пониженного содержания кислорода в донных отложениях подвергается анаэробному или аэробно-анаэробному окислению. Последний процесс, локализующийся вблизи окислительно-восстановительной границы, которая разделяет аэробные и анаэробные горизонты осадка, имеет наибольшее значение для окисления ОВ [113]. В анаэробном окислении могут участвовать нитраты, гидроксиды и другие соединения Mn(IV) и Fe(III), сульфаты и карбонаты в соответствии с реакциями, приведенными в таблице [3, 5, 7, 9, 11]. Масштабы этих процессов и соответственно расход C_{org} рассчитываются по методу Успенского–Страхова по стехиометрическим коэффициентам указанных выше реакций [157].

Этот расчет, основанный на фактическом содержании восстановленных компонентов, а именно на содержании восстановленных реакционноспособных форм Mn(II), Fe(II) и S^{2-} свидетельствует, что из остаточного ОВ (после аэробного окисления) еще приблизительно треть (10–50%) может окисляться анаэробным путем. Основными окислителями при этом являются сульфаты иловой воды (90% анаэробного окисления C_{org} приходится на их долю), за ними следуют Fe и Mn (~10%), на долю нитратов и CO_2 (метанообразование) приходятся единицы процентов [31, 157]. Вклад каждого из этих окислителей различен для разных литолого-геохимических обстановок. Значение Fe(III) и Mn(IV) в качестве анаэробных окислителей ОВ увеличивается по мере удаления от берега в направлении пелагических осадков. Но основным анаэробным окислителем органического углерода, которому наряду с кислородом можно приписать глобальную роль, являются сульфаты. Биогеохимические циклы кислорода, серы и углерода на земной поверхности взаимосвязаны [1].

Некоторые оценки, в частности основанные на измерении интенсивности микробиологического восстановления сульфатов, дают основание значительно увеличить вклад анаэробного окисления ОВ [158]. Соответственно увеличивается количество образующегося при этом H_2S , который не связывается в осадке (FeS_2), а участвует во внутреннем круговороте

серы (окисление до сульфатов и других форм серы на окислительно-восстановительной границе). Балансовый расчет с учетом исходного C_{org} и образующегося CO_2 свидетельствует о завышенности оценок, основанных на измерении интенсивности восстановления сульфатов [159].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Окислительно-восстановительные процессы, вовлекающие в биогеохимические циклы кислород, углерод, серу и многие другие элементы, имеют глобальное значение для земной поверхности. Они весьма существенны для осадкообразования в морях и океанах как на стадии седиментации, так и на стадии постседиментационных изменений. Главным движущим началом окислительно-восстановительных процессов в донных отложениях является ОВ, представленное в основном планктонным детритом. Будучи неодинаковым по морфологическому и химическому составу, ОВ претерпевает деструкцию и окисление как на поверхности, так и в толще осадков. Основным окислителем ОВ в поверхностных отложениях является кислород. Им окисляется более 90% ОВ, поступающего из водной толщи. Другими окислителями ОВ, которые можно рассматривать как анаэробные, являются нитраты (NO_3^-), соединения Mn(IV) и Fe(III), сульфаты и углекислота. В анаэробном диагенезе окисляется до половины ОВ, оставшегося после окисления кислородом.

Последовательность окислительно-восстановительных процессов в донных отложениях находится в согласии с термодинамическими характеристиками соответствующих реакций, а участие в них специфических групп микроорганизмов может рассматриваться с позиций биохимического катализа. Важно отметить обратимость окислительно-восстановительных процессов, характеризующихся участием различных групп микроорганизмов, поддерживающих прямую и обратную реакции. Рассматриваемая последовательность окислительно-восстановительных реакций является основой окислительно-восстановительной стратификации, которая в той или иной форме устанавливается в любых донных отложениях. Эта стратификация находит отражение в мобилизации (миграции и накоплении) окисленных и восстановленных форм на определенных горизонтах осадка.

Для оценки окислительно-восстановительной стратификации применяют как литолого-минералогические, так и физико-химические методы исследования, а также методы химического анализа. Изменение окраски осадков от коричневого цвета, присущего гидроксидам Mn(IV), через желто-бурый (иногда ярко-оранжевый) цвет гидроксидов Fe(III) к серо-зеленому, обязанному своим происхождением восстановлению $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ в смектитах и других глинистых минералах, всегда принимается во внимание при полевых описаниях. Темно-зеленый, почти черный, цвет сапропелевых осадков с характерным болотным запахом и сажисто-черный цвет гидротроилита, часто сопровождающийся запахом сероводорода, являются признаками восстановительных условий.

Картина окислительно-восстановительных чередований, не всегда четко определяется по цвету, она может быть детально изучена с помощью измерения потенциала платинового электрода. Свойства платинового электрода допускают однозначное выделение окисленных осадков, содержащих O_2 .

и Mn(IV) ($E_{Pt} > 0,4$ В), и восстановленных осадков, содержащих Fe(II) и сульфиды железа ($E_{Pt} < 0,4$ В). В осадках со свободным H_2S потенциалы платинового электрода имеют отрицательные значения. Четко фиксируемую по скачку E_{Pt} смену окислительно-восстановительных условий от аэробных к анаэробным, сопровождающуюся исчезновением кислорода, восстановлением производных Mn(IV) и Fe(III) и появлением сульфидов, часто называют окислительно-восстановительным барьером (разделом, границей). Выделение этой границы имеет принципиальное значение, поскольку в зоне резкого изменения окислительно-восстановительных условий многие компоненты осадка изменяют миграционные свойства. Стандартизация измерений E_{Pt} позволяет фиксировать весьма слабые изменения окислительно-восстановительных свойств. Однако в любом случае следует избегать отождествления значений E_{Pt} , которые получаются в процессе измерений, и величин Eh, которые получаются при расчете по активности илового раствора.

Минералогическая оценка окислительно-восстановительных условий основана на прямом определении поступающих в ходе седиментации и образующихся в диагенезе минералов, существование которых зависит от содержания кислорода, углекислоты, сероводорода и других параметров, связанных с распадом и минерализацией ОВ. К минералам – индикаторам окислительно-восстановительных процессов в первую очередь относятся минералы железа и марганца (оксиды и гидроксиды, карбонаты, сульфиды и глинистые минералы). Часто они плохо окристаллизованы, обнаруживают взаимопрорастание с другими фазами, обладают переменным составом, что делает весьма затруднительным их исследование обычными минералогическими методами. Для высокодисперсных минералов весьма перспективны методы просвечивающей электронной микроскопии, дающей как дифракционную картину, так и рентгеноспектральную характеристику образцов.

С помощью химического анализа можно выявить картину распределения различных элементов и их валентных форм на различных стратиграфических уровнях. При этом определение валовых содержаний сопровождается анализом реакционноспособных форм. Многие из химических методов анализа широко распространены в лабораторной и экспедиционной работе. Другие только начинают использоваться в геохимической практике. К последним относятся методы определения кислорода в донных осадках, позволяющие оценить масштабы аэробного окисления ОВ в поверхностном слое. Анализ форм азота (NO_3^- , NO_2^- , N_2 , NH_4^+) в последние годы обогатился методами определения N_2O , играющего заметную роль в балансе соединений азота. Определение валового содержания марганца в осадках сопровождается определением Mn(IV), определение валового железа дополняется определениями Fe(II) и Fe(III). Количество реакционноспособных форм железа, вовлекаемых в диагенетическую переработку, увеличивается в осадках с сульфатредукцией ($Fe_{реакц} = Fe(II) + Fe(III) + FeS^{2-}$). В этом случае в сульфидаобразовании участвует не только железо гидроксидных форм; значительная часть железа извлекается из глинистых минералов. Фазовый анализ форм серы позволяет разделить кислотно растворимые формы сульфидов железа (гидротроилит, макинавит, грэйтит) и формы, не растворяющиеся в разбавленных кисло-

так (ширит, марказит). В ходе анализа определяются сульфатная, элементная и органическая формы серы.

Определение газообразных составляющих окислительно-восстановительного генезиса (H_2 , CH_4 , N_2) проводится хроматографическими методами. Групповой и индивидуальный состав ОВ в осадках исследуется методами последовательной экстракции и хроматографического разделения. В качестве интегральной характеристики окислительно-восстановительных уровней донных отложений весьма информативным оказывается определение содержания органического углерода.

Окислительно-восстановительные реакции протекают через иловый раствор, поэтому анализ иловых вод является важнейшей частью рассматриваемых исследований. Здесь, наряду с отмеченными ранее методами определения кислорода, форм азота и серы, применяются определения форм фосфора, щелочности и pH (для расчета карбонатной системы), хлора (для палеореконструкций) и других галогенидов, а также определения микрометаллов, особенно марганца, содержание которого в иловой воде весьма чувствительно к изменению окислительно-восстановительных условий.

Рассмотренные методы позволили получить обширный фактический материал об окислительно-восстановительных условиях в донных отложениях океанов и морей. В контакте с аэрированной морской водой в условиях незначительного поступления ОВ (содержание C_{org} < 0,3%) в осадках реализуются окислительные условия, соответствующие наличию реакционноспособных форм марганца и железа в виде гидроксидов Mn(IV) и Fe(III). Как правило, они представлены аморфными минералогическими разновидностями, которые в ходе диагенеза укрупняются и образуют кристаллические формы, что наиболее ярко проявляется в формировании железомарганцевых конкреций. Низкое содержание ОВ может приводить к частичному восстановлению высших оксидов марганца и образованию ионов Mn^{2+} , которые в этих условиях реокисляются.

При достаточно обильном поступлении ОВ (содержание C_{org} в осадках более 0,5%) и отсутствии контакта с кислородом наддонной воды в осадках создаются восстановительные условия, которые сопровождаются переходом гидроксидов Mn(IV) и Fe(III) в раствор в виде производных Mn(II) и Fe(II), их миграцией и образованием новых минералов, соответствующих новым условиям. Преобладающим процессом восстановительного минералообразования является возникновение сульфидов железа. При высоком уровне продукции сероводорода реакционноспособное железо целиком связывается в сульфиды. В специфических условиях повышенного содержания железа в осадках могут формироваться фосфаты, карбоцаты и силикаты железа.

Марганец в условиях восстановленных осадков мигрирует в придонную воду или накапливается в слое окислительно-восстановительного барьера в виде гидроксидных производных. Лишь в случаях повышенного поступления и накопления марганца в осадках происходит образование фосфата, карбоната и даже сульфида марганца. Накапливающийся в закрытой системе осадков (высокие скорости осадконакопления) свободный H_2S после исчезновения возможностей его связывания в сульфиды препятствует дальнейшему развитию как микробиологического восстановления сульфатов, так и других анаэробных микробиологических про-

цессов, и таким образом формирование минералов окислительно-восстановительного генезиса (в основном сульфидов) заканчивается на ранней стадии диагенеза.

В переходных осадках, характеризующихся наличием окисленного слоя, содержащего гидроксиды Fe(III) и Mn(IV) и лежащего под ним восстановленного слоя, в котором реакционноспособные формы марганца и железа представлены Mn(II) и Fe(II), происходят процессы перераспределения и переотложения этих элементов в виде гидроксидных прослоев или карбонатных конкреций (родахрозит). Образование сульфидов железа в таких случаях имеет весьма слабое развитие.

Реальная картина окислительно-восстановительной стратификации и диагенетического минералообразования при определяющем влиянии термодинамических факторов зависит от содержания и дополнительного подтока химических элементов, участвующих в процессах формирования новых фаз. В этом смысле образующиеся минералы аккумулируют состав илового раствора и не контролируют его. Это положение, справедливое для раннего диагенеза, находит отражение в составе осадочных пород, которые наследуют состав осадков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berner R.A. // Geochim. et cosmochim. acta. 1984. Vol. 48, N 4. P. 605–615.
2. Рыженко Б.Н. // Геохимия. 1982. № 10. С. 1507–1509.
3. Garrels R.M. // Estud. geol. 1982. Vol. 38, N 3/4. P. 289–294.
4. Froelich P.N. et al. // Geochim. et cosmochim. acta. 1979. Vol. 43, N 7. P. 1075–1090.
5. Nehring D. // Proc. XIII Conf. Baltic Oceanogr., Helsinki. 1982, Aug. 24–27. Helsinki, 1982. Vol. 2. P. 567–573.
6. Thomson J. et al. // Earth and Planet. Sci. Lett. 1984. Vol. 71, N 1. P. 23–30.
7. Белков С.С., Лейн А.Ю., Иванов М.В. // Геохимия. 1981. № 3. С. 437–444.
8. Breck W.G. // The sea. Vol. 5. Marine chemistry. N.Y. etc.: Wiley, 1974. P. 153–180.
9. Stumm W., Morgan J.J. // Aquatic chemistry. N.Y. Wiley, 1970; 2nd ed. 1981. 583 p.
10. Berner R.A. // The sea. Vol. 5: Marine chemistry / Ed. E.D. Goldberg. N.Y. etc.: Wiley, 1974. P. 427–450.
11. Vershinin A.V., Rozanov A.G. // Mar. Chem. 1983. Vol. 14, N 1. P. 1–15.
12. Розанов А.Г. // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1975. С. 5–16.
13. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия М.: Мир, 1968. 368 с.
14. Вершинин А.В., Петрий О.А., Розанов А.Г. // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 111–138.
15. Ben-Yaakov S., Kaplan I.R. // J. Mar. Res. 1973. Vol. 31, N 1. P. 79–82.
16. Вершинин А.В., Розанов А.Г. // Океанология. 1983. Т. 23, № 1. С. 164–170.
17. Berner R.A. // J. Sediment. Petrol. 1981. Vol. 51, N 2. P. 359–366.
18. Перельман А.И. Геохимия. М.: Вышш. шк., 1979. 424 с.
19. Валяшко М.Г. и др. Комплексные исследования природы океана. М.: Изд-во МГУ, 1973. Вып. 4. С. 25–48.
20. Leclaire M.L. // C.r. Acad. sci. D. 1968. T. 266, N 5. P. 452–454.
21. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М.: Недра, 1968. 331 с.
22. Теодорович Г.И. // Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1946. С. 137–141.
23. Bonatti E. et al. // Geochim. et cosmochim. acta. 1971. Vol. 35, N 2. P. 189–201.
24. Hallberg R.O. // Miner. deposita. 1972. Vol. 7. P. 189–201.
25. Волков И.И. // Химия океана. Т. 2. Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. С. 240–251, 363–413.
26. Fenchel T.M., Riedl R.J. // Mar. Biol. 1970. Vol. 7, N 3. P. 255–268.
27. Emerson S., Jacobs L., Tebo B. // Proc. NATO Adv. Res. Inst. Erice, 30 March – 3 Apr., 1981. N.Y.; L., 1983. P. 579–608.

28. Безруков П.Л. // Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 1955. Т. 12. С. 97–129.
29. Безруков П.Л. // Там же, 1959. Т. 16. С. 70–97.
30. Lyle M. // Limnol. and Oceanogr. 1983. Vol. 28, N 5. P. 1026–1033.
31. Розанов А.Г., Волков И.И., Соколов В.С. // Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1980. С. 22–50.
32. Пушкина З.В. // Там же. С. 70–98.
33. Kalhorn S., Emerson S. // Geochim. et cosmochim. acta. 1984. Vol. 48, N 5. P. 897–902.
34. Russell J.D., Goddmain B.A., Frager A.R. // Clays and Clay Miner. 1979. Vol. 27. P. 63–71.
35. Rozenson J., Heller-Kallai L. // Ibid. 1976. Vol. 24. P. 271–282, 283–288; 1978. Vol. 26. P. 88–92.
36. Windom H.L. // Chemical oceanography / Ed. J. Riley, R. Chester. 1976. Vol. 5. P. 103–137.
37. Розанов А.Г., Волков И.И., Жабина Н.Н. // Геохимия. 1971. № 5. С. 543–550.
38. Волков И.И. и др. // Литология и полез. ископаемые. 1972. № 4, с. 50–64.
39. Claypol G.E., Kaplan I.R. // Natural gases in marine sediments / Ed. I.R. Kaplan. N.Y.: Plenum press, 1974. P. 99.
40. Crill P.M., Martens C.S. // Limnol. and Oceanogr. 1983. Vol. 28, N 6. P. 1117–1130.
41. Иванов М.В. и др. // Геохимия. 1980. № 3. С. 416–422.
42. Иванов М.В. // Химия океана. Т. 2. Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. С. 312–349. (Океанология).
43. Розанов А.Г., Соколов В.С., Волков И.И. // Литология и полез. ископаемые. 1972. № 4. С. 26–39.
44. Lynn D.C., Bonatti E. // Mar. Geol. 1965. Vol. 3, N 6. P. 457–474.
45. Розанов А.Г., Волков И.И., Соколов В.С. // Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976. С. 96–135.
46. Rozanov A.G. // The dynamic environment of the ocean floor / Ed. K.A. Fanning, F.T. Manheim. Lexington (Mass.): Heath, 1982. P. 239–256.
47. Безруков П.Л. // Исследования Индийского океана: (33-й рейс НИС "Витязь"). М.: Наука, 1964. С. 182–202. (Тр. Ин-та океанологии; Т. 64).
48. Розанов А.Г., Соколов В.С. // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 6. С. 41–56.
49. Морозов А.А., Розанов А.Г., Соколов В.С. // Там же. 1985. № 5. С. 56–65.
50. Hartmann M. et al. // "Meteor" Forsch.-Ergebnisse. R. C. B.; Stuttgart, 1976. N 24. S. 1–67.
51. Морозов А.А., Розанов А.Г. // Литология и полезн. ископаемые. 1984. № 4. С. 33–43.
52. Архангельский А.Д. // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1934. Т. 12, № 3. С. 221.
53. Страхов Н.М. // Литология и полез. ископаемые. 1964. № 4. С. 43–65.
54. Пустовалов Л.В., Соколова Е.И. // Методы изучения осадочных пород. М.: Госгеолтехиздат, 1957. Т. 2. С. 116–127.
55. Теодорович Г.И. // Методы палеогеографических исследований. М.: Недра, 1964. С. 16–44.
56. Ронов А.Б. Геохимия. 1958. № 5. С. 409–423.
57. Крамбейн В.С., Гаррелс Р.М. // Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 40–60.
58. Успенская Т.Ю., Горшков А.И., Сивцов А.В. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1987. № 3. С. 91–100.
59. Чухров Ф.В. и др. // Там же. 1978. № 6. С. 5–19.
60. Чухров Ф.В. и др. // Там же. 1981. № 4. С. 5–21.
61. Чухров Ф.В. и др. // Литология и полезн. ископаемые. 1983. № 3. С. 33–41.
62. Дриц В.А. и др. // Там же. 1985. № 3. С. 17–39.
63. Грамм-Осипов Л.М., Волкова Т.И. // Геохимия. 1979. № 2. С. 308–312.
64. Murray J.W. // Miner. Soc. Amer. Short Course Not. 1979. Vol. 6. P. 47–98.
65. Korschvink J.L., Chang S.R. // Geology. 1984. Vol. 12, N 9. P. 559–562.
66. Burns R.G., Burns V.M. // Marine manganese deposits / Ed. G.R. Glasby. Amsterdam: Elsevier, 1977. P. 185–248.
67. Burns R.G., Burns V.M. // Marine minerals // Ed. R.G. Burns. Wash. (D.C.): Miner. Soc. Amer. 1979. Vol. 6. P. 1–46.

68. Морозов А.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282, № 3. С. 688–692.
69. Müller D. / Miner. deposita. 1979. Vol. 14, N 3. P. 375–380.
70. Hathaway S.C. // Marine minerals / Ed. R.G. Nurns. Wash. (D.C.): Miner. Soc. Amer. 1979. Vol. 6. P. 123–150.
71. Cole I.G., Shaw H.F. // Clay Miner. 1984. Vol. 18, N 3. P. 239–252.
72. Бутузова Г.Ю. // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 2. С. 3–22.
73. Дриц В.А., Коссовская А.Г. // Там же. 1985. № 1. С. 3–16.
74. Andrews A.J. Initial Repts Deep Sea Drilling Project. Wash. (D.C.), 1983. Vol. 69. P. 585–588.
75. Коссовская А.Г. и др. // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 4. С. 63–84.
76. Логвиненко Н.В. // Морская геология, седиментология, осадочная петрография и геология океана. М.: Наука, 1980. С. 68–72.
77. Николаева И.В. // Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР. 1977. Вып. 328. С. 1–431.
78. Lirong C. et al. // Oceanol. et limnol. sin. 1982. Vol. 13, N 2. P. 35–47.
79. Лисицына Н.А., Бутузова Г.Ю. // Литология и полез. ископаемые. 1981. № 5. С. 91–97.
80. Казаков Г.А. // Геохимия. 1983. С. 1670–1680.
81. Bahranowski K., Dubiel S., Stoch L. // Miner. pol. 1981 (1982). Vol. 12, N 1. P. 3–14.
82. Яхонтова Л.К. и др. // Минералогия. 1983. Т. 5. № 2. С. 28–38.
83. Горбунова З.Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274, № 1. С. 157–161.
84. Липкина М.И. // Литология и полез. ископаемые. 1980. № 4. С. 44–54.
85. Marshall J.F. // Mar. Geol. 1983. Vol. 51, N 1/2. P. 163–175.
86. Логвиненко Н.В. // Геохимия платформенных и геосинклинальных осадочных пород и руд. М.: Наука, 1983. С. 203–207.
87. Townsend M.G., Kodama H., Longworth G. // Canad. Miner. 1982. Vol. 20, N 4. P. 585–592.
88. Холодов В.Н., Недумов Р.И. Литология и геохимия среднего миоцене Восточного Предкавказья. М.: Наука, 1981. 208 с.
89. Муравьев В.И., Даиняк Л.Г., Головин Д.И. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1985. № 5. С. 105–110.
90. Steinike K. // Ztschr. geol. Wiss. 1985. Bd. 13, N 2. S. 173–177.
91. Carroll D. // Geochim. et cosmochim. acta. 1958. Vol. 14, N 1. P. 221–227.
92. Drever J.J. // Science. 1971. Vol. 172, N 3990. P. 81–90.
93. Berthelin J., Dommergues Y. // Environmental biogeochemistry. 1976. Vol. 1. P. 112–116.
94. Левитан М.А. // Литология и полез. ископаемые. 1979. № 5. С. 3–18.
95. Левитан М.А. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984. № 3. С. 281–290.
96. Гричук Д.В. Экспериментальное исследование метаморфизации иловых вод морских осадков при сульфатредукции: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: Изд-во МГУ, 1976. 31 с.
97. Novitsky J.A. // V Intern. Symp. Environ. Biogeochem., June 1–5. Sweden: Abstracts. Stockholm, 1981. P. 45.
98. Леин А.Ю. и др. // Литология и полез. ископаемые. 1979. № 1. С. 23–29.
99. Wang C., Xu L., Jin J. // Proc. Intern. Symp. Sediment. Contin. Shelf. Spec. Reg. East China Sea, Hangzhou, Apr. 12–16, 1983. P. 718–728.
100. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
101. Шишкова О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 228 с.
102. Логвиненко Н.В. // Литология и полез. ископаемые. 1972. № 3. С. 86–96.
103. Suess E. // Geochim. et cosmochim. acta. 1979. Vol. 43, N 3. P. 339–352.
104. Емельянов Е.М. // Осадкообразование в Балтийском море. М.: Наука, 1981. С. 136–180.
105. Блахчишин А.И. // Литология и полез. ископаемые. 1982. № 6. С. 146–154.
106. Волков И.И. и др. // Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1979. С. 85–91.
107. Батурин Г.Н. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978. 231 с.
108. Севастьянова Е.С., Головина М.С., Пилипчук М.Ф. // Океанология. 1979. Т. 19. № 4. С. 666–673.

109. Posma D. // Chem. Geol. 1981. Vol. 31, N 3. P. 225–244.
110. Nriagu J.O., Dell C.J. // Amer. Miner. 1974. Vol. 59, N 9/10. P. 934–946.
111. Elderfield H. et al. // Amer. J. Sci. 1981. Vol. 281, N 8. P. 1021–1055.
112. Emerson S. // Geochim. et cosmochim. acta. 1976. Vol. 40, N 8. P. 925–934.
113. Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.
114. Холодов В.Н. // Литология и полез. ископаемые. 1982. № 5. С. 15–32.
115. Розанов А.Г., Морозов А.А. // Там же. 1983. № 5. С. 89–101.
116. Бутузова Г.Ю. // Там же. 1969. № 4. С. 3–16.
117. Волков И.И., Фомина Л.С. // Там же. 1972. № 2. С. 18–24.
118. Oudin E. // Mar. Min. 1983. Vol. 4, N 1. P. 39–72.
119. Тимофеева З.В. // Геохимия, 1983. № 4. С. 1441–1446.
120. Murray J.W., Grundmanis V. // Geochim. et cosmochim. acta. 1982. Vol. 46. P. 1101–1120.
121. Sorensen J., Wilson T.W. // Limnol. and Oceanogr. 1984. Vol. 29, N 3. P. 650–653.
122. Revsbech N.P., Sørensen J., Blackbury T.H. // Ibid. 1980. Vol. 25, N 3. P. 403–411.
123. Reimers C.E. et al. // Geochim. et cosmochim. acta. 1984. Vol. 48, N 5. P. 903–910.
124. Jørgensen B.B., Revsbech N.P. // Limnol. and Oceanogr. 1985. Vol. 39, N 1. P. 111–122.
125. Smith K.L., Laver M.B., Brown N.O. // Ibid. 1983. Vol. 28, N 5. P. 882–898.
126. Strickland J.D.H., Parsons T.R. // Fish. Res. Board Canada. Bull. Ottawa, 1972. Vol. 167. P. 1–311.
127. Методы гидрохимических исследований океана. М.: Наука, 1978. 272 с.
128. Jahnke R. et al. // Earth and Planet. Sci. Lett. 1982. Vol. 61, N 2. P. 233–256.
129. Геодекян А.А. и др. // Химия океана. Т. 2. Геохимия донных осадков. М.:Наука, 1979. С. 291–311. (Океанология).
130. McCarthy J.S., Kaplan W., Nevins J.L. // Limnol. and Oceanogr. 1984. Vol. 29, N 1. P. 84–98.
131. Suzuki S., Sugimura J. // Mar. Chem. 1985. Vol. 16, N 1. P. 83–97.
132. Böttstrom K. // Acta Univ. upsal. Abstr. Uppsala Diss. Fac. Sci. 1982. N 659. P. 1–25.
133. Montani S., Maita Y., Fukase S. // Chem. Geol. 1980. Vol. 30, N 1/2. P. 35–45.
134. Klinckhammer G.P. // Earth and Planet. Sci. Lett. 1980. Vol. 49, N 1. P. 81–101.
135. Батурина Г.Н., Савенко В.С. // Литология и полез. ископаемые. 1984, № 1. С. 90–104.
136. Соколов В.С. // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 28–42.
137. Глаголева М.А. // Литология и полез. ископаемые. 1972. № 4. С. 40–49.
138. Розанов А.Г., Лозовая Н.Г. // Физические и океанологические исследования в тропической Атлантике. М.: Наука, 1986. С. 189–197.
139. Murray J.W. et al. // Geochim. et cosmochim. acta. 1985. Vol. 49, N 2. P. 463–470.
140. Volin R., Morse J. // Mar. Chem. 1982. Vol. 11, N 6. P. 535–564.
141. Förstuer U., Stoffers P. // Geochim. et cosmochim. acta. 1981. Vol. 45, N 7. P. 1141–1146.
142. Демина Л.Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане. М.: Наука, 1982. 119 с.
143. Thijs A. et al. // Geochim. J. 1981. Vol. 15, N 1. P. 25–37.
144. Волков И.И., Жабина Н.Н. // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 5–27.
145. Жабина Н.Н. Новые методы определения серы в морских осадках. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1985. 58 с.
146. Bouleque J. // Geochim. et cosmochim. acta. 1978. Vol. 42. P. 1439–1445.
147. Jagner D. // Anal. chim. acta. 1970. Vol. 52, N 4. P. 483–490.
148. Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека. М.: Наука, 1983. 622 с.
149. Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
150. Соколов В.С., Соколова Е.Г. // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1975. С. 17–24.
151. Методы исследования органического вещества в океане. М.: Наука, 1980. 344 с.
152. Sawlan J.J., Murray J.W. // Earth and Planet. Sci. Lett. 1983. Vol. 64, N 2. P. 213–230.
153. Косов А.Е., Сычкова Г.И. // Океанология. 1984. Т. 24, № 1. С. 88–93.

154. Hallberg R.O., Bagander L.E., Engvel A.G. // Environmental biogeochemistry. 1976. Vol. 1. P. 295–308.
155. Bender M.L., Heggie D.T. // Geochim. et cosmochim. acta. 1984. Vol. 48, N 5. P. 977–986.
156. Reimers C.E., Suess E. // Mar. Chem. 1983. Vol. 13, N 3. P. 141–168.
157. Страхов Н.М. // Литология и полез. ископаемые. 1972. № 4. С. 65–72.
158. Леин А.Ю. // Геохимия. 1983. № 11. С. 1634–1639.
159. Волков И.И. // Там же. 1984. № 4. С. 592–597.

УДК 551.465.8:552.14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ В МОРСКИХ ДОННЫХ ОСАДКАХ И ВЗВЕСИ

Л.В. Голицына, Ю.А. Жигалов

За последние 10–15 лет резко возрос интерес океанологов к изучению на молекулярном уровне состава органического вещества в морской среде [1]. В нашей стране этой области исследований, за исключением изучения распределения углеводородов, уделяется мало внимания. Сложившаяся в отечественной океанологии ситуация обусловлена многими причинами, в том числе недооценкой в полной мере значения работ, закладывающих основы представлений о тонком механизме воздействия ОВ на формирование геохимической обстановки на границах разделов в океане.

Основной компонентой живой органической материи морских организмов являются белки [2, 3], состоящие из аминокислот. По отмиранию морских организмов и водорослей их остатки, неутилизированные в толще вод другими организмами, поступают на дно и захораниваются в донных отложениях. Изучение аминокислотного состава морской взвеси, собранной на стекловолокнистых фильтрах или в седиментационных ловушках, и донных отложений позволяет проследить судьбу азотсодержащих органических соединений в седиментационных и диагенетических процессах. В настоящее время можно считать установленным, что до 50% ОВ мало преобразованной морской взвеси представлено аминокислотными остатками, определяемыми после гидролиза в условиях, близких к условиям гидролитического расщепления белков [2–4]. Доля аминокислотных остатков в захороненном осадочном ОВ редко превышает 10–15%.

Пути распада белков и их фрагментов в седиментогенезе не изучены. Наиболее вероятной причиной столь заметного уменьшения вклада аминокислот в ОВ является их использование в первую очередь бактериальной микрофлорой вод для своего конструктивного, а возможно, и энергетического обмена.

Особый интерес представляет определение аминокислотного состава ОВ морских осадков и сопоставление полученных данных с другими параметрами, характеризующими геохимическую обстановку в толще донных отложений.

Для осадков Каспийского моря впервые была выявлена высокая кор-

реляция связи между долей кислых аминокислот (суммой глутаминовой и аспарагиновой кислот) в аминокислотном пуле ОВ осадков и вкладом суммы элементной и пиритной форм серы в общую сумму восстановленных форм серы на тех же горизонтах отложений [5, 6]. Подобная взаимосвязь между выбранными параметрами была прослежена и для осадков Атлантического океана (северо-западный континентальный склон Африки) [7].

Проведенные исследования позволили одному из авторов предложить принципиально новую интерпретацию аминокислотных спектров морских восстановленных осадков — рассматривать их как геохимические последствия жизнедеятельности биоценоза микроорганизмов, осуществляющих в толще отложений окислительно-восстановительные превращения соединений серы. Характер аминокислотных спектров донных отложений, складывающийся в подповерхностных слоях отложений с самой высокой биохимической активностью сообщества микроорганизмов, называемого сульфуретой, определен соотношением масштабов анаэробного распада аминокислотных остатков и синтеза бактериального белка аэрофильными, окисляющими сероводород бактериями и наследуется по мере захоронения горизонтов.

Настоящая статья не может рассматриваться как методическое руководство, заменяющее знакомство с обширной литературой, посвященной технике приготовления проб на аминокислотный анализ белков, выделенных из природных объектов, включая гидролиз, обессоливание гидролизатов с помощью ионообменной хроматографии, проведение анализа и обработку полученных данных [8–12]. Методы определения концентраций белковой составляющей ОВ, свободных и связанных аминокислот, а также соединений, содержащих аминный азот, в воде, взвеси и донных осадках рассмотрены в обзоре [4].

В статье излагается методика обработки проб морских осадков и взвеси для определения в них связанных аминокислот, используемая одним из авторов как в лаборатории Института океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР, так и на борту экспедиционного судна, и методика анализа выделенных аминокислот на аминокислотном анализаторе по специально составленной программе. Определение быстро меняющихся в морской среде концентраций свободных аминокислот не представляется возможным и целесообразным в отсутствие высокочувствительного анализатора с флуорометрическим детектором, позволяющего исключить стадию предварительного концентрирования и обессоливания морских и иловых вод.

Приготовление проб на анализ отличается большой трудоемкостью, так как к чистоте используемых воды, реагентов, катионообменной смолы, посуды предъявляются очень высокие требования, в связи с возможностью загрязнения проб в ходе анализа аминокислотами и бактериальной микрофлорой. Широкий фронт работ может быть обеспечен только работой группы в несколько человек, так как упрощенные варианты подготовки проб к анализу с использованием предварительно неочищенных реагентов, упаривание гидролизатов и экстрактов в фарфоровой чашке на плитке и т.п. не могут дать данных, пригодных для геохимических интерпретаций.

ПРАКТИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПРОВЕДЕНИЮ АНАЛИЗА

Обработку проб и их анализ проводят в помещении, в котором запрещено курить и не ведутся работы с летучими неорганическими соединениями азота [8]. Необходимо иметь холодильник, используемый только для хранения проб, гидролизатов и реактивов.

Всю стеклянную и полиэтиленовую посуду, используемую в ходе анализа, моют раствором стирального порошка "Лотос" и затем многократно промывают дистиллатом и тридистиллатом. Мытье посуды хромовой смесью допускается только в крайних случаях при применении ранее сильно загрязненной посуды [11]. Вымытую хромпиком посуду рекомендуется затем промывать горячей соляной кислотой и водой.

ОЧИСТКА РЕАКТИВОВ, РАСТВОРИТЕЛЕЙ, КАТИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕАКТИВА С НИНГИДРИНОМ

Соляная кислота. Рекомендуется использовать свежеперегнанную соляную кислоту, так как при длительном хранении возможно ее загрязнение бактериальной микрофлорой [8]. Кислота не должна содержать примесей, способных окислять аминокислоты в ходе анализа, например соединений трехвалентного железа. 1 л соляной кислоты марки х.ч. смешивают с 0,7 л дистиллированной воды и перегоняют, отбрасывая первые 0,2 л, содержащие соединения мышьяка. Второй раз перегоняют, добавляя дихлорид олова (несколько кристаллов на 100 мл), собирают фракцию 110–115 °C. После третьей перегонки 5,7 N соляную кислоту разливают в небольшие бутылки (250 мл) с тщательно притертymi пробками и колпаками. Целесообразно хранение соляной кислоты в запаянных ампулах [8].

Ацетон не должен содержать примесей, окисляемых перманганатом калия [13]. 1 л технического ацетона смешивают с дистиллированной водой в отношении 3 : 1 и перегоняют с дефлегматором на водяной бане с обогревом, собирая фракцию 50–60 °C. Затем кипятят на водяной бане с обратным холодильником 4–5 ч с KMnO₄ (4,5 г на литр ацетона), сушат два дня над безводным поташом или сульфатом магния и перегоняют еще раз, собирая фракцию 56–57 °C.

Уксусная кислота перегоняется над перманганатом калия (на 200 г кислоты 4 г перманганата), собирают фракцию 115,0–116,5 °C.

Водный раствор аммиака подвергают изотермической перегонке [14], получая 8–9 N раствор.

Катионообменная смола. Наиболее удобна смола типа Даузкс 50 × 8 (100–200 меш), возможно использование смолы отечественного производства КУ-2 [15]. Перед началом большой серии анализов смолу подвергают очистке по следующей методике:

- 1) 100 мл смолы помещают в стеклянную колонку, имеющую шлиф в верхней части и снаженную в нижней части краном, промывают смолу этиловым спиртом до бесцветного элюата, затем дистиллированной водой;
- 2) смолу заливают на два дня насыщенным раствором хлорида натрия;
- 3) влажную смолу вносят по частям при постоянном размешивании в 300 мл подогретого до 60–70 °C 2 N водного раствора NaOH и обрабатыва-

вают при этой температуре 30 мин; 4) декантируют раствор щелочи, заливают смолу водой, вновь декантируют раствор, повторяют эту процедуру 3–4 раза; 5) смолу, помещенную в колонку, промывают водой до нейтральной реакции элюата; 6) промывают 200 мл 2 N водного раствора HCl; 7) промывают водой до нейтральной реакции (около 200 мл); 8) повторяют промывку смолы 2 N водным раствором NaOH (300 мл), водой (400 мл), 2 N водным раствором HCl (300 мл), водой [9, 10].

Отмытая таким образом смола может использоваться достаточно долго без повторения горячей обработки раствором щелочи.

Раствор нингидрина. 30 мг нингидрина марки х.ч. растворяют в 14,5 мл перегнанного ацетона и 0,5 мл перегнанной уксусной кислоты. Реактив хранят в склянке темного стекла с притертой пробкой в холодильнике. Раствор готовят не реже одного раза в месяц, так как интенсивность окраски пробы при хранении реактива уменьшается. При использовании раствора необходимо соблюдать осторожность, так как нингидрин ядовит.

ОСНОВНОЕ НЕОБХОДИМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

1. Роторный испаритель, снабженный ловушкой, "пауком" для одновременного упаривания 4 проб и комплектом грушевидных или конических колбочек на 14,5 шлифу емкостью 25–100 мл. Желательно иметь два роторных испарителя; один для упаривания солянокислых гидролизатов, другой – для упаривания аммиачных элюатов.

2. Вакуумный масляный насос, используемый на последних стадиях отгонки. Основная отгонка соляной кислоты и упаривание элюатов ведутся в вакууме, создаваемом с помощью водоструйного насоса.

3. Вакуумметр.

4. Водяная баня, обеспечивающая заданную постоянную температуру воды при отгонке гидролизатов и элюатов.

5. Сушильный шкаф, поддерживающий заданную температуру.

6. Центрифуга с комплектом полизиленовых пробирок с плотно закрывающимися полизиленовыми или тефлоновыми крышками.

7. Комплект автоматических пипеток на 1000, 200 и 20 мкл. Микропипетка с делением в 1 мкл.

8. Полизиленовые шприцы на 3 мл (5 штук).

9. Ампулы для гидролиза.

10. Штативы для ампул.

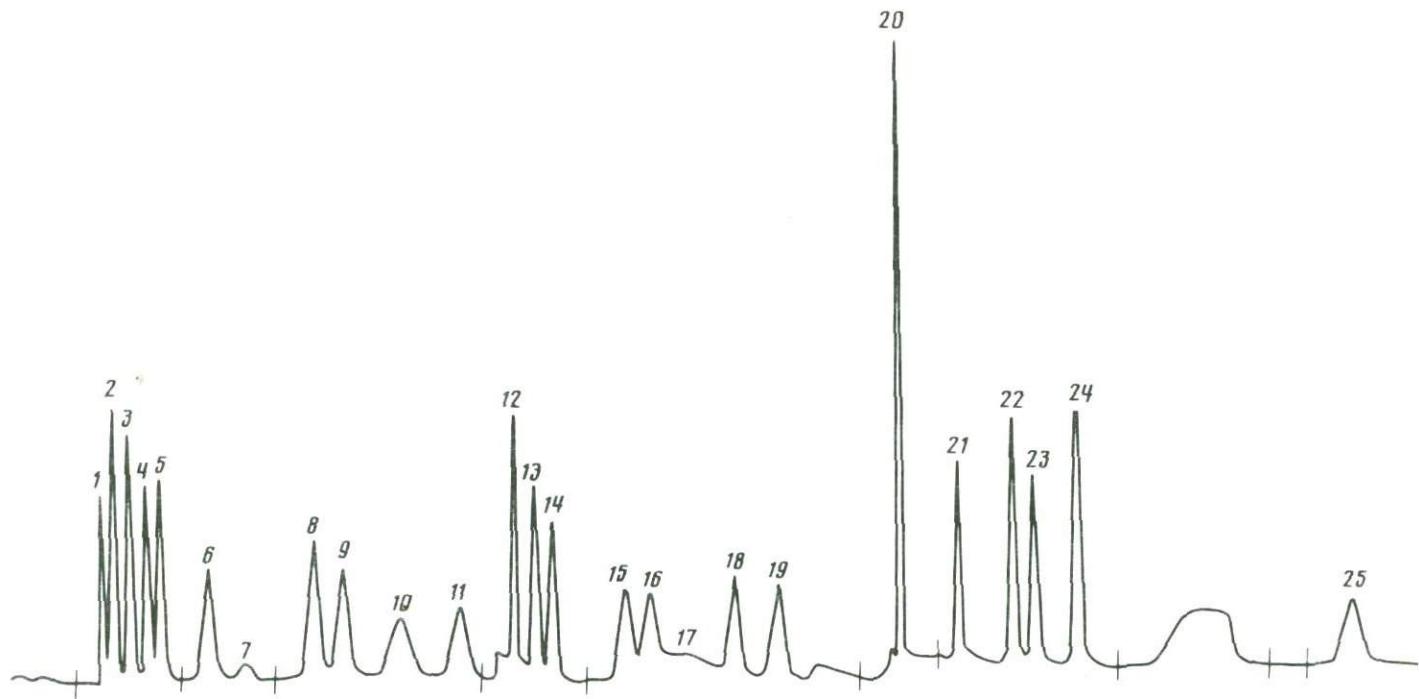
11. Две ловушки, вакуумные краны, вакуумный шланг.

12. Стеклянные колонки для обессоливания гидролизатов с оттянутым нижним концом и впаянным неплотным стеклянным фильтром. В верхней части колонки 14,5 шлиф.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРОБ И ИХ АНАЛИЗ

Для представительности взятой на анализ навески желательно располагать 2–3 г донного осадка, высущенного в предварительно нагретом до 70–80 °С сушильном шкафу и растертого в процессе сушки стеклянным пестиком. По окончании сушки осадок тщательно растирают в яшмовой



Хроматограмма стандартного раствора аминокислот общей концентрации 330 нмоль/мл, объем вводимой пробы 20 мкл

1 – метионинсульфоксид; 2 – аспарагиновая кислота; 3 – метионинсульфон; 4 – треонин; 5 – серин; 6 – глутаминовая кислота; 7 – пролин; 8 – глицин; 9 – аланин; 10 – цистеин; 11 – валин; 12 – метионин; 13 – изолейцин; 14 – лейцин; 15 – тирозин; 16 – фенилаланин; 17 – глюкозамин; 18 – β -аланин; 19 – β -аминоизомасляная кислота; 20 – γ -аминомасляная кислота; 21 – гистидин; 22 – орнитин; 23 – лизин; 24 – NH_3 ; 25 – аргинин

или агатовой ступке, хранят плотно закрытым в бюксе в холодильнике. В пробе определяют органический углерод и азот.

Гидролиз. 250–300 мг сухого осадка, взвешенного в лодочке из фольги, через воронку с длинным концом загружают в стеклянную ампулу. Стекловолокнистый фильтр или его часть с собранной на нем взвесью разрезают на узкие полоски и пинцетом вносят в ампулу. Через загрузочную воронку автоматической микропипеткой на 20 мкл вносят по 10–20 мкл 5,7 N соляной кислоты до прекращения выделения CO_2 при разложении карбонатов. Затем вносят остальное количество HCl из расчета 1 мл на 100 мг осадка. Нарезанные части фильтра должны быть полностью покрыты кислотой. Ампулы оставляют в стакане с теплой ($40\text{--}50^\circ\text{C}$) водой на 2–3 ч, время от времени осторожно перемешивая.

После полного прекращения выделения CO_2 к ампуле подсоединяют Т-образную трубку с краном, один конец которой присоединен к вакуумному насосу, а другой – к камере, заполненной азотом или аргоном. Удобно пользоваться "гребенкой", к которой можно присоединить сразу 4 ампулы. Ампулы охлаждают жидким азотом и при осторожном перемешивании откачивают из них воздух. При работе с водоструйным насосом достаточно охлаждения ампул смесью льда с солью. Вакуумированные ампулы заполняют инертным газом. Для возможно более полного удаления кислорода воздуха эта процедура повторяется трижды. Запаянные ампулы выдерживают в сушильном шкафу при 110°C в течение 24 ч.

По окончании гидролиза ампулы вскрывают и гидролизат возможно полнее переносят пипеткой Пастера, соединенной силиконовым шлангом с полиэтиленовым шприцем, в центрифужные пробирки с тефлоновыми крышками. Центрифугируют 10 мин при 8000 об/мин. Гидролизат тем же способом переносят в 50-миллиметровую грушевидную колбочку, добавляют 2–3 мл воды и упаривают в вакууме роторного испарителя (водоструйный насос) при температуре водяной бани, не превышающей 80°C . При использовании "паука" возможно одновременное упаривание 4 проб. В колбочки с упаренными гидролизатами добавляют по 1 мл тридистиллята и вновь упаривают досуха. Отгонка HCl идет до тех пор, пока при добавлении к сухому остатку воды pH раствора не станет равным 3–4. Если раствор мутный, его центрифугируют и надосадочную жидкость вновь упаривают.

Обессоливание гидролизатов. Стадию обессоливания гидролизатов, позволяющую очистить гидролизаты донных осадков от солей металлов, фрагментов гуминовых кислот и углеводов, при анализе взвеси можно опустить. Пробу, растворенную в 500 мкл воды, наносят на подготовленную [9, 10] колонку с 5 мл очищенной катионообменной смолы. Элюирование проводят сначала водой (7–10 мл), затем 9 N водным раствором аммиака (10 мл) и водой (10 мл). Собирают отдельно, все время контролируя pH элюатов, кислую, нейтральную и основную фракции (после промывания колонки водой до нейтральной реакции элюата, 10 мл 2 N HCl и снова водой, она пригодна для обессоливания следующей пробы). Каждую из трех фракций после упаривания проверяют на наличие в них аминокислот. В отсутствие аминокислот нейтральную и кислую фракции отбрасывают. Аммиачные элюаты упаривают в вакууме на водоструйном насосе, затем подключают масляный. Стенки колбочки ополаскивают

водой (3 раза по 1 мл) и вместе с белым осадком гидроксида кремния переносят в центрифужную пробирку. После центрифугирования надосадочный раствор, содержащий аминокислоты, вновь упаривают.

Определение порядка концентраций аминокислот. Желательно использовать в работе готовый стандартный калибровочный раствор аминокислот производства фирм США, Японии или ФРГ (смесь 16–18 аминокислот по 2,5 мкмоля в мл каждой, общая концентрация 41–48 мкмоль/мл). Необходимые растворы меньшей концентрации получают разбавлением основного раствора в 5, 10, 20 и 40 раз. Растворы хранят в плотно закрытых полиэтиленовых пробирках в морозильной камере холодильника.

Пробу растворяют в точном объеме воды (200 мкл). Плотный бумажный фильтр помещают на открытый бюкс и в точки, намеченные предварительно карандашом, градуированной микропипеткой в 1–2 осторожных касания наносят по 1 мкл раствора каждой пробы и каждого стандартного раствора. Фильтр подсушивают при 60 °С в сушильном шкафу, затем держат 2–3 мин над концентрированным аммиаком, снова сушат при 60 °С, осторожно в центр высушенного пятна наносят по капле свежеприготовленного раствора нингидрина, выдерживают в сушильном шкафу около получаса до полного проявления окрашивания пятна. Сопоставляя интенсивности пятен (с точностью, достаточной для определения необходимого разбавления проб для введения их в анализатор), определяют общую концентрацию аминокислот. Пробы упаривают.

Аминокислотный анализ. В зависимости от концентрации аминокислот пробы растворяют в 1,2 или 3 мл 0,2 N цитратного буфера (рН 2,2). Перенесенные в центрифужные пробирки с плотно закрывающимися крышками пробы встряхивают в течение часа на качалке, затем центрифицируют при скорости 12000 об/мин. Отбирают на анализ 20 мкл раствора.

Анализ желательно проводить по специальной программе, позволяющей определять кроме обычного набора из 17 белковых аминокислот метионинсульфон, метионинсульфоксид, β -аланин, орнитин, γ -аминомасляную кислоту, β -аминоизомасляную кислоту, глукозамин. Для полностью автоматизированного прибора последнего поколения с капиллярными колонками и рабочим давлением 200 атм (аминокислотный анализатор Durrum-500) разработана специальная программа, позволяющая определять 25 аминокислот с высокой точностью и хорошим разрешением (рисунок). Анализ проходит за 109 мин с применением трех цитратных буферов:

буфер А, рН $3,25 \pm 0,01$ (0,2 N);

буфер В, рН $4,25 \pm 0,01$ (0,2 N);

буфер С, рН $7,90 \pm 0,03$ (1,1 N).

Регенерация колонки после анализа проводится 0,2 N раствором NaOH. В качестве реагента применяли раствор нингидрина производства фирмы "Piers".

РАБОЧИЕ УСЛОВИЯ АНАЛИЗА

Внутренний диаметр стальной колонки 1,75 мм; длина 48 см. Ионообменная смола Durrum-DC-4A (8 ± 1 мк), скорость буферного потока 6,0 мл/ч; давление на буферной колонке 178,6 атм, давление на нингидрин-

ной колонке 128,6 атм. Первая температура 50 °С; вторая температура 61 °С. Концентрация стандарта 330 нмоль/мл. В качестве детектора использовались два фотометра. Для первого канала длина волны 590 нм, для второго 440 нм. Результаты анализа обсчитывались на ЭВМ PDP-8M, входящей в комплект анализатора и распечатывались на телетайпе ASR-33, кроме того, ход анализа регистрировался двухканальным самописцем.

Содержание аминокислот выражают в нмолях или мкмолях на грамм сухого осадка. Для характеристики аминокислотного состава наиболее удобно выражение относительных концентраций в мол.% (доля молей отдельных аминокислот в общей концентрации аминокислот, выраженной в молях).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gagosian R.B.* // Rev. Geophys. and Space Phys. 1983. Vol. 21, N 5. P. 1245–1258.
2. *Degens E.T.* // Occas. Publ. Inst. Mar. Sci. 1970. N 1. P. 77–106.
3. *Романьевич Е.А.* Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1976. 256 с.
4. *Голицына Л.В.* // Геохимия диагенеза осадков Индийского океана. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1985. С. 102–124.
5. *Голицына Л.В.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276, № 2. С. 468–472.
6. *Голицына Л.В.* // Геохимия. 1986. № 9. С. 1314–1320.
7. *Голицына Л.В.* // Океанология. 1988. Т. 28, № 2. С. 251–258.
8. *Дэвени Т., Гергей Я.* Аминокислоты, пептиды и белки. М.: Мир, 1976. 364 с.
9. *Микеш О.* // Жидкостная колоночная хроматография. М.: Мир, 1978. Т. 1. С. 422–489.
10. *Змргал З.Я., Хискоут Д.Г., Вашингтон Р.Я.* // Жидкостная колоночная хроматография. М.: Мир, 1978. Т. 2. С. 305–359.
11. *Kaiser F.E. et al.* // J. Chromatogr. 1974. Vol. 94, N 1. P. 113–133.
12. *Бейли Дж.* Методы химии белков. М.: Мир, 1965. 284 с.
13. *Вайсберг А., Проскуэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1985. 518 с.
14. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 406 с.
15. *Старикова Н.Д., Коржикова Л.И.* // Океанология. 1972. Т. 12, № 6. С. 1107–1112.

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

УДК 541.49:550.40

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И ИХ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Г.Д. Супаташвили, Г.А. Махарадзе

Генезис, состав и распределение существующих форм элементов в гидросфере являются одними из важных, но пока малоисследованных вопросов аналитической химии и гидрохимии.

Природные воды являются многокомпонентными системами. Вследствие этого аналитические методы разделения и определения отдельных форм трудоемки, сложны, а в некоторых случаях и практически нереализуемы. Поэтому несмотря на некоторые допущения, суждения о формах миграции металлов в природных водах нередко базируются на применении расчетных методов. Последние основаны на решении систем уравнений равновесия между химическими компонентами, присутствующими в водах.

В упрощенном виде уравнение материального баланса различных комплексов и незакомплексованной части иона-комплексообразователя в водных растворах можно выразить следующим образом:

$$\Sigma_M = [M] + \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^J [ML_{i,n}], \quad (1)$$

где Σ_M — суммарная концентрация металла, $[M]$ — концентрация гидратированных ионов металла, $[ML_{i,n}]$ — концентрация комплексов, J — число всех типов лигандов, учитываемых в модели. Концентрация комплекса может быть выражена через его общую константу устойчивости, концентрации лиганда и свободных ионов металла:

$$[ML_{i,n}] = \beta_{i,n} [M] [L_i]^n. \quad (2)$$

Преобразуя уравнения (1) и (2), получим рабочие формулы для расчета соотношений существующих форм металлов в водных растворах (%):

$$[M] = \frac{100}{1 + \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^J \beta_{i,n} [L_i]^n}, \quad (3)$$

$$[ML_{i,n}] = \frac{100 \beta_{i,n} [L_i]^n}{1 + \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^J \beta_{i,n} [L_i]^n}. \quad (4)$$

Надежность результатов определяется полнотой сведений и достоверностью применяемых при расчетах констант устойчивости. Вычислить степень за-комплексованности катионов с неорганическими лигандами вод нетрудно. Значительно сложнее оценка роли органических лигандов.

Состав органических веществ, способных к комплексообразованию в природных водах с ионами металлов, весьма разнообразен, многие из них еще недостаточно охарактеризованы. Следовательно, их учет в расчете не представляется пока возможным.

По содержанию и комплексообразующей способности среди органических лигандов особенно выделяются химически и биологически стабильные соединения – фульвокислоты. Фульвокислоты принимают активное участие в процессах химического выветривания горных пород, являются одним из главных факторов, определяющих направления процессов комплексообразования и миграции ионов металлов в зоне гипергенеза. Однако экспериментальные данные о константах устойчивости комплексных соединений металлов с фульвокислотами при pH, характерных для поверхностных вод, очень скучны. Это является существенным пробелом при изучении форм миграции элементов в природных водах. Нами впервые сделана попытка восполнить этот пробел путем прогнозирования, основанного на использовании ионных потенциалов элементов.

При прочих равных условиях устойчивость комплексов зависит от природы катиона, в частности от степени окисления, потенциала ионизации, заряда и радиуса иона [1–4]. Для отдельных групп катионов эта связь выражена настолько четко, что представляется возможным прогнозирование констант устойчивости путем экстраполяции.

Учитывая сущность ионного потенциала (соотношение заряда и ионного радиуса), можно предположить, что он должен быть наиболее существенным из параметров, определяющих комплексообразующие свойства элементов. Такой вывод основан на том, что ионный потенциал (ИП) отражает такие фундаментальные свойства иона, как заряд и радиус. ИП характеризует плотность заряда иона, его кислотно-основные и термодинамические свойства [5, 6]. По величинам ИП можно охарактеризовать разнотипные катионы и анионы. Это дает возможность оценить комплексообразующую способность не только сходных, но и разнохарактерных элементов.

С целью установления характера связи и оценки степени зависимости устойчивости комплексов от ИП нами были изучены закономерности изменения устойчивости этилендиаминтетраакетатных (ЭДТА) комплексов в зависимости от ИП соответствующих элементов. С увеличением ИП устойчивость комплексов с катионогенами увеличивается (коэффициент корреляции $r = +0,94$), а с анионогенами – уменьшается ($r = -0,96$) (рис. 1). Отдельную группу составляют серебро, свинец и ртуть. С целью сравнения были построены диаграммы зависимости произведения растворимости (ПР) гидроксидов от ИП элементов. Для получения сопоставляемых величин по ПР гидроксидов были рассчитаны значения pM ($pM = -\lg[M^{n+}]$). Установлено, что характер связи pK комплексонатов и pM с ИП практически одинаков (рис. 1 и 2). Несмотря на то что модель устойчивости, учитывающая только заряд и радиус ионов, игнорирует эффект сольватации, энтропию и ковалентное взаимодействие, все-таки можно констатировать, что величины ИП элементов в целом хорошо коррелируют с устойчивостью

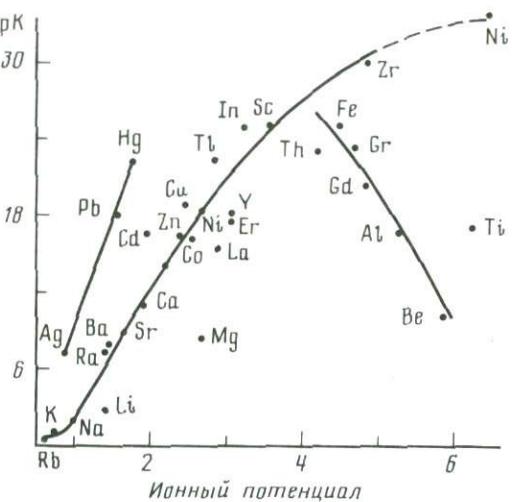


Рис. 1. Зависимость рК комплексов металлов с ЭДТА от ионных потенциалов элементов

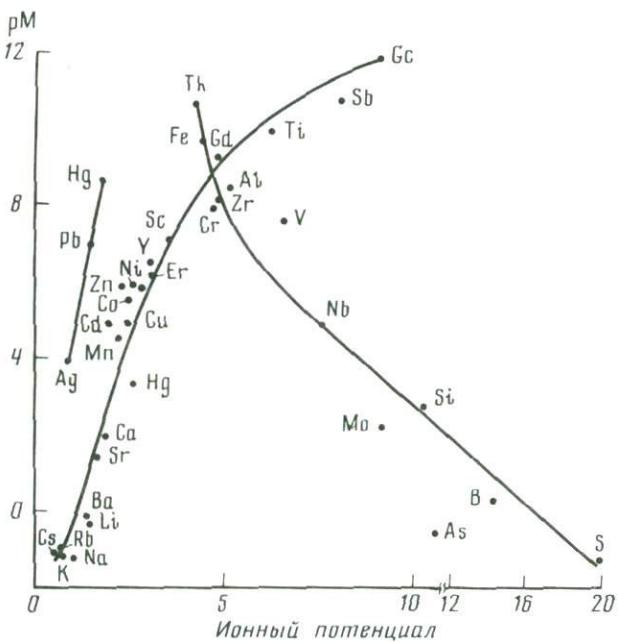


Рис. 2. Зависимость рМ (рассчитанных по ПР гидроксидов) от ионных потенциалов элементов

комплексов. Это дает возможность при наличии реперных данных прогнозировать значение констант устойчивости комплексов, знание которых необходимо для понимания поведения химических элементов в гидро-геосфере.

Благодаря усилиям таких исследователей, как Г.М. Варшал, М. Шнитцер

Рис. 3. Зависимость $\lg\beta$ фульватов металлов от ионных потенциалов элементов
рН: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 8

и др. [8–14] накоплена надежная, хотя и ограниченная информация об устойчивости фульватных комплексов. Анализ этих данных (табл. 1, рис. 3) показал, что с увеличением ИП элементов устойчивость их фульватных комплексов повышается. Отдельную группу, как и в предыдущих случаях, образуют ртуть и свинец. От общей закономерности отклоняется и магний. В целом связь между ИП элементов и константами устойчивости фульватов практически является функциональной. С учетом отмеченных исключений коэффициент корреляции равен +0,99. Более того, прямые, построенные в координатах ИП – рК при рН 3 и 5, являются параллельными (см. рис. 3). Интересно отметить, что прямые, построенные в координатах ИП – рК комплексонатов при рН 5; 7 и 9, также подчиняются этой закономерности (тангенс угла наклона соответственно равен 1,33; 1,35 и 1,32). Это дает возможность прогнозировать величины условных констант устойчивости комплексов при разных значениях рН. Сказанное справедливо для тех элементов, в отношении которых наблюдаются функциональные связи между ИП и константой устойчивости. Нами такой прогноз был осуществлен для фульватных комплексов при рН 3, 5 и 8.

Исходной (реперной) величиной служила константа устойчивости фульвата меди [8, 15]. Графически или эмпирически ($\lg\beta|_{pH\ 8} = \lg\beta|_{pH\ 5} + 2,5$; $\lg\beta|_{pH\ 3} = \lg\beta|_{pH\ 5} - 1$) были рассчитаны значения условных констант устойчивости фульватных комплексов Ca, Ba, Zn, Ni, Co, Cd, Pb, Al, Mn(II), Fe(III), V(III) и др. Как видно из табл. 2, рассчитанные значения $\lg\beta$ хорошо согласуются с литературными данными. Это дает возможность применять их при расчете соотношений форм элементов при значениях рН, характерных для природных вод.

Наличие тесной связи между ИП элементов и устойчивостью соответствующих комплексов предопределяет существование определенной зависимости форм содержания элементов от ИП. Сложнейшие процессы формообразования в природных водах освещаются с этой точки зрения впервые, и, естественно, в данном случае речь идет о выявлении общих закономерностей.

В качестве модельных систем были выбраны воды, существенно отличающиеся по величинам pH, минерализации и концентрации фульвокислот (воды рек Куры, Риони, Арагви, Москвы и др.). Балансовые теоретические расчеты проводили с помощью уравнений (3) и (4). Значения констант устойчивости важнейших неорганических комплексов, существование которых возможно в природных водах, приведены в табл. 3.

Анализ полученных результатов (табл. 4) показывает, что с увеличением

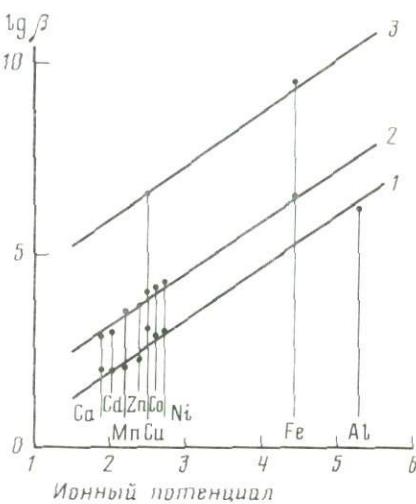


Таблица 1

Зависимость значений условных констант устойчивости комплексов
($\lg \beta_{\text{МФК}}$) от величины ИП [8–14]

Ион	ИП	$\lg \beta$		Ион	ИП	$\lg \beta$	
		pH 3	pH 5			pH 3	pH 5
Pb ²⁺	1,59	2,6	4,1	Cu ²⁺	2,50	3,3	4,0
Hg ²⁺	1,79	4,9	—	Co ²⁺	2,56	2,9	4,2
Ca ²⁺	1,92	2,0	2,9	Ni ²⁺	2,70	3,1	4,2
Cd ²⁺	2,02	2,0	3,0	Mg ²⁺	2,70	3,1	4,2
Mn ²⁺	2,20	2,1	3,7	Fe ³⁺	4,48	—	7,0
Zn ²⁺	2,41	2,2	3,7	Al ³⁺	5,26	6,4*	—

* pH 3,5.

Таблица 2

Условные константы устойчивости ($\lg \beta$) фульватных комплексов

Ион	Эксперимент		Прогноз		
	pH 3	pH 5	pH 3	pH 5	pH 8
Ba ²⁺	—	—	1,3	2,3	4,8
Ca ²⁺	2,0	2,9	1,9	—	5,4
Cd ²⁺	2,0	3,0	2,0	—	5,0
Mn ²⁺	2,1	3,7	2,3	—	6,1
Zn ²⁺	2,2	3,7	2,6	—	6,4
Co ²⁺	2,9	4,2	2,9	—	6,7
Ni ²⁺	3,1	4,2	3,1	—	6,8
Fe ³⁺	—	7,0	4,8	—	9,5
Al ³⁺	6,4*	—	7,0	—	10,7
La ³⁺	—	—	3,4	4,5	7,0
Ce ³⁺	—	4,8	3,4	4,6	7,1
Y ³⁺	—	4,9	3,5	4,7	7,2
Sm ³⁺	—	—	3,5	4,7	7,2
Sb ³⁺	—	6,4**	4,0	5,3	7,8
Sc ³⁺	—	—	4,5	5,7	8,2
Zr ⁴⁺	—	—	6,4	7,3	9,8

* pH 3,5.

** pH 5,8.

ИП ионов в водах постепенно уменьшается доля ионных форм элементов (M^{n+}) и соответственно повышается доля комплексных соединений, в основном за счет гидроксо- и фульватных комплексов. Для элементов, у которых ИП больше 2,5, эти комплексы становятся доминирующими. Отдельную группу, как и в предыдущих случаях, образуют ртуть, свинец 56

Таблица 3
Константы устойчивости важнейших неорганических комплексов,
имеющих значение в гидрохимии [16–18]

Комплекс	$\lg \beta$	Комплекс	$\lg \beta$	Комплекс	$\lg \beta$
AgOH^0	3,00	HgBr_2^0	17,30	MnHCO_3^+	1,80
AgCl^0	3,44	HgHCO_3^+	2,50	MnCl^+	0,60
AgBr^0	4,68	HgCO_3^0	6,00	MnSO_4^0	2,15
AgI^0	6,58	CaSO_4^0	2,30	ZnOH^+	6,30
AgSO_4^-	0,23	MgSO_4^0	2,46	Zn(OH)_2^0	11,19
PbOH^+	6,00	BaOH^+	0,60	ZnF^+	0,91
Pb(OH)_2^0	10,00	BaSO_4^0	2,30	ZnHCO_3^+	3,00
PbHCO_3^+	3,00	CdOH^+	6,08	ZnCO_3^0	6,00
$\text{Pb(HCO}_3^0)_2$	4,76	Cd(OH)_2^0	9,38	ZnSO_4^0	2,30
PbCO_3^0	6,00	CdHCO_3^+	2,00	CuOH^+	7,49
PbSO_4^0	3,70	CdCO_3^0	5,00	Cu(OH)_2^0	14,40
PbCl^+	0,90	CdCl^+	1,20	CuF^+	0,83
PbBr^+	1,26	CdBr^+	1,95	CuHCO_3^+	3,00
PbI^+	1,54	CdI^+	2,11	CuCO_3^0	6,34
HgOH^+	10,57	CdF^+	0,28	CuSO_4^0	2,30
Hg(OH)_2^0	20,57	CoOH^+	4,04	LaOH^{2+}	5,00
Hg(OH)_3^-	19,18	CoSO_4^0	2,40	LaF^{2+}	2,67
HgCl^+	7,07	NiOH^+	4,70	LaSO_4^+	3,63
HgI^+	12,87	Ni(OH)_2^0	14,70	CeOH^{2+}	5,30
HgBr^+	9,00	NiSO_4^0	2,04	CeF^{2+}	3,20
HgCl_2^0	13,98	MnOH^+	3,51	CeSO_4^+	3,40
YOH^{2+}	6,00	FeOH^{2+}	11,30	AlOH^{2+}	9,00
Y(OH)_2^+	12,80	Fe(OH)_2^+	21,60	Al(OH)_2^+	17,48
YF^{2+}	3,59	Fe(OH)_3^0	30,70	Al(OH)_3^0	25,48
YSO_4^+	3,46	FeF^{2+}	5,76	Al(OH)_4^-	30,08
SmOH^{2+}	6,18	FeSO_4^+	2,24	AlF^{2+}	6,08
SmF^{2+}	3,11	ZrOH^{3+}	14,30	AlSO_4^+	3,73
SmCl^{2+}	0,21	Zr(OH)_2^{2+}	28,30	TiOH^{3+}	18,00
SmSO_4^+	3,54	Zr(OH)_3^+	42,62	Ti(OH)_2^{2+}	35,00
SbOH^{2+}	14,50	Zr(OH)_4^0	57,25	Ti(OH)_3^+	47,70
Sb(OH)_2^+	28,60	ZrF^{3+}	8,79	Ti(OH)_4^0	58,70
Sb(OH)_3^0	41,60	ZrSO_4^{2+}	3,79	CrOH^{2+}	9,80
Sb(OH)_4^-	44,60	BeOH^-	8,28	Cr(OH)_2^+	18,28
ScOH^{2+}	9,00	Be(OH)_2^0	14,48	CrSO_4^+	1,60
Sc(OH)_2^+	17,28	BeF^+	3,60		
Sc(OH)_3^0	24,76	BeSO_4^0	2,00		

и серебро, хотя и они подчиняются этому правилу. Исключением является магний, а также частично и лантаноиды (La, Y, Ce, Sm). Соответственно величинам ИП доля гидроксокомплексов последних должна быть выше, чем это получается при расчете. Однако, ввиду того, что гидролиз этих элементов изучен плохо (в частности, для них не определены третий

Таблица 4

Формы миграции элементов в поверхностных пресных водах

Элемент	ИП	Доля от валового содержания катиона, %					
		M^{n+}	$M(OH)_m^{n-m}$	$MHCO_3^n$	MSO_4^{n-2}	$MHal^{n-1}$	МФК или $M(OH)_m$ ФК
Ag(I)	0,88	45,1	0,0	0,0	0,0	47,8(Cl) 0,2(Br) 6,9(J)	0,0
Pb(II)	1,59	19,0	5,4	24,4	21,7	0,0	29,1
Hg(II)	1,79	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Ba(II)	1,45	91,4	0,0	0,0	6,8	0,0	1,8
Ca(II)	1,92	87,1	0,0	0,0	9,6	0,0	3,3
Cd(II)	2,02	52,0	34,7	6,7	1,5	0,0	5,1
Mn(II)	2,20	60,9	0,2	7,7	3,6	0,0	27,6
Zn(II)	2,41	27,2	25,2	28,3	2,6	0,0	16,7
Cu(II)	2,50	13,3	31,1	0,5	0,1	0,0	55,0
Co(II)	2,56	33,7	0,2	0,0	3,9	0,0	62,2
Ni(II)	2,70	29,5	1,2	0,0	1,5	0,0	67,8
Mg(II)	2,70	89,0	0,0	0,0	10,6	0,0	0,4
La(III)	2,91	12,3	1,1	0,0	23,7	0,1(F)	62,8
Ce(III)	2,94	13,0	2,4	0,0	14,9	0,3(F)	69,4
Y(III)	3,09	7,4	10,1	0,0	8,4	0,5(F)	73,6
Sm(III)	3,09	9,1	12,0	0,0	14,1	0,2(F)	64,6
Sb(III)	3,33	0,0	5,1	0,0	0,0	0,0	94,9
Au(III)	3,52	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Sc(III)	3,60	0,6	1,4	0,0	0,0	0,0	98,0
Fe(III)	4,48	0,0	42,2	0,0	0,0	0,0	57,8
Zr(IV)	4,88	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Al(III)	5,26	0,0	42,9	0,0	0,0	0,0	57,1
Ti(IV)	6,25	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0

Таблица 5

Зависимость форм содержания элементов от ионных потенциалов

Ионный потенциал	Доля от валового содержания катиона, %					
	M^{n+}	$M(OH)_m^{n-m}$	$MHCO_3^{n-1}$	MSO_4^{n-2}	MF	МФК или $M(OH)_m$ ФК
1,5–2,0	89,3	0,0	0,0	8,2	0,0	2,5
2,0–2,5	46,7	20,0	14,2	2,6	0,0	16,5
2,5–3,0*	20,0	7,2	0,1	8,8	0,1	63,4
3,0–3,5	5,5	9,1	0,0	7,5	0,2	77,7
3,5–4,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	99,0
4,0–5,0	0,0	21,0	0,0	0,0	0,0	79,0
> 5,0	0,0	21,5	0,0	0,0	0,0	78,5

* Без магния.

Таблица 6

Зависимость форм содержания элементов от ионных потенциалов
в водах различной минерализации

Воды	Минерализация, г/л	Ионный потенциал	
		M^{n+}	$M(OH)_m^{n-m}$
Ледниковые	0,005	-0,87	+0,93
Атмосферные	0,020	-0,76	+0,84
Пресные поверхностные	0,28	-0,73	+0,91
Солоноватые озерные	0,80	-0,66	+0,92
Морские*	35	-0,62	+0,85

* Информация о формах содержания элементов взята из работы [19].

Таблица 7

Расчетные (1) и экспериментальные* (2) данные определения "органических" форм элементов в поверхностных водах (доля от валового содержания, %)

Место отбора проб	Медь		Свинец		Цинк		Алюминий	
	1	2	1	2	1	2	1	2
р. Кура (с. Минацзе)	81,4	71,2–88,6	41,8	32,0	21,6	18,0	—	—
р. Кура (с. Дзегви)	55,6	45,8–46,7	15,8	12,7	5,7	8,2	52,6	26,6
р. Кура (с. Шихлы)	50,0	13,4–30,8	5,3	—	3,7	5,0	18,8	—
р. Арагви (устье)	21,2	22,2–46,6	3,0	0,0	1,2	6,0	5,6	16,7
р. Рioni (с. Гумати)	36,0	31,3	8,1	11,1	2,7	0,0	12,9	18,6
Общее среднее по рекам Грузии	48,5	47,1–47,9	10,1	13,6	5,0	7,5	26,2	19,3
Сионское водохранилище	—	—	9,9	8,7	5,7	8,8	24,8	22,0
оз. Паравани	68,5	66,0	39,7	—	19,0	24,6	75,7	66,8

* Экспериментальные данные взяты из работ [21–24].

константы гидролиза, а вторая константа известна только для Y(III)), оценку реальной доли гидроксокомплексов для этих элементов получить не удастся. Такие же затруднения встречаются и при расчетах форм существования кобальта.

Элементы, значения ИП которых находятся в пределах 1–3, частично закомплексованы гидрокарбонат- и сульфат-ионами (табл. 5, рис. 4). На соотношение форм нахождения элементов с более высокими значениями ИП эти лиганда практически не влияют, в основном из-за неспособности при данных концентрациях лигандов конкурировать с ионами гидроксила. Следует отметить, что для решения вопроса, могут ли другие лиганда, содержащиеся в поверхностных водах, конкурировать с ионами гидрокси-

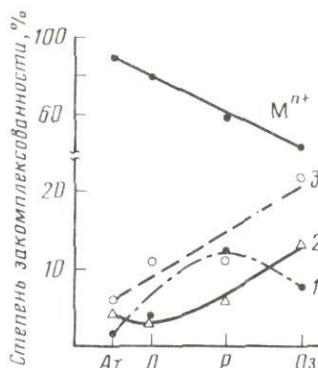


Рис. 4. Зависимость степени закомплексованности металлов от солености вод

Комплексы металлов с гидроксо- (1), сульфат- (2) и гидрокарбонат-ионами (3). Воды: Л — ледниковые; At — атмосферные; Р — речные пресные; Оз — солоноватые озерные

ла, достаточно выяснить возможность выполнения следующего равенства:

$$[M] [OH]^{n\beta} M_{(OH)_n} = [M] [L]^n \beta_{ML_n}$$

Связь между формами существования металлов и химическим составом вод хорошо прослеживается на примере вод с разной степенью минерализации (табл. 6). С увеличением минерализации вод в ряду: атмосферные осадки—ледниковые воды—реки—воды солоноватых озер примерно в $n=10$ раз увеличиваются концентрации неорганических лигандов, тогда как содержание микроэлементов практически сохраняется на одном уровне. Следовательно, с ростом минерализации доля ионных форм элементов уменьшается, а степень закомплексованности с гидрокарбонат- и сульфат-ионами повышается (см. рис. 4). При этом с усложнением химического состава вод связь между ИП и содержанием отдельных форм элементов уменьшается (см. табл. 6).

С гидрохимической точки зрения интересно отметить, что с увеличением ИП увеличивается склонность к комплексообразованию и у анионов. Так, в воде р. Оки в ионной форме находятся 96,3–99,8% Cl^- , F^- и HCO_3^- (ИП = 0,55; 0,75; и 0,65 соответственно), 69,5% SO_4^{2-} (ИП = 0,87) и лишь 54,5% CO_3^{2-} (ИП = 1,08) [20]. Примером реализации повышенной комплексообразующей способности карбонат-иона в природных условиях может служить вода оз. Севан ($pH 8,5$; $[CO_3^{2-}] = 0,75 \cdot 10^{-3} M$). По нашим расчетам, 98% свинца и 23% меди от их валового содержания находятся в виде карбонатных комплексов. Что касается галогенидов, их влияние практически ограничено галогенидами серебра. В маломинерализованных водах возможно также существование фторидных комплексов алюминия и бериллия.

Расчетные данные о формах существования некоторых элементов хорошо согласуются с экспериментальными (табл. 7) и, следовательно, они отражают реальное соотношение форм элементов в природных водах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Умланд Ф. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1971. 531 с.
2. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970. 417 с.
3. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.

4. Басало Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. М.: Мир, 1966. 196 с.
5. Ферсман А.Е. Геохимия. Л.: ОНТИ – Химтеорет, 1937. Т. 3. 503 с.
6. Щербина В.В. Основы геохимии. М.: Недра, 1972. 295 с.
7. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1976. 375 с.
8. Schnitzer M., Hansen E. // Soil Sci. 1970. Vol. 109. P. 333–340.
9. Cheam V., Gamble D.C. // Canad. J. Soil Sci. 1974. Vol. 54. P. 413–417.
10. Schnitzer M., Skinner S.J.M. // Soil Sci. 1967. Vol. 103. P. 247–252.
11. Schnitzer M., Skinner S.J.M. // Ibid. 1966. Vol. 102. P. 361–365.
12. Варшал Г.М., Инцицирвели Л.Н. // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 139–150.
13. Варшал Г.М. и др. // Геохимия. 1979. № 4. С. 598–607.
14. Варшал Г.М. и др. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 9. С. 1590–1599.
15. Махарадзе Г.А. Формы миграции меди и гумусовых кислот в поверхностных водах: Автограф. дис. ... канд. хим. наук. Ростов н/Д, 1984. 22 с.
16. Sillen C., Martell A. Stability constants of metal–ion complexes. L., 1964. 754 р.
17. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Наука, 1959. 206 с.
18. Назаренко В.А., Антонович В.И., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 190 с.
19. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. М.: Наука, 1979. 327 с.
20. Красинцева В.В., Кузьмина Н.П., Сенявин М.М. Формирование минерального состава речных вод. М.: Наука, 1977. 131 с.
21. Махарадзе Г.А., Супаташвили Г.Д. // Сообщ. АН ГССР. 1973. Т. 72, № 3. С. 573–576.
22. Махарадзе Г.А., Варшал Г.М., Супаташвили Г.Д. // Там же. 1978. Т. 89, № 3. С. 625–628.
23. Супаташвили Г.Д. и др. // Тр. Тбил. ун-та. 1984. Т. 248. С. 9–17.
24. Немодрук А.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37, № 6. С. 1028–1032.

УДК 541.49:547.29

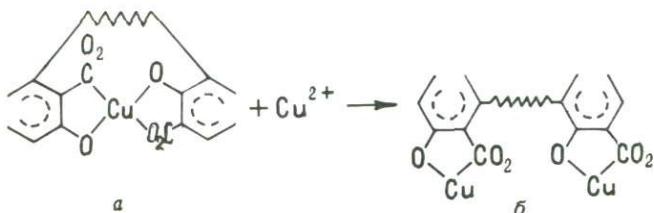
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ МЕДИ С ФУЛЬВОКИСЛОТАМИ, ВЫДЕЛЕННЫМИ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД

Г.А. Махарадзе, Г.М. Варшал, Г.Д. Супаташвили

Фульвокислоты (ФК) благодаря наличию в их структуре функциональных групп, способных к ионизации, в водных растворах образуют с металлами довольно устойчивые соединения. Механизм взаимодействия металлов (в том числе и меди) с ФК изучен слабо. Некоторые авторы [1,2] считают, что в ФК комплексообразующим центром являются остатки салициловой кислоты и, следовательно, в комплексообразовании участвуют карбоксильные и фенольные группы. По [3], комплексообразующими группировками в молекулах ФК являются остатки фталевой кислоты, значит в комплексообразовании участвуют только карбоксильные группы.

В зависимости от количества меди в системе медь(II)–ФК, по данным работы [4], возможно два типа хелатирования: бидентатный и тетradентатный. При избытке металла тетradентатный тип хелатирования (а)

превращается в менее прочный бидентатный тип (б) :



Авторы работы [5], изучившие взаимодействия ионов меди с ФК, пришли к выводу, что при малых концентрациях Cu^{2+} образуются комплексные соединения меди с ФК состава 1 : 2, а при последовательно возрастающих концентрациях ионов меди образуются многоцентровые комплексы предельного состава $[Cu_4 (ФК)_2]$.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В зависимости от метода исследования равновесий в системе медь–ФК, а также способа выделения этих природных лигандов из вод и почв, приводятся различные значения констант устойчивости комплексных фульватов меди (табл. 1). Это связано с отсутствием необходимых данных по средневесовой молекулярной массе ФК и константам их диссоциации, кроме того, как правило, нет доказательств беззольности используемых фракций ФК. По-видимому, правильная интерпретация экспериментальных данных при изучении комплексообразования с полидисперсными лигандами возможна только на основе учета явления ассоциации лиганда в

Таблица 1
Устойчивость комплексных соединений меди с фульвокислотами

Состав комплекса	pH	Методы определения констант устойчивости	$\lg\beta$	Литература
1 : 1	3,0	Ионометрия	3,3	[2]
1 : 1	3,3	Ионный обмен	3,76	[6]
1 : 1	4,0	Ионометрия	3,72	[7]
1 : 1	5,0	Ионный обмен	4,0	[1]
1 : 1	5,0	Ионометрия	4,35	[7]
1 : 1	6,0	"	4,1–5,9	[8]
1 : 1	7,0	ЭПР	12,6	[9]
1 : 1	8,0	Гель-хроматография	9,3	[10]
1 : 1	8,0	"	6,27–7,55	[11]
1 : 2	3,5	Ионный обмен	5,78	[12]
1 : 2	4,0	Ионометрия	5,60	[4]
1 : 2	4,7	"	6,0	[4]
1 : 2	5,0	"	6,0	[4]
1 : 2	5,0	Ионный обмен	8,69	[12]
1 : 2	6,0	Ионометрия	6,30	[4]
1 : 2	6,0	"	7,3–10,0	[8]

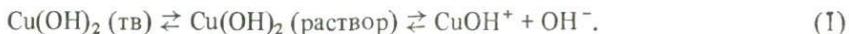
системе и взаимодействия иона металла как с ассоциатом в целом, так и с его составляющими фрагментами.

Ввиду склонности ФК в водных растворах к ассоциации вплоть до высыпывания, нельзя получить растворы лиганда с концентрацией выше чем $n \cdot 10^{-3}$ М. Это накладывает определенные ограничения на выбор физико-химических методов для исследования комплексообразования ФК с ионами металлов. Если к тому же добавить, что оптический спектр ФК не содержит характеристических максимумов, а на ионообменных смолах происходит их необратимая сорбция, то станет очевидным, что применение таких методов исследования, какими являются ионный обмен и спектрофотометрия, в данном случае существенно затруднено. Экспериментальную работу затрудняет и необходимость использования весьма разбавленных растворов меди ($\leq 10^{-5}$ М), что отвечает области существования мономерных форм соединений меди в растворе и в какой-то мере соответствует ее реальным концентрациям в природных водах.

Требуемым условиям эксперимента наиболее полно отвечает метод растворимости, позволяющий получить данные о составе и устойчивости комплексных соединений. Ценную информацию о комплексах меди с ФК можно получить также с помощью медь-селективного электрода.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ С ФУЛЬВОКИСЛОТАМИ МЕТОДОМ РАСТВОРИМОСТИ (pH 8)

Растворение гидроксида меди в отсутствие комплексообразующих веществ можно описать схемой



Принимая во внимание соотношение сосуществующих форм меди(II) в разбавленных водных растворах [13], можно утверждать, что в равновесном растворе над осадком гидроксида меди в отсутствие комплексообразующих веществ при pH 8 доминирует гидроксокомплекс $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Рассматривая ФК как бидентатный лиганд, можем записать реакцию образования комплексных фульватов меди следующим образом:



Выражение для константы устойчивости гидроксофульватных комплексов меди в общем виде можно записать так:

$$\overline{\beta} = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_2\Phi\text{K}_m]}{[\text{Cu}(\text{OH})_2][\Phi\text{K}^{2-}]^m} \quad (1)$$

Выразим концентрацию закомплексованной формы меди через ее общую концентрацию в равновесном растворе в присутствии комплексообразующих веществ ($C_{\text{Cu}_{\text{общ}}}$) и концентрацию меди в отсутствие ФК ($C_{\text{Cu}_{\text{исх}}}$):

$$[\text{Cu}(\text{OH})_2\Phi\text{K}_m]^{2m-} = C_{\text{Cu}_{\text{общ}}} - C_{\text{Cu}_{\text{исх}}} \quad (2)$$

Подставляем это выражение в уравнение (1) :

$$\bar{\beta} = \frac{C_{\text{Cu общ}} - C_{\text{Cu исх}}}{[\text{Cu(OH)}_2] [\text{ФК}^{2-}]^m}, \quad (3)$$

откуда

$$\bar{\beta} [\text{Cu(OH)}_2] = \frac{C_{\text{Cu общ}} - C_{\text{Cu исх}}}{[\text{ФК}^{2-}]^m}. \quad (4)$$

Левая часть уравнения (4) при фиксированном значении pH является постоянной

$$K' = \frac{C_{\text{Cu общ}} - C_{\text{Cu исх}}}{[\text{ФК}^{2-}]^m}. \quad (5)$$

Логарифмируя уравнение (5), получаем выражение, удобное для графического определения стехиометрического коэффициента m (число лигандов во внутренней координационной сфере комплекса) :

$$\lg K' = \lg(C_{\text{Cu общ}} - C_{\text{Cu исх}}) - m \lg [\text{ФК}]. \quad (6)$$

По уравнению (6) можно найти значение m как тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах $\lg(C_{\text{Cu общ}} - C_{\text{Cu исх}}) - \lg [\text{ФК}]$.

Для определения состава и устойчивости фульватных комплексов меди изучали растворимость гидроксида меди в растворах ФК в интервале концентраций от $3,13 \cdot 10^{-4}$ до $1,27 \cdot 10^{-3}$ М в расчете на мономер ($M_w = 280$). Для выделения из смеси растворенных органических веществ фракции ФК использовался метод адсорбционной хроматографии на активном угле БАУ [14].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В серию фторопластовых цилиндров вместимостью 15 мл вносили 0,1 мл суспензии свежеосажденного гидроксида меди(II) и нарастающее количество стандартного раствора ФК. Постоянную ионную силу $\mu = 0,1$ поддерживали добавлением 1 мл 1 М раствора нитрата калия. Растворы термостатировали при 25°C . Опыты проводили при pH 8. Суспензию ($V = 10$ мл) перемешивали в течение 60 ч и фильтровали через ультрафильтр Сынпор № 6. Содержание меди в фильтрате определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе фирмы "Перкин–Эльмер" модель 603.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные по зависимости растворимости Cu(OH)_2 от концентрации ФК представлены в табл. 2. В присутствии ФК растворимость гидроксида меди(II) увеличивается с увеличением концентрации ФК по крайней мере на 1,5 порядка за счет образования растворимых комплексных соединений. Отношение концентраций C_{Cu} : $C_{\text{ФК}}$ в равновесном растворе остается достаточно стабильным в широком диапазоне концентрации ФК: 1 ион меди связывает 7–8 мономерных форм ФК (см. табл. 2). Это значит, что исходный ассоциат ФК с молекулярной массой 6300, домини-

Таблица 2

Зависимость растворимости гидроксида меди (II) от концентрации фульвокислот при pH 8 ($t = 25^\circ\text{C}$; $\mu = 0,1$ (KNO_3); $V = 10 \text{ мл}$)

Концентрация в растворе, моль/л		Отношение концентраций $C_{\text{Cu}} : C_{\text{ФК}}$		
фульвокислот		меди	по мономеру	по ассоциату
по мономеру	по ассоциату			
0	0	$3,30 \cdot 10^{-6}$	—	—
$3,13 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-5}$	1 : 7,11	1 : 0,31
$4,70 \cdot 10^{-4}$	$2,09 \cdot 10^{-5}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$	1 : 6,95	1 : 0,31
$6,27 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-5}$	$8,02 \cdot 10^{-5}$	1 : 7,83	1 : 0,34
$7,84 \cdot 10^{-4}$	$3,48 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	1 : 7,53	1 : 0,33
$9,41 \cdot 10^{-4}$	$4,18 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	1 : 7,84	1 : 0,35
$1,10 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	1 : 9,16	1 : 0,39
$1,27 \cdot 10^{-3}$	$5,66 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	1 : 8,46	1 : 0,37

Таблица 3

Экспериментальные данные для расчета состава и устойчивости комплексов меди (II) с фульвокислотами (в расчете на гептамер)

ФК	Концентрация, моль/л		$\lg C_{\text{ФК}}$	$\lg C_{\text{CuФК}}$	Константа устойчивости β_{11}
	$C_{\text{Cu общ}}$	$C_{\text{Cu ФК}}$			
0	$3,30 \cdot 10^{-6}$	0	—	—	—
$4,47 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-5}$	$4,07 \cdot 10^{-5}$	-4,3497	-4,3904	$3,49 \cdot 10^6$
$6,71 \cdot 10^{-5}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$	$6,43 \cdot 10^{-5}$	-4,1732	-4,1918	$7,74 \cdot 10^6$
$8,96 \cdot 10^{-5}$	$8,02 \cdot 10^{-5}$	$7,69 \cdot 10^{-5}$	-4,0477	-4,1140	$2,06 \cdot 10^6$
$1,12 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	-3,9508	-3,9956	$3,15 \cdot 10^6$
$1,34 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	-3,8729	-3,9318	$2,34 \cdot 10^6$
$1,57 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	-3,8041	-3,9208	$1,10 \cdot 10^6$
$1,81 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$	-3,7423	-3,8210	$1,72 \cdot 10^6$

нирующий в растворе при pH 8 и содержащий 22–23 мономерных единицы ФК, при взаимодействии с ионами Cu^{2+} "разрушается" по крайней мере до гептамера и в таком состоянии внедряется во внутреннюю координационную сферу ионов меди как единый лиганд. Именно такой подход используется ниже при расчетах состава и констант устойчивости фульватов меди по данным метода растворимости.

Экспериментальные данные по растворимости гидроксофульватных комплексов меди (II), использованные для расчета состава и устойчивости комплекса меди с ФК, приведены в табл. 3. В нашем эксперименте $m = 1,1$. Это значит, что в системе доминирует комплекс состава 1 : 1. Тогда уравнение (3) можно записать так:

$$\overline{\beta} = \frac{C_{\text{Cu общ}} - C_{\text{Cu исх}}}{[\text{Cu}(\text{OH})_2^0] [\text{ФК}^{2-}]} . \quad (7)$$

Выразим концентрацию $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ через растворимость и ступенчатые константы гидролиза меди:

$$[\text{Cu}(\text{OH})_2^0] = \frac{C_{\text{Cu исх}}}{1 + [\text{H}^+]/K_{2\Gamma} + [\text{H}^+]^2/K_{1\Gamma}K_{2\Gamma}}. \quad (8)$$

Подставляя это выражение в уравнение (7), получаем формулу для расчета условных констант устойчивости гидроксофульватных комплексов меди(II):

$$\bar{\beta}_{11} = \frac{\frac{C_{\text{Cu общ}} - C_{\text{Cu исх}}}{C_{\text{Cu исх}}}}{\frac{1 + [\text{H}^+]/K_{2\Gamma} + [\text{H}^+]^2/K_{1\Gamma}K_{2\Gamma}}{[\text{ФК}^{2-}]}} , \quad (9)$$

где $K_{1\Gamma} = 3,07 \cdot 10^{-7}$ и $K_{2\Gamma} = 0,83 \cdot 10^{-7}$ [13].

С помощью уравнения (9) для экспериментальных точек во всем исследуемом интервале были рассчитаны значения констант устойчивости гидроксофульватных комплексов меди (табл. 3): $\bar{\beta}_{11} = (3,08 \pm 2,01) \cdot 10^6$.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ С ФУЛЬВОКИСЛОТАМИ МЕТОДОМ ИОНОМЕТРИИ

Весьма информативным методом изучения процессов комплексообразования меди в гомогенных системах является метод прямой потенциометрии с использованием медь-селективного электрода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В серию фторопластовых цилиндров добавляли нарастающее количество ФК. Их концентрация в конечном объеме (10 мл) изменялась от $9,64 \cdot 10^{-5}$ до $1,15 \cdot 10^{-3}$ М в расчете на мономер, $C_{\text{Cu}} = 10 \text{ мкг/мл}$, $\mu = 0,1$ (KNO_3), $\text{pH } 6$. Концентрацию ионов Cu^{2+} в растворе определяли методом прямой потенциометрии по калибровочной кривой в диапазоне концентрации $1,5 \cdot 10^{-6}$ – $1,5 \cdot 10^{-4}$ М при температуре $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. В качестве индикаторного электрода использовали твердофазный мембранный медь-селективный электрод на основе селенидов меди и сульфида серебра. Электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод. ЭДС гальванической цепи измеряли с помощью прецизионного цифрового ионометра модели 801 А фирмы "Orion Research" (США). В исследованном диапазоне концентрации поведение медь-селективного электрода подчинялось уравнению Нернста со значением крутизны электродной функции $29 \pm 0,5$ мВ. При исследовании зависимости ЭДС системы Cu^{2+} -ФК от времени при данной концентрации ФК было установлено, что комплексообразование ионов меди с фульвокислотами в гомогенных условиях протекает мгновенно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С увеличением концентрации ФК активность ионов меди значительно уменьшается (табл. 4), что объясняется образованием фульватных комплексов меди. С помощью метода кривой насыщения было установлено,

Таблица 4

Зависимость активности меди (II) от концентрации фульвокислот в растворе при pH 6 ($t = 25^\circ\text{C}$; $\mu = 0,1$ (KNO_3); $V = 10 \text{ мл}$)

Концентрация ФК по мономеру	Активность ионов меди по ассоциату	Концентра- ция фульва- та меди моль/л	Отношение $C_{\text{Cu}} : C_{\text{ФК}}$	
			по мономеру	по ассоциату
0	0	$1,68 \cdot 10^{-4}$	0	-
$9,64 \cdot 10^{-5}$	$0,75 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-5}$	1 : 0,57
$1,93 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$3,93 \cdot 10^{-5}$	1 : 1,15
$2,89 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$	$9,75 \cdot 10^{-5}$	$7,08 \cdot 10^{-5}$	1 : 1,72
$3,85 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$7,08 \cdot 10^{-5}$	$9,75 \cdot 10^{-5}$	1 : 2,29
$4,82 \cdot 10^{-4}$	$3,75 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	1 : 3,44
$5,78 \cdot 10^{-4}$	$4,50 \cdot 10^{-5}$	$1,73 \cdot 10^{-5}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$	1 : 3,44
$7,71 \cdot 10^{-4}$	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$	1 : 4,58
$9,64 \cdot 10^{-4}$	$7,50 \cdot 10^{-5}$	$0,56 \cdot 10^{-5}$	$1,62 \cdot 10^{-4}$	1 : 5,74
$1,15 \cdot 10^{-3}$	$9,00 \cdot 10^{-5}$	$2,30 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^{-4}$	1 : 6,84

что полное связывание меди в фульватный комплекс практически происходит при молярном отношении $C_{\text{Cu}} : C_{\text{ФК}} = 1 : 4$. Это означает, что каждый ион Cu^{2+} взаимодействует либо с 3–4 мономерами ФК, либо с одним тримером как единым лигандом.

При взаимодействии с ионами металлов ФК ведут себя как бидентатные лиганда, поэтому взаимодействие ионов меди с тремя или четырьмя мономерами ФК, учитывая координационное число ионов Cu^{2+} и стерические факторы, следует считать практически невозможным. В условиях эксперимента наиболее вероятным, по нашему мнению, является взаимодействие ионов Cu^{2+} с тримерами или тетрамерами при образовании комплекса состава 1:1 или с двумя димерами, если образуется комплекс состава 1 : 2. Возможно и взаимодействие меди с более высокоассоциированными формами ФК при избытке лиганда. Число лигандов во внутренней координационной сфере комплекса можно найти как тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах $\lg(C_{\text{Cu}} \text{ФК} / [\text{Cu}^{2+}]) - \lg C_{\text{ФК}}$.

В нашем эксперименте тангенс угла наклона в расчете на мономер равен 1,77. Это указывает на тенденцию образования в системе комплекса состава 1 : 2, но не исключает и возможность образования комплекса состава 1 : 1. Принимая во внимание данные кривой насыщения, можно предположить, что в изучаемой системе преимущественно образуются комплексы состава 1 : 2 с участием димеров ФК. Следовательно, общую концентрацию меди в растворе можно определить как произведение

$$C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] (1 + \beta_{1,2} [\text{ФК}_2]^2).$$

Равновесную концентрацию ионов меди определяем непосредственно с помощью ионометрических измерений, что дает возможность вычислить функцию закомплексованности $\Phi = C_{\text{Cu}} / [\text{Cu}^{2+}]$. С использованием функций Φ и $\varphi_2 = (\Phi - 1) / [\text{ФК}]^2$ методом Ледена [15] была вычислена константа устойчивости фульватного комплекса меди состава 1 : 2. Эксперимен-

Таблица 5

Обработка данных ионометрических измерений методом Ледена [15]
(расчет по димеру)

Φ	$C_{\text{Cu}(\text{ФК})_2}$	$C_{\text{ФК}}$	$[\text{ФК}]^2$	φ_2
	моль/л			
1	0	0	0	-
1,13	$1,88 \cdot 10^{-5}$	$4,82 \cdot 10^{-5}$	$8,64 \cdot 10^{-10}$	$1,50 \cdot 10^8$
1,30	$3,93 \cdot 10^{-5}$	$9,65 \cdot 10^{-5}$	$3,24 \cdot 10^{-9}$	$0,91 \cdot 10^8$
1,72	$7,08 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$5,36 \cdot 10^{-9}$	$1,34 \cdot 10^8$
2,37	$9,75 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	$8,93 \cdot 10^{-9}$	$1,53 \cdot 10^8$
3,05	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$2,41 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-8}$	$1,25 \cdot 10^8$
15,13	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$3,85 \cdot 10^{-4}$	$5,19 \cdot 10^{-8}$	$2,72 \cdot 10^8$
30,00	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$4,82 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-7}$	$2,84 \cdot 10^8$
73,04	$1,66 \cdot 10^{-4}$	$5,75 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$4,31 \cdot 10^8$

тальные данные и результаты расчета представлены в табл. 5. Значения концентрационной константы устойчивости фульватных комплексов меди состава 1 : 2 получены методом графической экстраполяции функции $\varphi_2 = f(C_{\text{ФК}})$. Уравнения прямой рассчитывали с применением метода наименьших квадратов, $\beta_{12} = 8,45 \cdot 10^7$.

Таким образом, в системе медь(II)–ФК в зависимости от pH, состояния меди и отношения $C_{\text{Cu}} : C_{\text{ФК}}$ в растворе может образоваться серия фульватных и гидроксофульватных комплексов анионного типа, различающихся составом и устойчивостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schnitzer M., Hansen E. // Soil Sci. 1970. Vol. 109. P. 333–340.
2. Cheam V. // Canad. J. Soil Sci. 1973. Vol. 53. P. 377–382.
3. Manning P.G., Ramamoorthy S. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1973. Vol. 35, N 5. P. 1577–1581.
4. Bresnahan W.T., Grant C.L., Weber J.H. // Anal. Chem. 1978. Vol. 50, N 12. P. 1675–1679.
5. Токарев Г.И., Колосов И.В., Гончарова Т.О. // Гидрохим. материалы. 1983. Т. 85. С. 88–101.
6. Gamble D.S., Schnitzer M., Hoffman J. // Canad. J. Chem. 1970. Vol. 48. P. 3197–3204.
7. Cheam V., Gamble D.S. // Canad. J. Soil Sci. 1974. Vol. 54. P. 413–417.
8. Buffle J. et al. // Anal. chim. acta. 1980. Vol. 116. P. 255–274.
9. Залетов В.Г., Семенов А.Д. // Материалы XXIII гидрохим. совещ. Новочеркасск, 1969. С. 8.
10. Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley J.P. // Estuar. and Coast. Mar. Sci. 1978. N 6. P. 387–408.
11. Shizuko H. // Talanta. 1981. Vol. 28. P. 809–815.
12. Schnitzer M., Skinner S.J.M. // Soil Sci. 1966. Vol. 102, N 6. P. 361–365.
13. Махарадзе Г.А., Варшал Г.М., Супаташвили Г.Д. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1983. Т. 9, № 4. С. 316–318.
14. Варшал Г.М. и др. // Гидрохим. материалы. 1973. Т. 59. С. 144–153.
15. Харти Ф., Бёргес К., Олкок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.

СОСУЩЕСТВУЮЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Г.А. Махарадзе, Г.Д. Супаташвили

Успешное решение проблем охраны вод от загрязнения и очистки водоемов предполагает знание механизмов взаимодействия компонентов в водах и неразрывно связано с изучением форм существования и закономерностей распределения металлов в водных объектах. В этом аспекте особое внимание уделяется жестко нормируемым в природных водах тяжелым металлам: ртути, кадмию, меди, свинцу и др. Нами в качестве объекта исследования выбрана медь — типичный загрязнитель поверхностных вод, поступающий в водоемы со сточными водами промышленных предприятий самого широкого профиля и в результате применения соединений меди в сельском хозяйстве.

Благодаря ярко выраженной тенденции к комплексообразованию медь, наряду с гидратированной формой, в природных водах мигрирует в виде комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами. Выводы о неорганических формах миграции меди практически всегда основаны на результатах расчетных методов. С помощью расчетных методов установлено большое разнообразие неорганических форм миграции меди в природных водах.

По данным Д.Т. Лонга и Е.Е. Ангино [1], в пресных водах при pH ниже 7,5 доминирующим является гидратированный ион меди, а при pH выше 7,5 доминирует нейтральный гидроксокомплекс меди. Возможность миграции меди в виде $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в пресных и морских водах предполагают и другие авторы [2–4]. В пресных водах учитывается и возможность образования гидрокарбонатного комплекса меди [1], но более чем странным кажется интервал pH от 3,5 до 6,5, при котором, по мнению авторов работы [1], происходит комплексообразование. В хлоридно-гидрокарбонатно-натриевых водах основной формой миграции меди считается хлоридный комплекс CuCl_4^{2-} [5]. Хлоридные комплексы меди, главным образом CuCl^+ , по мнению авторов работ [6, 7], доминируют и в морских водах.

В сильнокислых сульфатных водах основными формами миграции меди являются сульфатные комплексы [8]. Не исключается существование этих форм и в морских водах [7].

Ввиду трудности учета множества взаимосвязанных факторов, а также из-за некоторых допущений, результаты расчета носят ориентировочный характер, а в некоторых случаях они не согласуются с экспериментальными данными. Так, например, предположение о возможности образования комплекса CuCl_4^{2-} в водах хлоридно-гидрокарбонатно-натриевых типов [5] не подтверждается экспериментом [9]. Было установлено, что комплексы, содержащие более одного хлорид-иона во внутренней сфере, образуются только при концентрации $[\text{Cl}^-] \geq 3\text{--}4 \text{ M}$ [9].

Важнейшим недостатком рассмотренных выше работ является игнорирование роли органических веществ в процессе миграции меди в природных водах. Экспериментальные методы разделения существующих форм

Формы миграции меди в поверхностных водах Грузии

Место отбора проб	Количество проб	рН	Концентрация			Относительное содержание комплексных соединений меди с различной молекулярной массой		
			Σ и	ФК	меди	более 1000	от 1000 до 180	менее 180
			мг/л	мкг/л				
p. Кута								
с. Вардзия	7	7,73	197	1,78	9,5	58,00	3,20	38,80
с. Минадзе	7	7,78	196	1,99	9,3	58,37	4,95	36,68
с. Дзэгви	8	8,17	280	0,78	6,2	26,72	11,58	61,70
г. Тбилиси	7	8,06	292	0,69	6,7	23,14	10,28	66,58
с. Шихли	4	8,02	431	0,47	13,0	11,00	11,25	77,75
p. Паравани (устье)	7	7,66	160	1,50	7,2	56,85	5,86	37,29
p. Арагви (с. Жинвали)	8	8,23	264	0,23	6,0	8,12	3,27	88,51
p. Храми (устье)	4	7,74	452	0,46	9,8	9,00	7,00	84,00
Оз. Лиси	4	7,93	2275	0,59	8,2	4,57	13,25	82,18
оз. Базалети	4	8,20	459	0,37	11,6	3,00	7,50	89,50
оз. Тмогви	3	8,38	468	0,25	6,8	6,33	0,00	93,67
оз. Паравани	8	7,56	85	1,28	6,1	59,12	6,82	34,06
оз. Сагамо	8	7,59	85	1,34	6,5	59,75	10,00	30,25

соединений меди – диализ, экстракция, УФ-облучение, гель-хроматография и ультрафильтрация [10–20] – в сочетании с высокочувствительными методами определения концентрации меди не подтвердили данных теоретических моделей, созданных без учета взаимодействия ионов меди с растворенными органическими веществами природных вод.

По данным работ [12, 13], в речных водах связанная медь представлена в основном в виде комплексных соединений с органическими веществами вод (Cu_{орг}). В водах океана содержание Cu_{орг} может достигать 50% от суммарного содержания растворенной меди [10], а в поверхностном микрослое – 80% [21].

Содержание Cu_{орг} в природных водах зависит от качественного и количественного состава растворенных органических веществ. В морских водах с основными и нейтральными фракциями органических веществ связано 75–84% меди [22]. По данным работы [23], при содержании аминокислот 10⁻⁵ М практически вся медь в природных водах должна присутствовать в виде аминокислотных комплексов.

Для определения меди, связанной с растворенными органическими веществами, часто применяется экстракция хлороформом [11, 14, 15]. При этом считается, что извлекаются исключительно органические комплексы меди. Применение метода экстракции хлороформом для доказательства присутствия в природных водах органических комплексов меди ограничено некоторыми условиями. Во-первых, заряженные комплексы меди, в том числе комплексы с гумусовыми кислотами, не экстрагируются хлороформом, и, следовательно, полученные с помощью этого метода результаты определения меди, связанной с органическими веществами, будут занижены. С другой стороны, в измерение будет вовлечена часть меди, адсорбированная на коллоидах, так как в экстракционных системах коллоидные частицы склонны накапливаться на поверхности раздела фаз.

Для получения надежной информации о соединениях меди, существующих в поверхностных пресных водах, нами был использован метод фильтрации через сефадексы. Этот метод впервые успешно был применен для определения форм миграции кальция и редкоземельных элементов в речных водах [24].

Учитывая возможное молекулярно-массовое распределение существующих соединений меди в поверхностных водах, для фракционирования растворенных в воде веществ был выбран сефадекс G-25 с интервалом фракционирования молекулярных масс от 100 до 5000 [25]. Параметры колонки сефадекса G-25: навеска сухого геля 17 г, высота набухшего слоя геля 42 см, внутренний диаметр колонки 1,6 см.

Для фракционирования существующих форм соединений меди отбирали аликовотную часть концентратов природных вод объемом 4 мл и помещали ее на колонку сефадекса. Колонку промывали бидистиллированной водой и отбирали порции элюата объемом 5 мл. Содержание меди определяли во фракциях, соответствующих выходу веществ с молекулярной массой выше 1000, между 1000 и 180 и менее 180. Поскольку в поверхностных водах среднее содержание меди находится на уровне 10 мкг/л, а при фракционировании на сефадексах происходит дополнительное (в 6–10 раз) разбавление проб, для накопления во фракциях количеств меди, обеспечивающих высокую достоверность ее экстракционно-фотометрического определения, процесс фракционирования повторяли 20–30 раз. Для определения меди во фракциях растворы подкисляли 10 мл 6 М раствора хлористоводородной кислоты, кипятили в течение 10 мин, а затем медь экстрагировали раствором диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе [26].

Данные о молекулярно-массовом распределении существующих соединений меди в водоемах Грузии представлены в таблице. Основной вклад в общий баланс соединений меди в фазе раствора вносят комплексные соединения с молекулярной массой выше 1000 и низкомолекулярные соединения с молекулярной массой менее 180. Содержание меди (в % от $Cu_{\text{раств}}$) в высокомолекулярной фракции варьирует от 0 до 80%, а в низкомолекулярной фракции – от 11 до 100%. Учитывая данные об устойчивости комплексов меди в водных растворах, а также значения средневесовых молекулярных масс комплексов и pH вод, можно предположить, что высокомолекулярная фракция представлена комплексными соединениями меди с фульвокислотами (ФК). Это подтверждается наличием меди во фракциях с объемом выхода, характерным для ФК при их разделении на сефадексе G-25. Другим доказательством образования в природных водах высокомолекулярных анионных комплексов меди с ФК является практическая количественная сорбция соединений, содержащихся в этой фракции, на анионите ДЕАЕ.

Вторая доминирующая фракция с объемом выхода, характерным для веществ с молекулярной массой менее 180, по-видимому, представлена неорганическими соединениями меди: Cu^{2+} , $CuOH^+$, $Cu(OH)_2$, $CuSO_4$ и $CuHCO_3^+$. Наиболее вероятные формы комплексных соединений в этой фракции можно оценить с помощью расчетов, выполненных на основе данных о константах устойчивости неорганических комплексов меди и концентрации неорганических лигандов в природных водах.

Из природных комплексных соединений меди с неорганическими лигандами наиболее устойчивы гидроксокомплексы. Для решения вопроса, могут ли другие неорганические лиганды, содержащиеся в поверхностных водах, конкурировать с гидроксил-ионами, необходимо выяснить возможность выполнения следующего равенства [27]:

$$[\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^n \beta_{\text{Cu}(\text{OH})_n} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{L}] \beta_{\text{CuL}}.$$

Рассмотрим условие выполнения этого уравнения на примере образования комплексов ионов меди с сульфат- и гидрокарбонат-ионами.

Константы устойчивости сульфатных и гидрокарбонатных комплексов меди соответственно равны $\beta_1 = 1,99 \cdot 10^2$ и $\beta_1 = 5,01 \cdot 10^2$ [28]. Тогда чтобы конкурировать с гидроксил-ионом ($\beta_1 = 3,07 \cdot 10^7$, $\beta_2 = 2,54 \cdot 10^4$ [29]) за место во внутренней координационной сфере меди, концентрация сульфат- и гидрокарбонат-ионов в водах должна быть равной при pH 7:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{[\text{OH}^-] \beta_{\text{CuOH}^+}}{\beta_{\text{CuSO}_4}} = 1,54 \cdot 10^{-2},$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{OH}^-] \beta_{\text{CuOH}^+}}{\beta_{\text{CuHCO}_3^+}} = 6 \cdot 10^{-3};$$

при pH 8:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{[\text{OH}^-]^2 \beta_{\text{Cu}(\text{OH})_2}}{\beta_{\text{CuSO}_4}} = 1,27,$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{OH}^-]^2 \beta_{\text{Cu}(\text{OH})_2}}{\beta_{\text{CuHCO}_3^+}} = 0,5.$$

Таким образом, для образования гидрокарбонатного и сульфатного комплекса меди в пресных водах должны выполняться следующие условия:

$$\text{при pH 7 } [\text{HCO}_3^-] \geq 6 \cdot 10^{-3}, \quad [\text{SO}_4^{2-}] \geq 1,54 \cdot 10^{-2};$$

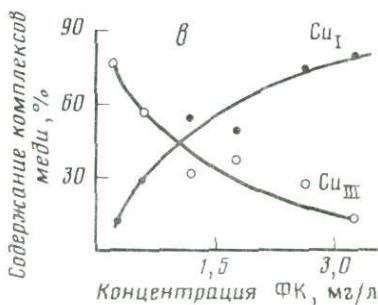
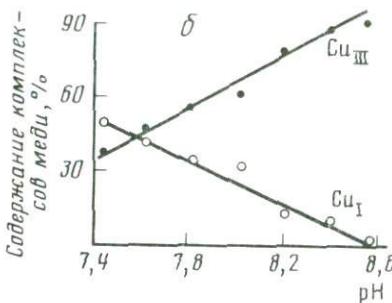
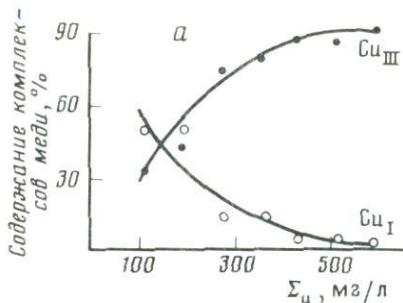
$$\text{при pH 8 } [\text{HCO}_3^-] \geq 0,5, \quad [\text{SO}_4^{2-}] \geq 1,27.$$

Однако концентрация гидрокарбонат- и сульфат-ионов в поверхностных пресных водах на несколько порядков ниже приведенных предельных значений, что свидетельствует о малой вероятности присутствия меди в виде гидрокарбонатных и сульфатных комплексов. Следовательно, можно утверждать, что медь, содержащаяся в третьей фракции, представлена главным образом гидроксокомплексами.

В целях выявления зависимости форм миграции меди от химического состава вод полученные нами результаты (см. табл.) были сгруппированы в определенных интервалах предполагаемых факторов (pH, сумма ионов Σ_{H} , концентрация ФК) с помощью формулы Синджика [30]:

$$K = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{1 + 3,2 \lg N},$$

где K – интервал группировки, N – число проб.



Зависимость относительного содержания комплексных соединений меди с молекулярной массой менее 180 (Cu_{III}) и выше 1000 (Cu_I) от химического состава (а), величины pH (б) и концентрации ФК (в) в поверхностных водах

Установлено, что с увеличением суммы ионов вод уменьшается содержание меди в высокомолекулярной фракции (Cu_I), а доля низкомолекулярной фракции в миграции меди (Cu_{III}) увеличивается (рис. а). Коэффициенты корреляции соответственно равны: -0,89 и +0,97. Основная причина обратной связи между Σ_i и содержанием Cu_I заключается в том, что с увеличением Σ_i в поверхностных водах Грузии уменьшается содержание ФК – основного высокомолекулярного лиганда [31].

Статистическим анализом полученных данных установлена прямая линейная связь между pH и Cu_{III} и обратная линейная – между pH и Cu_I (рис. б). Последняя находится в хорошем согласии с данными по распределению ФК в водах (нами ранее было установлено, что существует обратная связь между содержанием ФК в речных водах и величиной pH вод [31]). Следовательно, с повышением концентрации ФК содержание Cu_I должно увеличиваться, что и наблюдается в действительности (рис. в).

Таким образом, соотношение существующих форм меди в фазе раствора определяется множеством факторов, из которых главными являются процессы гидролиза и образования комплексов меди(II) с фульвокислотами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Long D.T., Angino E.E. // Geochim. et cosmochim. acta. 1977. Vol. 42, N 9. P. 1183–1191.
2. Mann A.W., Deutscher R.L. // Chem. Geol. 1977. N 19. P. 661–665.
3. Zirino A., Yamamoto S. // Limnol. and Oceanogr. 1972. Vol. 17, N 5. P. 661–671.
4. Дементьев В.С., Покатович Л.П., Вампилов В.Г. // Изв. АН КазССР. Сер. геол. 1975. № 1. С. 51–56.
5. Крайнов С.Р., Волков Г.А., Королькова М.К. // Геохимия. 1966. № 2. С. 180–196.

6. Schmids R.L. // Crit. Rev. Environ. Control. 1978. Vol. 8, N 2. P. 101–152.
7. Golberg E.D., Arrhenius G.O.S. // Geochim. et cosmochim. acta. 1958. Vol. 13, N 1. P. 153–212.
8. Голева Г.А. Гидрохимия рудных элементов. М.: Недра, 1977. 214 с.
9. Конева Т.Н. О внутри- и внешнесферных ацидокомплексах некоторых переходных металлов: Автoref. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1975. 20 с.
10. Williams P.M. // Limnol. and Oceanogr. 1969. Vol. 14, N 1. P. 156–158.
11. Голева Г.А., Быкова Е.Л., Воробьева И.Н. // Геохимия. 1968. № 5. С. 586–594.
12. Ramamoorthy S., Kushner D. // Nature. 1975. Vol. 256, N 5516. P. 399–401.
13. Mantoura R.F., Dixon A., Riley J.P. // Thalassia jugosl. 1978. Vol. 14. P. 127–145.
14. Slowey J.F., Jeffrey L.M., Hood D.W. // Nature. 1967. Vol. 214, N 5086. P. 377–379.
15. Беляев Л.И., Овсяный Е.И. // Морские гидрофизические исследования АН УССР. 1971. № 4. С. 162–170.
16. Batley G.E., Gardner D. // Estuar. and Coast. Mar. Sci. 1978. Vol. 7, N 1. P. 59–70.
17. Rosen W., Williams P. // Geochem. J. 1978. Vol. 12. P. 21–27.
18. Florence T.M., Batley G.E. // Talanta. 1977. Vol. 24. P. 151–158.
19. Negishi M., Matsunage K. // Water Res. 1983. Vol. 17, N 1. P. 91–95.
20. Махарадзе Г.А., Супаташвили Г.Д. // Сообщ. АН ГССР. 1973. Т. 72, № 3. С. 573–576.
21. Barker D.R., Zeilin H. // J. Geophys. Res. 1972. Vol. 77. P. 5076–5086.
22. Sugimura Y., Suzuki Y., Miyake Y. // J. Oceanogr. Soc. Jap. 1978. Vol. 34. P. 93–96.
23. Семенов А.Д. и др. // Гидрохим. материалы. 1968. Т. 48. С. 64–71.
24. Варшал Г.М., Сенявин М.М., Яццева Р.Д. // Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972. С. 534–538.
25. Детерман Г. Гель-хроматография. М.: Мир, 1970. 252 с.
26. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1973. 375 с.
27. Безбородов А.А., Митропольский А.Ю. Геохимическая эволюция микроэлементов в Черном море: Препринт. Киев: Инт. гидрофизики АН УССР, 1978. 59 с.
28. Sillen C., Martel A. Stability constants on metal-ion complexes. L., 1964. 754 p.
29. Махарадзе Г.А., Варшал Г.М., Супаташвили Г.Д. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1983. Т. 9, № 4. С. 316–318.
30. Беус А.А., Грабовская А.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1976. 247 с.
31. Варшал Г.М. и др. // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 168–175.

УДК 543.3:546.59.547.992.2:950.461

О СОДЕРЖАНИИ И ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Т.К. Велюханова, Г.М. Варшал, Н.Н. Баранова, В.П. Колотов

ВВЕДЕНИЕ

Присутствие золота в природных водах было достоверно установлено уже в конце прошлого века. В 1920-х годах Ф.К. Габером на основе обобщения результатов более чем 5000 определений золота в поверхностных водах были получены следующие данные по содержанию золота: от 10 до 5 нг/л в океанических и 3 нг/л в речных водах [1, 2], что весьма близко к современным оценкам. Первые данные о содержании золота в водах рек СССР были получены Г.К. Кропачевым: от 6 до 100 нг/л в водах рек При-

байкалья и Дальнего Востока [1, 3]. Благодаря развитию современных высокочувствительных и экспрессных методов определения золота в воде (сорбционно-атомно-эмиссионного, сорбционно-атомно-абсорбционного, сорбционно-нейтронно-активационного, микропробирного нейтронно-активационного, экстракционно-атомно-абсорбционного, кинетического [4–9]) к настоящему времени получена обширная информация о содержании золота в природных водах различного типа многих регионов.

Для поверхностных пресных вод приводится диапазон концентраций 0,1–7,3 нг/л [10]; от 0,5 до 17,4 нг/л – для вод озер и рек Забайкалья [6]; в качестве среднего содержания золота в водах рек Мира принято значение 2 нг/л [11–13]. Для океанических вод приводится широкий диапазон концентраций: от 4 нг/л до 3,4 мкг/л [14], а также от 80 нг/л до 20 мкг/л [15]. Мы полагаем, что такой широкий диапазон колебаний концентраций золота связан не столько с природными вариациями, сколько с отсутствием унификаций методов разделения растворенных и взвешенных фаз, а также правильностью применяемых аналитических методов. В последних обзорах в качестве среднего содержания золота в океанической воде принято значение 4 нг/л [11–13].

Особенно велик диапазон вариаций концентраций золота в подземных водах. Максимальная концентрация золота отмечена в подземных водах, дренирующих породы зон окисления золоторудных месторождений: А.В.Разин и И.С. Рожков приводят значения до 7 мкг/л [16]; в работе [17] указан диапазон концентраций от 0,13 до 5 мкг/л; по данным С.П. Албула в подземных водах, омывающих породы кварцево-золоторудного месторождения Балей, содержание золота колеблется от 0,2 до 80 мкг/л [18]; в сводке, приведенной в работе [15], указаны значения от 6 нг/л до 80 мкг/л, а для подземных вод золотоносных горизонтов Кокчетавского срединного массива – от 0,3 до 9 мкг/л [5]. На высокой контрастности в содержании золота в фоновых водах и в водах, приуроченных к золоторудным месторождениям (различие в концентрации на 4 порядка), основаны гидрохимические методы поиска месторождений золота [1, 3, 6, 18, 19].

Факт высокой подвижности золота в зоне гипергенеза общеизвестен. Перенос золота преимущественно в фазе раствора природных вод доказан в натурных экспериментах [17, 20]. Существующие данные о формах нахождения золота в растворе исключительно противоречивы: это относится как к степени окисления золота, так и к соотношению сосуществующих комплексных форм. Выводы большинства авторов основаны на теоретических расчетах равновесия в водах с использованием констант устойчивости и стандартных потенциалов комплексных соединений золота, а также на данных о валовом химическом составе вод, значениях величин pH и Eh [6, 21–24]. Эти расчеты приводят к выводу о доминировании элементного золота в коллоидной форме и различных комплексов золота (I) в природных водах всех типов [6, 21–24]. Среди этих комплексов рассматриваются хлоридные, бромидные, тиосульфатные, сульфидные, гидросульфидные, сульфатные, гидроксокомплексы и гидроксохлоридные комплексы. Так, теоретический расчет для морских вод показывает доминирование комплекса AuCl_2^- [23].

На основе расчетов делается вывод о существовании в поверхностных

пресных водах форм $\text{Au}(\text{OH})_2^-$, AuCl_2^- и $\text{Au}(\text{SO}_4)_2^{3-}$ с доминированием $\text{Au}(\text{OH})_2^-$ [6], а также $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ и элементного золота в коллоидной форме с резким доминированием последнего [21]. Однако, судя по диаграмме состояния золота в координатах Eh–pH [25], область преобладания золота (I) не соответствует значениям Eh поверхностных вод [26].

Из комплексов золота(III) рассматриваются только хлоридные и бромидные комплексы [21]. Экспериментальные данные о состоянии золота в природных водах единичны [6, 20]. Методом ионного обмена на синтетических смолах доказано доминирование анионных форм; предположительный состав этих форм – гидроксо- и гидроксохлоридные комплексы золота (I) и золота(III) [20].

Следует отметить, что концентрационные условия, принятые авторами работ [6, 21–24] при расчете равновесий форм золота, не полностью соответствуют реальным условиям поверхностных вод и прежде всего потому, что в них не учитывается присутствие в водах растворенных органических веществ, способных к комплексообразованию с ионами золота, хотя увеличение миграционной способности золота в присутствии органических веществ отмечается как этими авторами, так и многими другими [27–32]. Рассматриваются две причины данного явления: стабилизация растворенным органическим веществом золя элементного золота [30], а также комплексообразование золота(III) с органическими веществами гумусовой природы, содержащимися в водах и почвах [28–32]. В почвенных вытяжках, в частности, до 40% золота связано с фульвокислотами [22]. Качественная оценка устойчивости комплексов золота(III) с гумусовыми кислотами дана в работах В.В. Щербины [33] и В. Бейкера [32]: по прочности эти комплексы близки к хлоридным комплексам золота(III).

В реальных концентрационных условиях поверхностных вод главными процессами, определяющими состояние золота, являются процессы комплексообразования с растворенными органическими веществами и хлорид-ионами, а также процессы гидролиза; такие лиганды, как тиосульфат-, сульфит-, гидросульфид- и сульфид-ионы в поверхностных водах отсутствуют. Это обстоятельство, а также высокий окислительный потенциал поверхностных вод дают основание считать, что в поверхностных водах доминируют соединения золота со степенью окисления +3.

Для построения адекватной теоретической модели для расчета существующих форм золота(III) в поверхностных водах необходимы данные о константах гидролиза и константах устойчивости фульвятных и хлоридных комплексов золота(III).

Нами при изучении зависимости растворимости водного оксида золота от pH в перхлоратной системе были получены данные о значении ступенчатой константы гидролиза золота(III) – $K_{3r} = 1,58 \cdot 10^{-3}$ [34, 35]. В модельных фульвятных системах с четко охарактеризованными свойствами фульвокислот (ФК), выделенных из природных вод, и водным оксидом золота(III) в качестве донной фазы, получены данные о составе и устойчивости фульвятных комплексов золота: условные константы устойчивости комплекса $\text{Au}(\text{OH})_2\text{ФК}^-$ равны $(2,7 \pm 1,0) \cdot 10^6$; $(5,6 \pm 2,1) \cdot 10^8$; $(8,9 \pm 4,2) \cdot 10^9$ соответственно при pH 3,5; 5,8; 7,5. Показано также, что эти комплексы высокомолекулярны и имеют анионную природу. Особенность необходимо отметить, что в системе отсутствуют восстановленные фор-

мы золота, что было доказано сравнением спектров поглощения фульватных комплексов золота (монотонные, без характеристических полос) со спектрами поглощения растворов коллоидного золота (максимум поглощения 530–570 нм) [36].

Целью настоящей работы было: 1) установление соотношения существующих форм золота в поверхностных пресных водах в широком диапазоне концентраций макрокомпонентов, pH и цветности путем теоретического расчета на основе данных о химическом составе вод, валовой концентрации золота в растворе и константах устойчивости комплексных соединений золота(III) с гидроксо-, фульват- и хлорид-ионами; 2) идентификация существующих форм золота в растворах на основе модельных экспериментов с использованием известных исходных форм путем изучения их поведения на сефадексах с последующим исследованием спектрофотометрических характеристик элюатов; 3) количественное определение форм золота в реальных пробах поверхностных вод; 4) совершенствование методов определения валового содержания золота в водах на основе применения селективных сорбентов и атомно-абсорбционной спектрофотометрии в варианте электротермической атомизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РЕАГЕНТЫ И МАТЕРИАЛЫ

1. Раствор HAuCl_4 в 0,5 М HCl или царской водке был приготовлен растворением препарата HAuCl_4 , титр раствора устанавливали атомно-абсорбционным методом, применяя в качестве стандартных растворы, приготовленные с использованием государственных стандартных образцов состава и золотой фольги или проволоки. Рабочие растворы с титром от 20 мкг/мл до 1 нг/мл готовили разбавлением исходного.

2. Растворы золя элементного золота готовили в соответствии с работой [37]: к раствору HAuCl_4 с концентрацией 125 мкг/мл добавляли 3 мл 0,18 N раствора K_2CO_3 и 0,5 мл раствора красного фосфора в эфире. После выстаивания в течение суток раствор фиолетового цвета кипятили 1–2 мин, барботировали через раствор воздух для удаления остатков эфира и добавляли 0,5%-ный раствор желатины для стабилизации коллоида. Размер частиц коллоидного золота 6 нм.

3. Растворы фульватных комплексов золота получали растворением водного оксида золота в растворах ФК с концентрацией последних от 300 до 3000 мкг/мл. Беззольные препараты ФК были выделены из высокочистых вод истока р. Москвы методом адсорбционной хроматографии на угле БАУ [38]. Осадок водного оксида золота был получен по методике, включающей осаждение гидроксида золота насыщенным раствором карбоната лития с последующей промывкой осадка 2%-ным раствором серной кислоты и водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы [34, 35]. В экспериментах использовали также пробы поверхностных и подземных вод некоторых золоторудных месторождений Армении, Забайкалья и истока р. Москвы.

4. Селективный сорбент ПОЛИОРГС-IV (ПВБ-МП-20Т) с размером зерен 200 меш.

5. Сефадексы G-15 и G-25 фирмы "Фармация" (Швеция).
6. Ультрафильтры Сынпор № 6 и № 7 со средним диаметром пор 400 и 300 нм соответственно.

АППАРАТУРА

Атомно-абсорбционные спектрофотометры фирмы "Перкин–Эльмер" модель 603 с графитовым атомизатором HG A-76 и модель 403; спектрофотометры Specord UV VIS и СФ-16; потенциометр pH-121; установка для ультрафильтрации; установка для фотохимического окисления органических веществ вод, включающая ртутно-кварцевую лампу ПРК-5; стеклянные колонки с сефадексами с внутренним диаметром 16 мм и высотой слоя сефадекса от 36 до 40 см.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны воды золоторудных месторождений Забайкалья, Армении, а также исток р. Москвы. Пробы были отобраны из озер, ручьев, болот, карьеров и штолен (шахтные воды). Пробы воды объемом 1–2 л фильтровали через мембранный ультрафильтр № 6 или № 7 с размером пор соответственно 400 и 300 нм. В фильтрате определяли концентрацию макрокомпонентов: катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} – атомно-абсорбционным методом в пламенном варианте; анионов Cl^- – потенциометрическим, SO_4^{2-} – нефелометрическим, HCO_3^- – титриметрическим методом, измеряли также pH, цветность по Pt–Со-шкале и перманганатную окисляемость [39].

Концентрацию золота в пробах природных вод и их фракциях после разделения на сефадексах определяли сорбционно-атомно-абсорбционным методом с непосредственным введением водной суспензии сорбента в электротермический атомизатор. Эта высокоэффективная методика была предложена ранее для определения платиновых металлов [40]. В настоящей работе изучали возможность количественного извлечения золота из природных вод с использованием тонкодисперсного сорбента ПВБ-МП-20Т с предварительным фотохимическим окислением органического вещества вод и без такового. Полноту извлечения золота контролировали нейтронно-активационным методом.

Методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения золота заключалась в следующем. 1–2 л отфильтрованной исследуемой воды подкисляли концентрированной HCl до pH 1 и упаривали досуха. Осадок в стакане обрабатывали раствором царской водки для исключения потерь золота на стенках сосуда при выпаривании. Затем остаток обрабатывали 3–4 раза концентрированной HCl для удаления азотной кислоты. Раствор хлоридов упаривали до влажных солей, прибавляли 50 мл 1 N HCl и 50 мг тонкозернистого селективного сорбента ПОЛИОРГС-IV. Раствор кипятили 1,5 ч под часовым стеклом, а затем отфильтровывали суспензию через фильтр "синяя лента" и сушили сорбент на фильтре досуха. Сорбент с фильтра осторожно переносили в пробирку, добавляли 1 мл бидистилированной воды и проводили определение золота непосредственно введен-

нием 20–50 мкл супензии в графитовую кювету печи HGA-76 спектрофотометра фирмы "Перкин–Эльмер" модель 603. Абсорбционный сигнал золота регистрировали при $\lambda = 242,8$ нм с помощью самописца с максимальной скоростью движения ленты 240 мм/мин. Для устранения влияния помех использовали дейтериевый корректор фона. В качестве инертного газа применяли очищенный азот или аргон.

В схеме анализа, предусматривающей разрушение органического вещества вод, было использовано два приема подготовки проб: фотохимическое окисление и "мокрое" сожжение. В случае фотохимического окисления пробу воды объемом 1 л подкисляли до pH 1 и упаривали до 100–150 мл, переводили в кварцевый стакан емкостью 200 мл, добавляли ~ 1 мл H_2O_2 и помещали в установку для фотохимического окисления, где пробы облучались УФ-светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-5 в среднем от 20 мин до 1 ч в зависимости от цветности вод. При применении "мокрого" сожжения пробы воды после ультрафильтрации выпаривали до влажных солей и разрушали органическое вещество кипячением со смесью HCl , HNO_3 и H_2O_2 . В обоих случаях на конечном этапе разрушения органического вещества остаток солей необходимо обработать несколько раз концентрированной HCl . Последующую сорбцию золота на сорбенте ПВБ-МП-20Т осуществляли из раствора 1 N HCl . Предел обнаружения золота примененным методом с введением супензии сорбента в графитовый атомизатор составляет 1–2 нг/л, линейный диапазон определяемых концентраций золота – от 2 до 100 (иногда более) нг/л.

При анализе природных вод динамический вариант сорбции существенно эффективнее, чем статический. Поэтому в настоящей работе при анализе ряда проб использовали метод, предложенный в [41], в котором при сорбции золота использован наполненный волокнистый сорбент ПОЛИОРГС-ХI-Н.1 л воды после ультрафильтрации и подкисления до pH 1 без предварительного разрушения и с предварительным разрушением органических веществ фотохимическим окислением пропускали через слой сорбента ПОЛИОРГС-ХI-Н массой 200 мг в колонках диаметром 0,8–1,6 см со скоростью 3 мл/мин. Затем сорбент промывали 20 мл 1 N HCl и сушили на воздухе или в сушильном шкафу при 50–70°. Сухой сорбент помещали в мерную пробирку емкостью 10–15 мл. Туда же добавляли 10 мл диметилформамида и вносили 20–50 мкл супензии сорбента в органическом растворителе в графитовую печь. Содержание золота определяли по калибровочному графику, построеному с использованием супензий сорбента, на который предварительно был нанесен стандартный раствор золота.

Пробы вод и элюатов после разделения на сефадексах объемом от 100 до 500 мл выпаривали в стаканах, а затем переносили в кварцевые боксы и упаривали под ИК-лампой досуха.

Полученные образцы облучали 20 ч вместе с эталонами золота (~ 37 нг) в ядерном реакторе потоком нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ (нейtron/ cm^2) $\cdot s^{-1}$. После облучения образцы выдерживали в течение 5–6 сут для распада мешающих короткоживущих радионуклидов (главным образом ^{24}Na), вымывали пробы из боксов одной порцией ацетона, а затем – несколькими порциями горячей царской водки. Проводили кислотную обработку

эталона золота и отбирали аликвотную ($\sim 0,1$) часть полученного раствора на измерение. Гамма-спектры образцов и эталонов измеряли* на полупроводниковом Ge(Li)-детекторе, соединенном с 4096-канальным анализатором импульсов "LP 4900" фирмы "Нокиа". Обработку спектров проводили на микроКомпьютере этого же анализатора по программе ASPRO.

В модельных экспериментах при изучении сорбционного поведения различных форм золота (коллоидного, фульватных комплексов и комплексов золота с неорганическими лигандами) для определения золота во фракциях после разделения на сефадексах использовали атомно-абсорбционную спектрофотометрию в пламенном варианте. Для оценки вклада комплексных соединений золота, а также в модельных экспериментах при исследовании сорбционного поведения различных форм золота использовали фильтрацию через сефадексы G-15 и G-25. Сефадексы предварительно были откалиброваны по стандартным веществам с определенной молекулярной массой. Перед нанесением на колонку сефадекса пробу воды объемом 1 л концентрировали вымораживанием до 20–40 мл. На колонку с сефадексом многократно наносили по 2 мл концентрата. Колонку промывали бидистиллированной водой, собирая фракции объемом по 5 мл. В каждой из фракций определяли концентрацию органического вещества при $\lambda = 420$ или 250 нм. Затем фракции, полученные при последовательном элюировании, объединяли в заранее выбранном диапазоне молекулярных масс. Объединенные элюаты выпаривали, обрабатывали царской водкой стенки сосудов, а затем концентрированной HCl для переведения в хлоридные комплексы, после чего определяли содержание золота сорбционно-атомно-абсорбционным методом с использованием сорбента ПВБ-МП-20Т и нейтронно-активационным методом.

В модельных экспериментах на колонки сефадексов наносили по 2 мл рабочего раствора HAuCl_4 с концентрацией Au 125 мкг/мл при pH 2,0 и 5,7; рабочего раствора коллоидного золота с концентрацией 2 мкг/мл при pH 2,4 и растворов фульватов золота с концентрацией 1,6–3,5 мкг/мл при pH 5,8 и 7,5. Все колонки промывали бидистиллированной водой, величину pH которой создавали равной pH исходного раствора золота. Концентрацию золота во фракциях объемом 5 мл определяли атомно-абсорбционным методом в пламенном варианте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблицах 1 и 2 приведены результаты химического анализа поверхностных и подземных вод районов золоторудных месторождений Забайкалья** и Армении. Все воды относятся к наиболее распространенному гидрокарбонатно-кальциевому классу; pH варьирует в диапазоне от 6,2 до 8,5, цветность – от 10 до 50° платино-cobальтовой шкалы, а суммарное солесодержание – от 15,8 до 665 мг/л. В большинстве исследуемых проб было определено валовое содержание золота сорбционно-атомно-абсорб-

* Авторы выражают благодарность Т.Г. Дарьиной за помощь в проведении нейтронно-активационного анализа на золото.

** Образцы поверхностных вод золоторудных месторождений Читинской области любезно предоставлены Ю.Ф. Погребняком.

Таблица 1
Валовый состав поверхностных вод Забайкалья

Состав и показатели	оз. Луктур		Любавинско-Хавергинский район		Дарасунское рудное поле	
	проба 1	проба 2	Любавинский	Хавергинский	проба 6	проба 7
Состав, мг/л						
Na ⁺	0,65	1,04	9,50	7,80	14,10	15,58
K ⁺	0,23	0,036	1,20	1,10	1,66	8,30
Ca ²⁺	1,70	1,43	58,15	45,30	80,36	106,07
Mg ²⁺	0,85	0,66	9,45	7,65	21,25	42,66
HCO ₃ ⁻	9,15	8,54	87,50	133,70	277,0	201,10
SO ₄ ²⁻	3,92	3,00	148,10	35,70	86,0	280,0
Cl ⁻	0,85	0,74	25,80	14,30	15,90	4,10
ФК ²⁻	10,0	10,0	5,0	5,6	2,0	5,6
pH	6,31	6,23	6,90	6,70	7,75	7,42
Перманганатная окисляемость, мг О/л	8,5	7,75	8,10	7,80	8,0	7,5
Цветность, градус пла- тино-кобальтовой шкалы	50	49	25	28	10	28

ционным методом (в фазе раствора) и нейтронно-активационным методом в фазе раствора и во взвеси. По данным нейтронно-активационного анализа был рассчитан вклад растворенных форм золота в общий баланс соединений золота в водах. Соответствующие результаты приведены в табл. 3. Из представленных данных видно, что растворенные формы золота резко доминируют: они составляют от 80 до 99% во всех исследованных пробах.

В таблице 3 приведены также данные по содержанию золота в фазе раствора исследованных вод золоторудных месторождений Забайкалья и Армении, полученные непламенным атомно-абсорбционным методом с непосредственным введением в атомизатор водной суспензии сорбента ПВБ-МП-20Т, суспензии сорбента ПОЛИОРГС-ХI-Н в органических растворителях (для ряда проб), а также данные определения золота инструментальным нейтронно-активационным методом. Для сравнения в табл. 3 приведены также данные по содержанию золота в высокочистом истоке р. Москвы.

Сорбцию золота проводили из вод, в которых предварительно было разрушено органическое вещество, а также из вод без его разрушения. Разрушение органического вещества проводили двумя способами: традиционным – путем "мокрого" сожжения при обработке вод смесью пероксида водорода, азотной и хлористоводородной кислот, а также путем фотохимического окисления в присутствии пероксида водорода.

Прежде всего следует отметить высокую сходимость результатов определения золота сорбционным атомно-абсорбционным (после предварительного разрушения растворенных органических веществ) и нейтронно-активационным методами и высокую эффективность применения хелат-

Таблица 2

Валовый состав поверхностных и подземных вод
золоторудных месторождений Армении

Состав и показатели	Месторождение I			
	ручей	болото		вода из карьера
		1982 г.	1984 г.	
Состав, мг/л				
Na ⁺	259	11,87	9,18	2,22
K ⁺	0,83	2,99	1,08	0,25
Ca ²⁺	53,25	65,6	46,86	32,3
Mg ²⁺	10,55	58,79	27,0	26,93
HCO ₃ ⁻	178,1	360,0	165,9	154,9
CO ₃ ²⁻	5,7	7,2	5,1	3,9
SO ₄ ²⁻	4,7	82,1	86,0	33,3
Cl ⁻	6,9	18,1	19,3	16,2
ФК ²⁻	7,2	5,2	4,8	5,2
pH	8,5	8,4	8,36	8,27
Цветность, градус платино-кобальтовой шкалы	37	26	24	26

Состав и показатели	Месторождение I		Месторождение II		
	вода из штольни № 5		вода из штольни № 34	вода из штольни № 21	
	1982 г.	1984 г.	1982 г.	1984 г.	
Состав, мг/л					
Na ⁺	5,55	8,07	10,73	9,14	14,8
K ⁺	1,66	3,24	3,86	3,15	1,12
Ca ²⁺	42,6	33,58	28,4	55,77	67,45
Mg ²⁺	23,71	40,5	34,67	39,4	42,76
HCO ₃ ⁻	146,4	174,5	192,8	195,2	179,3
CO ₃ ²⁻	2,7	4,2	6,3	6,3	5,4
SO ₄ ²⁻	100,0	93,3	70,3	77,6	194,0
Cl ⁻	26,2	25,0	6,9	5,6	6,9
ФК ²⁻	7,4	4,6	6,0	7,4	3,0
pH	7,33	8,20	8,48	8,46	8,48
Цветность, градус платино-кобальтовой шкалы	37	23	30	37	15

Таблица 3

Результаты сорбционно-атомно-абсорбционного (САА)
и нейтронно-активационного (НА)
определения золота в фазе раствора и во взвесях в водах районов
золоторудных месторождений и истока р. Москвы

Объект	Концентрация золота в фазе раствора, нг/л			Доля золота в фазе раствора, %	
	САА-метод		НА-метод		
	ПВБ-МП-20Т	ПОЛИОРГС XI-Н			
<i>Забайкалье</i>					
Любавинско-Хавергинский район					
Любавинский	11,0	—	10,2	—	
Хавергинский	10,5	—	9,7	—	
Дарасунское рудное поле					
проба 6	19,3	—	—	—	
проба 7	56,1	—	—	—	
оз. Луктур					
проба 1	6,5	—	6,0	90	
проба 2	7,0	—	6,0	85	
<i>Армения</i>					
Месторождение I					
ручей	6,0	15,0	7,0	83	
болото					
1982 г.	7,0	—	—	—	
1984 г.	110	80	120	86	
вода из карьера	5600; 7200	—	5700	99	
вода из штольни					
1982 г.	110	—	140	96	
1984 г.	50	80	66	91	
Месторождение II					
вода из штольни № 34					
1982 г.	11	15	19	93	
1984 г.	16	—	15,8	—	
вода из штольни № 21, 1982 г.	3	—	—	—	
<i>Вода истока р. Москвы</i>					
1983 г., цветность 670° платино-кобальтовой шкалы	22	42	31	80	
1985 г., цветность 1400° платино-кобальтовой шкалы	60	93	61	—	

ных сорбентов при беспламённом атомно-абсорбционном определении золота в природных водах (стандартное относительное отклонение $S_r = 0,13$). Важно отметить, что при сорбции золота из вод с предварительно неразрушенным растворенным органическим веществом результаты занижены на 30–50%. Особенно четко это можно наблюдать на примере высококолорной воды истока р. Москвы, а также вод Читинской области (табл. 4).

Таблица 4

Влияние способа подготовки проб воды на результаты определения золота, нг/л

Объект	Разрушено ОВ	Не разрушено ОВ	Объект	Разрушено ОВ	Не разрушено ОВ
Дарасунское месторождение, пробы воды № 6	16,79	—	Дарасунское месторождение, пробы воды № 6	19,9 13,9	— —
	22,5	6,5	Исток р. Москвы	80	42
	17,99	—			

Полученные данные подтверждают на новых примерах одну из характерных черт геохимии золота в природных водах: широкие, в пределах 3–4 порядков, вариации концентрации золота от фоновых (3 нг/л), до весьма высоких (7,2 мкг/л) в водах из карьера золоторудного месторождения. Примером вод, не связанных с золоторудными месторождениями, могут служить воды истока р. Москва (см. табл. 3).

Для ряда исследованных вод концентрация золота превышает растворимость металлического золота в воде при нормальных условиях, составляющую $4 \cdot 10^{-10}$ моль/л [42].

Максимальное содержание золота установлено в водах из карьера золоторудного месторождения, в болотной воде и высокоцветной воде истока р. Москвы. Причинами, обусловливающими повышенные концентрации золота в поверхностных водах, являются комплексообразование с растворенными органическими веществами, хлорид-ионами, а также образование коллоидных форм золота. Соотношения между различными существующими формами золота в исследованных типах вод были получены путем теоретического расчета равновесий на основе данных по концентрациям макрокомпонентов, ФК и золота (табл. 5) и констант устойчивости гидроксо-, гидроксохлоридных и гидроксофульватных комплексов золота (III) [34–36]. Результаты расчета, приведенные в табл. 6, показывают, что от 2,0 до 96% золота в поверхностных водах находится в форме его растворимых гидроксофульватных комплексов. Практическим подтверждением связи золота в водах с растворенным органическим веществом и высокой устойчивости образующихся комплексных соединений являются результаты, представленные в табл. 4: гидроксофульватные комплексы золота (III) неполностью сорбируются хелатными сорбентами.

Для непосредственного доказательства существования фульватных комплексов золота в поверхностных водах проводили две серии экспериментов: модельные и натурные.

В модельных экспериментах исследовали поведение на сефадексах препаратов фульватных комплексов золота, полученных растворением водного оксида золота (III) в растворах ФК [36], хлоридных, гидроксохлоридных комплексов золота (III) и коллоидного золота. Кривые элюирования этих комплексов с сефадексом G-15 и G-25 при различных значениях pH приведены ниже. Следует отметить, что в каждой из фракций определяли валовую концентрацию золота атомно-абсорбционным методом, концентрацию коллоидного золота – спектрофотометрическим по собственному поглощению при $\lambda = 540$ нм (рис. 1), а концентрацию ФК – спектро-

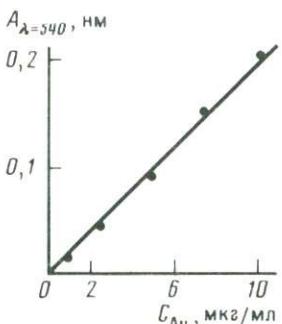


Рис. 1. Градуировочный график для определения концентрации коллоидного золота C_{Au} по собственному поглощению (A) при $\lambda = 540$ нм (спектрофотометр Specord, длина кюветы 1 см)

Рис. 2. Кривые элюирования при pH 7 на колонке сефадекса G-25 с параметрами: $V_t = 92,5$ мл, $V_0 = 37$ мл, высота слоя 41,5 см, диаметр 1,6 см

1 – фульватные комплексы золота (III); 2 – ФК

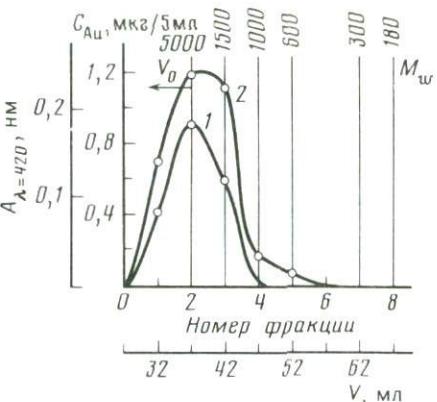
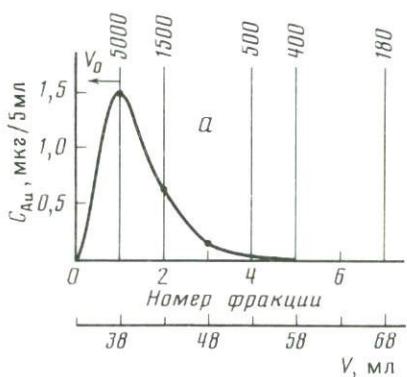


Рис. 3. Кривые элюирования с сефадекса растворов коллоидного золота при pH 6,4 (нанесено на колонку 2 мл)

a – на колонке сефадекса G-25 с параметрами: $V_t = 92,5$ мл, $V_0 = 38$ мл, высота слоя 41,5 см, диаметр 1,6; $C_{Au} = 2$ мкг/мл; β – на колонке сефадекса G-15 с параметрами: $V_0 = 37$ мл, диаметр 1,6 см; C_{Au} , мкг/мл: 1 – 3, 2 – 2

фотометрическим методом при $\lambda = 420$ нм. На рис. 2 приведены кривые элюирования фульватного комплекса золота и ФК при pH 7,2. Можно видеть, что 80–100% золота, а также ФК элюируются во фракциях, соответствующих выходу веществ с молекулярной массой $M_w > 1500 \div 5000$. Следует отметить, что аналогичным образом ведет себя на сефадексе G-25 и коллоидное золото (рис. 3, a): во фракциях с $M_w = 1500 \div 5000$ элюируется 60–80% коллоидной формы золота. Сходные результаты были получены при фракционировании этих форм соединений золота на сефадексе G-15 (рис. 3, β). Благодаря различию спектров поглощения фульватных

Таблица 5
Химический состав изученных вод

Состав и показатели	оз. Луктур (Забайкалье)		Любавинско-Хавергинский район (Забайкалье)		Исток р. Москвы
	проба 1	проба 2	Любавинский	Хавергинский	
Состав, моль/л					
H ⁺	4,89 · 10 ⁻⁷	5,88 · 10 ⁻⁷	1,25 · 10 ⁻⁷	1,99 · 10 ⁻⁷	3,63 · 10 ⁻⁷
Na ⁺	2,82 · 10 ⁻⁵	4,52 · 10 ⁻⁵	4,13 · 10 ⁻⁴	3,99 · 10 ⁻⁴	1,08 · 10 ⁻⁴
K ⁺	5,89 · 10 ⁻⁶	9,23 · 10 ⁻⁶	3,07 · 10 ⁻⁵	2,82 · 10 ⁻⁵	5,12 · 10 ⁻⁵
Ca ²⁺	4,25 · 10 ⁻⁵	3,57 · 10 ⁻⁵	1,45 · 10 ⁻³	1,13 · 10 ⁻³	2,52 · 10 ⁻⁴
Mg ²⁺	3,49 · 10 ⁻⁵	2,71 · 10 ⁻⁵	3,88 · 10 ⁻⁴	3,14 · 10 ⁻⁴	1,56 · 10 ⁻⁴
C _{Au}	3,29 · 10 ⁻¹¹	3,29 · 10 ⁻¹¹	5,38 · 10 ⁻¹¹	5,12 · 10 ⁻¹¹	1,61 · 10 ⁻¹⁰
CO ₃ ²⁻	—	—	6,66 · 10 ⁻⁶	2,5 · 10 ⁻⁶	—
HCO ₃ ⁻	1,5 · 10 ⁻⁴	1,4 · 10 ⁻⁴	1,43 · 10 ⁻⁴	2,19 · 10 ⁻³	4,50 · 10 ⁻⁴
SO ₄ ²⁻	4,08 · 10 ⁻⁵	3,12 · 10 ⁻⁵	1,54 · 10 ⁻³	3,71 · 10 ⁻⁴	1,95 · 10 ⁻⁴
Cl ⁻	2,42 · 10 ⁻⁵	2,09 · 10 ⁻⁵	7,26 · 10 ⁻⁴	4,02 · 10 ⁻⁴	1,35 · 10 ⁻⁴
ФК ²⁻	7,35 · 10 ⁻⁶ (1360)	7,2 · 10 ⁻⁶ (1360)	4,89 · 10 ⁻⁶ (1022)	1,77 · 10 ⁻⁵ (316)	3,38 · 10 ⁻⁵ (3965)
OH ⁻	2,04 · 10 ⁻⁸	1,69 · 10 ⁻⁸	7,94 · 10 ⁻⁸	5,01 · 10 ⁻⁸	2,76 · 10 ⁻⁸
pH	6,31	6,23	6,9	6,7	6,44
Цветность, градус плати- но-кобальто- вой шкалы	50	49	25	28	670

П р и м е ч а н и е. Числа в скобках – средневесовая молекулярная масса ФК по данным фильтрации через сепадексы.

Таблица 6
Соотношение химических форм золота в поверхностных водах изученных районов, %

Форма комплексных соединений золота	Забайкалье			
	оз. Луктур		Любавинско-Хавергинский район	
	проба 1 (pH 6,31; C _{ФК} = 10 мг/л)	проба 2 (pH 6,23; C _{ФК} = 10 мг/л)	Любавинский (pH 6, 90; C _{ФК} = 5 мг/л)	Хавергинский (pH 6,70; C _{ФК} = 5,6 мг/л)
Au(OH) ₂ ⁺	3,0 · 10 ⁻³	2,0 · 10 ⁻³	6,0 · 10 ⁻³	3,4 · 10 ⁻³
Au(OH) ₃ ⁰	6,16	5,04	71,89	26,90
Au(OH) ₂ Cl ₂ ⁻	7,0 · 10 ⁻⁴	5,0 · 10 ⁻⁴	1,97	0,36
Au(OH) ₂ ФК ⁻	93,60	94,80	26,12	72,66

Месторождение I (Армения)				Месторождение II (Армения), штольня № 34	
карьер, 1982 г.	штольня № 5 1982 г.	штольня № 5, 1984 г.	болото, 1984 г.	1982 г.	1984 г.
$5,37 \cdot 10^{-9}$	$4,67 \cdot 10^{-9}$	$6,30 \cdot 10^{-9}$	$4,36 \cdot 10^{-9}$	$3,31 \cdot 10^{-9}$	$3,46 \cdot 10^{-9}$
$9,7 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,51 \cdot 10^{-4}$	$3,99 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3,97 \cdot 10^{-4}$
$6,41 \cdot 10^{-6}$	$4,25 \cdot 10^{-5}$	$8,30 \cdot 10^{-5}$	$2,77 \cdot 10^{-5}$	$9,89 \cdot 10^{-5}$	$8,07 \cdot 10^{-5}$
$8,07 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$
$1,11 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$
$2,87 \cdot 10^{-8}$	$6,35 \cdot 10^{-10}$	$2,39 \cdot 10^{-10}$	$5,25 \cdot 10^{-10}$	$7,61 \cdot 10^{-10}$	$8,08 \cdot 10^{-11}$
$6,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$
$2,53 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,86 \cdot 10^{-3}$	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
$3,46 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$9,71 \cdot 10^{-3}$	$8,95 \cdot 10^{-4}$	$7,32 \cdot 10^{-4}$	$8,08 \cdot 10^{-4}$
$4,56 \cdot 10^{-4}$	$7,38 \cdot 10^{-4}$	$7,04 \cdot 10^{-4}$	$5,43 \cdot 10^{-4}$	$1,94 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$
$3,56 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
(146)	(851)	(455)	(330)	(405)	(246)
$1,86 \cdot 10^{-6}$	$2,13 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$2,29 \cdot 10^{-6}$	$3,09 \cdot 10^{-6}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$
8,27	8,33	8,20	8,36	8,48	8,46
26	37	23	24	30	37

Исток р.Москвы (рН 6,44; $C_{ФК} = 134$ мг/л)	Армения				
	Месторождение I			Месторождение II, штольня № 34	
	штольня № 5, 1982 г. (рН 8,33; $C_{ФК} = 7,4$ мг/л)	штольня № 5, 1984 г. (рН 8,20; $C_{ФК} = 4,6$ мг/л)	болото, 1984 г. (рН 8,36; $C_{ФК} = 4,8$ мг/л)	1982 г. (рН 8,46; $C_{ФК} = 6,0$ мг/л)	1984 г. (рН 8,46; $C_{ФК} = 7,4$ мг/л)
$8,6 \cdot 10^{-4}$	—	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
3,76	97,48	96,11	96,48	97,50	94,55
0,01	0,10	0,12	0,05	0,07	$3,3 \cdot 10^{-3}$
96,05	2,24	2,74	3,09	2,23	5,18

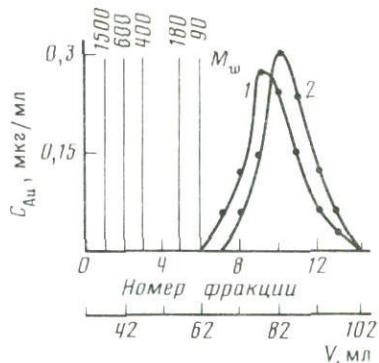
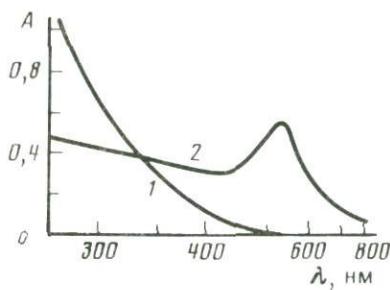


Рис. 4. Спектры поглощения комплексов золота, элюируемых с сефадексом G-25 при pH 7,2

1 — фракция с $M_w = 1500 \div 5000$; 2 — стандартный раствор коллоидного золота, $C_{Au} = 30 \text{ мкг/мл}$

Рис. 5. Кривые элюирования на колонке сефадекса G-15 с параметрами: $V_0 = 37 \text{ мл}$, диаметр 1,6 см, нанесено на колонку 2 мл; $C_{Au} = 125 \text{ мкг/мл}$

1 — хлоридные комплексы золота, pH 2; 2 — гидроксохлоридные комплексы золота, pH 5,7

комплексов золота и коллоидного золота (рис. 4) есть возможность во фракциях высокомолекулярных веществ определять каждую из форм при их совместном присутствии.

Как для фульватных комплексов, так и для коллоидного золота в экспериментах отмечен высокий процент суммарного выхода золота от нанесенного на колонку: для фульватных комплексов — от 28 до 98% и для коллоидного — до 80%. В противоположность этому хлоридные и гидроксохлоридные комплексы золота (III) практически необратимо сорбируются сефадексом, по-видимому, вследствие восстановления до элементного

Таблица 7

Относительное содержание золота во фракции при фракционировании на сефадексе G-25 соединений золота (III),
существующих в поверхностных водах, %

Номер фракции	Интервал молекулярных масс во фракции	Исток р. Москвы	Воды оз. Луктур (Забайкалье)		Номер фракции
			проба 1	проба 2	
1—2	>5000—1500	63,65	38,46	30,71	1—4
3—4	1500—600	27,27	34,62	28,57	
5—6	600—180	4,54	19,23	24,29	5—7
7—8	180—90	4,54	7,69	14,29	8—10
9—10	<90	0	0	0	
11—15	<90	0	0	0	11—15
С у м м а			100	100	97,86

золота функциональными альдегидными группами полисахарида. При нанесении на колонку сефадекса G-25 125 мкг золота в форме хлоридного комплекса при pH 2 с последующим элюированием раствором 0,01 N хлористоводородной кислоты в элюате был найден лишь 1% золота от введенного на колонку сефадекса. Это количество золота элюировалось за нижней границей предела фракционирования сефадекса. Аналогично ведут себя и гидроксохлоридные комплексы: при нанесении на колонку сефадекса раствора, содержащего 100 мкг золота при pH 5,7, выход золота в элюате не превышал 1%. Эксперименты по элюированию хлоридных и гидроксохлоридных комплексов золота на сефадексе G-15 показали такие же результаты (рис. 5). Следовательно, низкомолекулярные комплексы золота с неорганическими лигандами отделяются от высокомолекулярных форм — фульватных комплексов и от коллоидной формы золота.

Ввиду низкого содержания золота в природных водах для достоверной идентификации отдельных его форм путем разделения на сефадексах необходимо было проведение многократных фракционирований концентратов вод с последующим объединением фракций по молекулярной массе и определением валовой концентрации золота высокочувствительными сорбционно-атомно-абсорбционным и нейтронно-активационным методами. Для экспериментов были отобраны десять проб вод из районов золоторудных месторождений Забайкалья и Армении и вода истока р. Москвы (см. табл. 1–3). Каждую из проб концентрировали вымораживанием (степень концентрирования от 15 до 40), в каждом из экспериментов фракционировали по 2–3 мл концентрата и объединяли соответствующие фракции из 10–15 параллельных экспериментов.

Данные по фракционированию на сефадексах G-25 и G-15 существующих соединений золота в поверхностных водах Забайкалья и Армении приведены в табл. 7 и 8. Можно видеть, что при фракционировании природных вод суммарный выход золота с сефадексов варьирует в интервале от 30 до 100%. При этом четко прослеживается корреляция между суммарным выходом золота и цветностью вод. Выход, близкий к 100%, наблю-

Характеристика фракции, интервал молекулярных масс	Любавинско-Хавергинский район (Забайкалье)		Месторождение I (Армения)		Месторождение II (Армения)
	Любавинский	Хавергинский	вода из штольни № 5, 1984 г.	вода из болота, 1984 г.	
>5000–600	14,94	13,46	28,64	7,73	32,56
600–180	53,26	19,65	1,30	1,69	14,40
<180	27,16	0,91	6,75	15,53	37,42
<90	0	33,65	8,03	14,88	9,82
Сумма	95,36	67,67	44,72	39,83	94,2

Таблица 8

Относительное содержание золота во фракциях при фракционировании на сефадексе G-15 соединений золота (III), существующих в поверхностных водах, %

Номер фракции	Интервал молекулярных масс во фракции	Забайкалье, оз. Луктур, проба 1	Месторождение I (Армения)		Месторождение II (Армения)
			вода из карьера, 1982 г.	вода из штоли № 5, 1982 г.	
1-2	1500-600	42,31	11,08	9,09	18,18
3-4	600-180	26,92	8,57	21,82	31,82
5-6	180-90	19,23	5,70	12,73	9,09
7-8	< 90	7,69	2,86	18,18	18,18
9-10	< 90	3,85	1,79	16,36	4,55
Сумма	-	100	30	78,18	81,82

дается в экспериментах с наиболее цветными водами оз. Луктур и истока р. Москвы (см. табл. 7). Он минимален для воды из карьера месторождения I (см. табл. 8), что, по-видимому, связано с неселективной сорбцией растворенных в этой воде комплексообразующих органических веществ: их вымывание с колонки сефадекса G-15 наблюдалось во фракциях за нижним пределом фракционирования (можно предположить, что в этой воде присутствуют не фульвокислоты, а многоатомные фенолы, характеризующиеся неспецифической сорбцией).

Что касается молекулярно-массового распределения соединений золота, то во фракциях с $M_w = 600$ элюируется от 8 до 91% золота, причем в водах истока р. Москвы и оз. Луктур вклад наиболее высокомолекулярных фракций с $M_w = 1500-5000$ составляет 30-46%. Сравнение результатов по соотношению форм золота в поверхностных водах, полученных теоретическим расчетом равновесий (см. табл. 6), с данными фракционирования форм золота в исследованных водах по величине молекулярных масс (см. табл. 7, 8), показывает хорошее совпадение выхода высокомолекулярных комплексов золота с вычисленным вкладом фульватных комплексов золота для цветных вод истока р. Москвы и оз. Луктур. Что касается малоцветных вод золоторудных месторождений Армении с высокими значениями pH, в которых по данным теоретического расчета резко доминируют гидроксокомплексы золота состава Au(OH)_3 (см. табл. 6), то при фракционировании этих же вод на сефадексах (см. табл. 7 и 8) вклад высокомолекулярных фракций (8-33%) существенно выше, чем вклад фульватных комплексов, полученный при теоретическом расчете. Это расхождение можно объяснить либо присутствием гидролитических полимеров золота, либо, что наиболее вероятно, присутствием коллоидных форм золота.

ВЫВОДЫ

Основными миграционными формами золота в поверхностных водах являются гидроксофульватные комплексы золота (III), гидроксокомплексы золота (III), а также коллоидное золото, соотношение между которыми определяется концентрационными условиями вод. Полученные

нами данные о комплексообразовании золота с органическим веществом природных вод позволяют понять один из возможных механизмов миграции золота в земной коре и концентрирования золота в углеродсодержащих породах и рудах. Последнее положение согласуется с данными работ [43, 44], в которых показано, что в рассеянном органическом веществе золоторудных месторождений золото связано с фракциями битумоидов, имеющих в своем составе кислородсодержащие функциональные группы, а в морских осадках [45] — с фракциями гумусовых кислот.

Таким образом, процесс комплексообразования золота с природными органическими веществами является определяющим как в процессах переноса золота в условиях поверхностных вод, так и при его концентрировании породами и осадками, содержащими органическое вещество.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коновалов Е.П. // Сов. геология. 1941. № 2. С. 114–117.
2. Алекин О.А. Золото в природных водах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1940. 7 с.
3. Кропачев Г.К. // Сов. золотопром-сть. 1935. № 8. С. 46–60.
4. Методы определения золота и серебра при геохимических исследованиях: Метод. разраб. Новосибирск, 1980. 47 с.
5. Степанов В.М., Артемьев О.И. // Изв. АН КазССР. Сер. физ.-мат. наук. 1978. № 6. С. 64–65.
6. Погребняк Ю.Ф. Золото в природных водах Забайкалья. М.: Наука, 1983. 52 с.
7. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973. 264 с.
8. Антульская Н.Л. Каталитические методы определения золота (III) и ртути (II) с использованием новых окислительно-восстановительных реакций: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1985. 21 с.
9. Юделевич И.Г., Старцева Е.Д. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. Новосибирск: Наука, 1981. 159 с.
10. Хокс Х.Е., Уэбб Дж.С. Геохимические методы поисков минеральных месторождений. М.: Мир, 1964. 486 с.
11. Martin J.M., Meubbeck M. // Mar. Chem. 1979, Vol. 7, N 2. P. 173–176.
12. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
13. Драйвер Дж. Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985. 439 с.
14. Рябинин А.И. и др. // Геохимия. 1974. № 1. С. 158–162.
15. Черняев А.М., Черняева Л.Е. и др. // Геохимия. 1969. № 4. С. 449–459.
16. Разин Л.В., Рожков И.С. Геохимия золота в коре выветривания и биосфере золоторудных месторождений Куранахского типа. М.: Наука, 1966. 253 с.
17. Нестеров Н.В. и др. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240, № 2. С. 441–444.
18. Албул С.П. Рудопоисковая гидрохимия. М.: Ун-т дружбы народов им. П. Лумумбы, 1969. 344 с.
19. Никитина И.Б. Геохимия ультрапресных вод мерзлотных ландшафтов. М.: Наука, 1977. 145 с.
20. Воротников Б.А., Николаева Н.М., Пирожков А.В. // Геология и геофизика. 1973. № 11. С. 37–42.
21. Голова Г.А. Гидрохимия рудных элементов. М.: Недра, 1977. 216 с.
22. Росляков Н.А. Геохимия золота в зоне гипергенеза. Новосибирск: Наука, 1981. 238 с.
23. Пещевицкий Б.И., Аношин Г.Н., Еренбург А.И. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162, № 4. С. 915–917.
24. Королева Г.П., Ломоносов И.С., Карпов И.К. // Там же. 1984. Т. 278, № 3, С. 732–734.
25. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 215 с.

26. Алексин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат. 1970. 444 с.
27. Соловьевникова Р.С. и др. // Тр. Забайкал. фил. геогр. о-ва. 1974. Вып. 2. С. 234–236. – Цит. по: РЖ. Химия. 1975. 7Ж 123.
28. Freise F.W. // Econ. Geol. 1931. Vol. 26. P. 421–431.
29. Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964. 314 с.
30. Ong H.L., Swanson V.E. // Carterly of the Colorado Scool of mine. 1969. Vol. 64, N 1. P. 395–397.
31. Фишер Э.И. Растворение золота в различных окислительно-восстановительных условиях в связи с вопросами прикладной геохимии и методами анализа горных пород: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига, 1974. 24 с.
32. Baker W.E. // Geochim. et cosmochim. acta. 1979. Vol. 42, N 6. P. 645–649.
33. Щербина В.В. // Геохимия. 1956. № 5. С. 54–60.
34. Варшал Г.М. и др. // Химия, технология и анализ золота и серебра: Тез. докл. совещ. по химии, технологии и анализу золота и серебра. Новосибирск: Наука, 1983. С. 39.
35. Варшал Г.М., Вельюханова Т.К. // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. С. 115–123.
36. Варшал Г.М., Вельюханова Т.К., Баранова Н.Н. // Геохимия. 1984. № 3. С. 413–420.
37. Сборник методических разработок практикума по коллоидной химии. М.: МГУ, 1973. Ч. 3. 81 с.
38. Варшал Г.М. и др. // Гидрохим. материалы. 1973. Т. 59. С. 143–151.
39. Унифицированные методы анализа природных вод СССР. Л.: Гидрометеоиздат. 1978. Вып. 1. 144 с.
40. Кубракова И.В. и др. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 12. С. 2205–2209.
41. Швеева О.П. и др. // Там же. 1985. Т. 40, № 9. С. 1606–1610.
42. Баранова Н.Н. и др. // Геохимия. 1977. № 6. С. 877–884.
43. Левицкий В.В. и др. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270, № 1. С. 197–199.
44. Виленкин В.А., Фридман Н.Д. // Геохимия. 1983. № 10. С. 1487–1491.
45. Фишер Э.И., Фишер В.Л. // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 5. С. 77–82.

УДК 543.3:546.96:547.992.2:550.461

**ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ РУТЕНИЯ (IV)
В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ
(ПО ДАННЫМ МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ)**

И.Я. Кощеева, Г.М. Варшал

ВВЕДЕНИЕ

Среди долгоживущих радионуклидов, загрязняющих водоемы (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{106}Ru), на долю радиорутения приходится от 25 до 30% суммарной β -активности вод [1]. В биосферу радиорутений попадает в результате испытаний ядерного оружия, при аварийных ситуациях на атомных электростанциях и заводах по переработке ядерного топлива, а также в результате захоронения радиоактивных отходов.

Из многочисленных степеней окисления, свойственных рутению, наиболее вероятной формой существования элемента при физическом фракционировании продуктов взрыва ядерных устройств следует считать Ru(VIII) в виде его летучего тетраоксида, термодинамически устойчивого выше

1000°С, который может конденсироваться в высоких слоях атмосферы вплоть до образования твердых аэрозолей (температура плавления RuO₄ равна 25,4°С). Действительно, летучий оксид рутения (VIII) был зафиксирован нами при исследовании радиоактивных аэрозолей, отобранных на фильтры Петрянова на высоте 22 км [2].

При контакте аэрозолей, содержащих RuO₄, с влагой в более низких слоях атмосферы происходит изменение степени окисления рутения, так как водные растворы тетраоксида в отсутствие сильных окислителей неустойчивы и рутений восстанавливается до степени окисления +4. Поэтому при вторичном фракционировании продуктов взрыва основное количество рутения будет находиться в виде соединений рутения (IV).

В природных пресных водоемах ¹⁰⁶Ru довольно равномерно распределяется по их компонентам: в фазе раствора содержится 27% от общей активности изотопа, в биомассе – 33%, грунте – 40% [3], что свидетельствует о его высокой миграционной способности. Принимая во внимание склонность рутения к реакциям гидролиза и гидролитической полимеризации с образованием малорастворимых продуктов [4, 5], наблюдавшую высокую подвижность радиорутения в природных водах и почвах можно объяснить, только учитывая возможность образования растворимых комплексных соединений рутения с природными органическими веществами. Среди них в водах доминирующими, как известно, являются вещества собственно гумусовой природы: гуминовые и фульвокислоты (ФК) [6], причем последние более устойчивы к изменению окислительно-восстановительной и бактериальной обстановки в водоеме и содержание их в фазе раствора, как правило, на несколько порядков превышает содержание гуминовых кислот.

Поэтому задачей настоящей работы было получение количественной информации о составе, устойчивости комплексных соединений рутения с ФК и прогноз на основе полученных данных соотношений возможных существующих форм рутения в поверхностных водах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РАСТВОРЫ И РЕАГЕНТЫ

Рутений аффинированный, порошок; 0,125%-ный раствор бензидина в этаноле; 17%-ный (по массе) раствор пероксида водорода; ацетатный буферный раствор с pH 5,0.

Для проявления электрофореграмм готовили проявляющую смесь из раствора бензидина, пероксида водорода, ацетатного буферного раствора и 0,1 М HCl, взятых в отношении 4:3:5:18.

Для калибровки сефадексов применяли водные растворы полистиленгликолов ($M_w = 1500, 600, 300$) с концентрацией 10 мг/мл, 1%-ный раствор глюкозы, водный раствор голубого декстрана ($M = 2,5$ млн.) с концентрацией 1 мг/мл.

Растворы радиоактивного рутения готовили из металлического рутения и препарата ¹⁰⁶Ru квалификации р.х.ч. щелочным сплавлением с пероксидом натрия и последующим получением тетраоксида рутения [7], что позволяет добиться полного изотопного смешения. Определенную степень окисления рутения в растворах получали поглощением газообраз-

ного тетраоксида рутения: водой при 0°С, в которой образуется рутений(VIII); раствором щелочи – рутений(VII) и рутений(VI); 2 М хлорной кислотой в присутствии избытка пероксида водорода – рутений(IV); 2–3 М HCl – рутений(IV) и рутений(III) [8].

Для установления концентрации исходных растворов рутения использовали следующие методы: гравиметрический с применением в качестве осадителей тиомочевины, тионалида или карбоната аммония [8, 9]; спектрофотометрический метод идентификации по спектрам поглощения комплексов рутения в водной, перхлоратной и хлоридной системах [10–13]; метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии в режиме пламенной атомизации при $\lambda = 349,9$ нм; кинетический метод по реакции окисления бензидина пероксидом водорода [14].

ФК выделяли из концентрата истока р. Москвы методом адсорбционной хроматографии на угле БАУ [6], их беззольные препараты получали обесцеливанием ФК на катионите КУ-2 в Н-форме.

АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

Спектрофотометры Specord UV VIS, СФ-16; фотоэлектроколориметр ФЭК-56 М; атомно-абсорбционный спектрофотометр фирмы "Перкин–Эльмер" модель 603; прибор для вертикального электрофореза фирмы "Лабор" типа ОЕ-202 (ВНР); весы аналитические марки PRLA 13 (ПНР); низкофоновая радиометрическая установка (фон 8–10 имп/мин), состоящая из торцевого счетчика СБТ-11 и пересчетного прибора ПП-16; аппарат для встраивания жидкостей АВУ-1; стеклянная установка для дистилляции рутения, состоящая из реакционной колбы, капельной воронки, холодильника и приемного сосуда; автоматические микропипетки и градуированные капилляры емкостью от 5 до 100 мкл; герметичные тефлоновые сосуды емкостью 30 мл; стеклянные сосуды-смесители с тремя отростками по 10 мл; колонки хроматографические; бумага для хроматографии марки MN-261 (ВНР); сепадексы G-25 фирмы "Фармация" (Швеция); ультрафильтры Сынпор № 6 со средним размером пор 400 нм.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Фульватные комплексы рутения(IV) получали взаимодействием перхлоратных растворов рутения(IV) (с концентрацией 35 мкг/мл и удельной активностью 419 имп/мин на мкг) с ФК (концентрацией 420 мкг/мл).

Состав и устойчивость комплексов рутения(IV) с ФК изучали методом растворимости, а в гомогенных условиях, – исходя из концентрации незакомплексованного рутения, которую определяли каталитическим методом [15]. Информацию о знаке заряда получали методом электрофореза на бумаге, данные о молекулярной массе – методом гель-хроматографии. Все эксперименты проводили при ионной силе раствора 0,1 (NaClO_4) и комнатной температуре, для разделения фаз использовали фильтрацию через мембранный фильтр.

Методика эксперимента заключалась в следующем. В ряд тефлоновых сосудов помещали 0,4–0,5 мл раствора ^{106}Ru с носителем в 2 М хлорной кислоте, добавляли ФК таким образом, чтобы их конечная концентрация

в растворе варьировала от 2 до 400 мкг/мл. Растворы нейтрализовали щелочью до pH 5,0. Суммарный объем раствора в каждом из сосудов доводили до 5 мл. Сосуды помещали в аппарат для встряхивания жидкостей. Через 1,5 и 14 суток 0,5 мл раствора отделяли от осадка, фильтрат помещали на никелевую подложку, осторожно высушивали и измеряли радиоактивность препарата. В гомогенных условиях количество незакомплексованного рутения определяли по величине индукционного периода катализической реакции окисления бензидина пероксидом водорода. Подробно методика определения изложена в работе [16].

Для исследования молекулярно-массового состава комплексов рутения с ФК использовали синтезированные препараты фульватов рутения, меченные радиоактивным изотопом ^{106}Ru . Использовали растворы ФК с концентрацией от 30 до 350 мкг/мл и концентрацией рутения $2,8 \cdot 10^{-6} - 3,0 \cdot 10^{-8}$ М. Аликвотную часть раствора объемом 3 мл (pH 5) вносили в колонку с сефадексом и элюировали 0,1 М раствором перхлората натрия с pH 5,0. Во фракциях элюата объемом по 5 мл содержание рутения определяли по β -активности.

Знак заряда комплексных фульватов рутения (IV) определяли методом электрофореза на бумаге, используя разработанный нами каталитический метод обнаружения и определения рутения (IV) и рутения (III) в зонах электрофореграмм [17].

Чтобы оценить вклад фульватных и гидроксокомплексов в общий баланс сосуществующих форм рутения в природных водах, с помощью ЭВМ ЕС-1010 по программе "Gibbs" был проведен теоретический расчет* равновесий в реальных водах: высокоцветной воде истока р. Москвы (цветность 442° платино-cobальтовой шкалы), воде р. Москвы (цветность 45° , pH 7,0), а также в модельных водах, полученных на основе речной воды с цветностью 12° с добавлением ФК различной концентрации, с тем чтобы получить в модельных водах диапазон цветности, наиболее характерный для речных вод: от 10 до 50° платино- cobальтовой шкалы. С помощью микротитриметрических методов и методов фотометрии пламени [18] был выполнен анализ этих вод на содержание макрокомпонентов, определены значения pH вод, а также определена их цветность.

Содержание рутения в трех параллельных пробах истока р. Москвы было определено инструментальным нейтронно-активационным методом и составило: 0,48; 0,51; 0,47 мкг/л или в среднем 0,49 мкг/л в расчете на рутений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах по растворимости фульватных комплексов рутения (IV) диапазон концентраций ФК был выбран в соответствии с реальным диапазоном цветности поверхностных речных и болотных вод: от 10 до 500° платино- cobальтовой шкалы. Концентрацию ФК в растворе рассчитывали, исходя из данных о доминирующей форме ассоциата ФК при pH 5,0: средняя молекулярная масса такого ассоциата равна 2200 [19].

Данные о молекулярной массе образующихся комплексных соединений

*Расчет выполнен в МГУ на кафедре геохимии Д.В. Гричуком.

Таблица I

Зависимость растворимости гидроксофульватных комплексов рутения (IV)
от концентрации фульвокислот в системе (время контакта 14 сут, pH 5,0,
 $\mu = 0,1 \text{ (NaClO}_4\text{)}, C_{\text{Ru исх}} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, удельная активность препарата 419
(импульс/мин) · мкг⁻¹)

$C_{\text{ФК}}$ мкг/мл	M (по ассо- циату)	Радиоактив- ность равновес- ного раствора*, (импульс/мин) · мкг	$C_{\text{Ru общ}}$		Доля Ru в растворе от $C_{\text{Ru исх}}$, %	$\lg (C_{\text{Ru общ}} -$ $- C_{\text{Ru}_0})$	$\lg C_{\text{ФК}}$	$\bar{\beta}_{11}$
			мкг/мл	M				
—	—	34	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	2,3	—	—	—
5,1	$1,9 \cdot 10^{-6}$	42	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$9,9 \cdot 10^{-7}$	2,8	-6,721	-5,721	$0,2 \cdot 10^6$
6,8	$2,6 \cdot 10^{-6}$	59	0,14	$1,4 \cdot 10^{-6}$	4,0	-6,222	-5,585	$0,5 \cdot 10^6$
11,4	$4,3 \cdot 10^{-6}$	147	0,35	$3,5 \cdot 10^{-6}$	10,0	-5,569	-5,366	$1,2 \cdot 10^6$
22,9	$8,6 \cdot 10^{-6}$	163	0,39	$3,9 \cdot 10^{-6}$	11,1	-5,509	-5,065	$0,72 \cdot 10^6$
30,6	$1,15 \cdot 10^{-5}$	117	0,28	$2,8 \cdot 10^{-6}$	8,0	-5,699	-4,939	$0,35 \cdot 10^6$
51,0	$1,9 \cdot 10^{-5}$	415	0,99	$9,8 \cdot 10^{-6}$	28,0	-5,046	-4,721	$0,95 \cdot 10^6$
68,9	$2,9 \cdot 10^{-5}$	549	1,31	$1,3 \cdot 10^{-5}$	37,1	-4,914	-4,585	$0,94 \cdot 10^6$
102,1	$3,8 \cdot 10^{-5}$	591	1,41	$1,4 \cdot 10^{-5}$	40,0	-4,879	-4,420	$0,70 \cdot 10^6$
152,9	$5,8 \cdot 10^{-5}$	1186	2,83	$2,8 \cdot 10^{-5}$	80,0	-4,565	-4,237	$0,94 \cdot 10^6$
203,9	$7,7 \cdot 10^{-5}$	1311	3,13	$3,1 \cdot 10^{-5}$	88,6	-4,520	-4,113	$0,78 \cdot 10^6$
253,0	$9,5 \cdot 10^{-5}$	1309	3,13	$3,1 \cdot 10^{-5}$	88,6	-4,520	-4,022	
356,4	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1353	3,23	$3,2 \cdot 10^{-5}$	91,4	-4,506	-3,886	$\bar{\beta}_{11} = (0,73 \pm 0,22) \cdot$
407,0	$1,5 \cdot 10^{-4}$	1270	3,03	$3,0 \cdot 10^{-5}$	85,7	-4,538	-3,824	$\cdot 10^6$

* Среднее из 5 параллельных измерений; $S_n = 0,30 \cdot 10^6$, $\Delta X = 0,22 \cdot 10^6$ для $\alpha = 0,95$, $n = 10$.

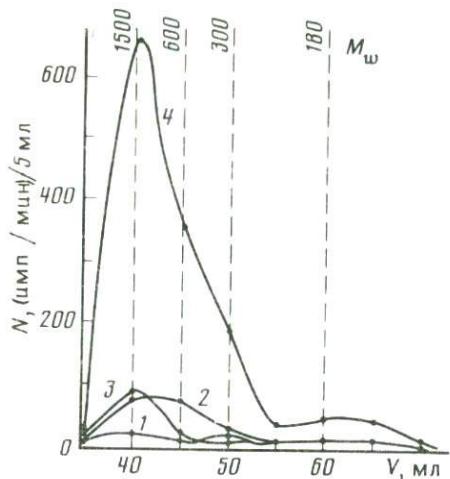
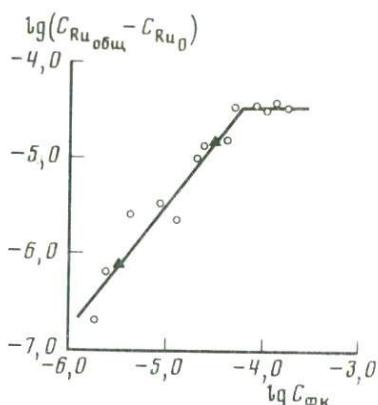


Рис. 1. Фракционирование фульватных комплексов рутения (IV) на колонке сефадекса G-25 с параметрами колонки: $V_t = 90$ мл, $V_0 = 35$ мл, $h = 54$ см, $d = 1,4$ см при $\lambda = 420$ нм, $C_{Ru} = 3,5 \cdot 10^{-5}$ М

$C_{ФК}$, М: 1 – 0; 2 – $2,3 \cdot 10^{-5}$; 3 – $4,6 \cdot 10^{-5}$; 4 – $1,6 \cdot 10^{-4}$

Рис. 2. Зависимость растворимости рутения (IV) от концентрации ФК (время контакта 14 сут, $C_{Ru} = 3,5 \cdot 10^{-5}$ М)



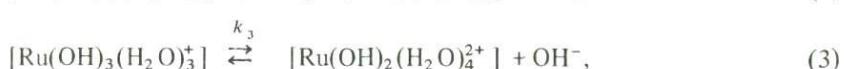
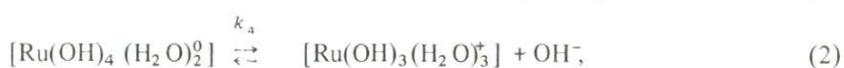
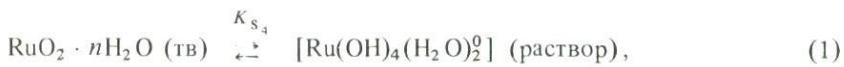
получены методом фильтрации через сефадексы. Соответствующие выходные кривые фульватов рутения (IV) при нарастающей концентрации ФК в системе с pH 5,0 представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что с ростом концентрации ФК в растворе выход рутения во фракциях элюата, отвечающих элюированию веществ с $M_w > 1500$, существенно возрастает и составляет 50–60% от общего содержания рутения в растворе. Выход главной массы окрашенного органического вещества также приурочен к этим интервалам молекулярных масс, что свидетельствует о взаимодействии рутения с ассоциированными формами ФК и образовании им высокомолекулярных фульватных комплексных соединений.

Данные по растворимости гидроксофульватов рутения (IV) при pH 5,0 в водных растворах ФК при их нарастающей концентрации приведены в табл. 1 и на рис. 2. Видно, что в модельных системах растворимость гидроксофульватов рутения возрастает с ростом концентрации ФК в растворе на 1,5–2 порядка. Предельное значение растворимости фульватов рутения (IV) было достигнуто при концентрации ФК ~ 200 мг/л (цветность $\sim 1000^\circ$ платино-кобальтовой шкалы). В этом случае в растворе было обнаружено до 90% введенного в систему рутения.

Возможные равновесия в гетерогенной системе гидроксид рутения (IV) – водные растворы ФК могут быть представлены системой уравнений реакций, включающей уравнения гидролитических равновесий (1)–(7), диссоциации ФК (8)–(9) и реакции образования комплексных фульватов рутения (IV) (10).

Гидролиз рутения (IV) в перхлоратных средах подробно изучен и описан нами в работе [20]. Кратко следует лишь отметить, что растворение

водного оксида рутения (IV) в 0,1 М растворе перхлората натрия в отсутствие комплексообразующих веществ можно представить следующей системой уравнений:



$$k_4 = \frac{[\text{Ru(OH)}_3^+] [\text{OH}^-]}{[\text{Ru(OH)}_4^0]}, \quad (5)$$

$$k_3 = \frac{[\text{Ru(OH)}_2^{2+}] [\text{OH}^-]}{[\text{Ru(OH)}_3^+]}, \quad (6)$$

$$\chi_5 = \frac{[\text{Ru(OH)}_5^-]}{[\text{Ru(OH)}_4^0] [\text{OH}^-]}, \quad (7)$$

где K_{s_4} – константа растворения; k_3 и k_4 – последовательные константы нестабильности гидроксокомплексов рутения (IV); χ_5 – последовательная константа устойчивости пентагидроксокомплекса рутения (IV).

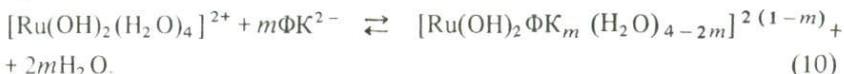
В интервале pH от 1 до 3,2–3,4 в растворе существуют мономерные дигидроксоаквакомплексы рутения (IV) – $[\text{Ru(OH)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. В области pH от 3,7 до 5,1 эти комплексы сосуществуют с нейтральными тетрагидроксоаквакомплексами рутения (IV) – $[\text{Ru(OH)}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$, причем графически показано, что вклад катионных комплексов состава $[\text{Ru(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ незначителен, вследствие чего величины k_4 и k_3 определены в виде произведений $k_4 k_3 = 0,14 \cdot 10^{-18}$ и $K_{31} K_{41} = 2,5 \cdot 10^{-10}$. Область существования нейтральных гидроксокомплексов – от pH 5,1 до pH 8,0. В изоэлектрической области растворимость гидроксида рутения (IV) равна $1,05 \cdot 10^{-6}$ М (значение константы растворения K_{s_4}).

В растворе ФК диссоциируют как бидентатный лиганд:



где \overline{K}_1 и \overline{K}_2 имеют значения соответственно $2 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ [21].

Реакцию образования комплексных фульватов рутения (IV) при взаимодействии дигидроксокомплексов рутения (IV), доминирующих в системе при pH 5,0, с фульват-ионами можно представить следующим образом:



Отсюда выражение для условной константы устойчивости (условной, так

как масса лиганда меняется в зависимости от pH) гидроксофульватных комплексов рутения(IV) в общем виде можно записать как

$$\bar{\beta} = \frac{[\text{Ru(OH)}_2\Phi\text{K}_m(\text{H}_2\text{O})_{4-2m}^{2-2m}]}{[\text{Ru(OH)}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}]^m [\Phi\text{K}^{2-}]^m}. \quad (11)$$

Преобразуя это уравнение и логарифмируя, получаем выражение

$$\lg[\text{Ru(OH)}_2\Phi\text{K}_m^{2(1-m)}] = m\lg[\Phi\text{K}^{2-}] + \lg K', \quad (12)$$

где

$$K' = \frac{\beta_1 k_4 k_3 [\text{Ru(OH)}_4^0]}{[\text{OH}^-]^2}. \quad (13)$$

Решая уравнение (11) графическим методом, находим значение m (число фульват-ионов во внутренней координационной сфере иона рутения(IV)) как тангенс угла наклона (α) прямой в координатах $\lg(C_{\text{Ruобщ}} - C_{\text{Ru}_0}) - \lg C_{\Phi\text{K}}$. Обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов с помощью мини-ЭВМ ДЗ-28 получено значение $m = \operatorname{tg}\alpha = 1,24$. Следовательно, в системе в фазе раствора доминируют комплексы состава Ru(IV): ФК = 1 : 1, вклад комплексов состава Ru(IV): ФК = 1:2 не является определяющим.

Уравнение (11) преобразуем с учетом значения $m = 1$, реакций гидролиза рутения(IV) в перхлоратных растворах и диссоциации ФК в системе. Окончательное выражение для расчета условной константы устойчивости комплекса состава Ru(IV): ФК = 1 : 1 имеет вид:

$$\bar{\beta}_{11} = \frac{C_{\text{Ruобщ}} - C_{\text{Ru}_0}}{\left[1 + \frac{C_{\text{Ru}_0}}{k_4 k_3 [\text{H}^+]^2}\right] \left[\frac{C_{\Phi\text{K}} \bar{K}_1 \bar{K}_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \bar{K}_1 + \bar{K}_1 \bar{K}_2} \right]}, \quad (14)$$

где $C_{\text{Ruобщ}}$ – содержание рутения в растворе в присутствии ФК; C_{Ru_0} – содержание рутения(IV) в растворе в отсутствие лиганда в системе.

Полученные по уравнению (14) значения $\bar{\beta}_{11}$ представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, рутений(IV) образует довольно прочные комплексные соединения с ФК. Усредненное значение условной концентрационной константы устойчивости комплексов состава Ru(IV): ФК = 1 : 1 равно $(0,73 \pm 0,22) \cdot 10^6$.

При изучении комплексообразования рутения(IV) с ФК в концентрационных условиях, приближенных к таковым природных вод ($C_{\text{Ru}} < 10^{-9}$ М) использовали кинетический метод. Обнаружено, что при внедрении во внутреннюю координационную сферу рутения высокомолекулярного лиганда индукционный период (τ) индикаторной каталитической реакции окисления бензидина пероксидом водорода увеличивается с ростом концентрации ФК в растворе. В исследуемом диапазоне $C_{\Phi\text{K}} = 3,8 \cdot 10^{-6} \div 2,3 \cdot 10^{-5}$ наблюдается линейная зависимость τ от $C_{\Phi\text{K}}$ (рис. 3). Изменение каталитической активности ионов рутения служит мерой прочности образующихся фульватных комплексов. Рассчитанное по данным кинетического метода значение условной константы устойчивости комп-

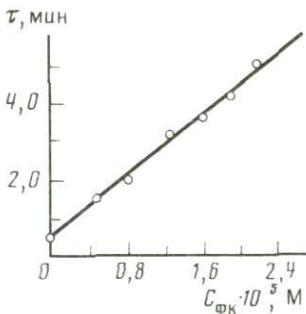


Рис. 3. Влияние концентрации ФК на значение индукционного периода реакции окисления бензидина пероксидом водорода при постоянной концентрации рутения

pH 5,0; $C_{\text{Ru общ}} = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; $C_{\text{бензидина}} = 0,017\%$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,7\%$

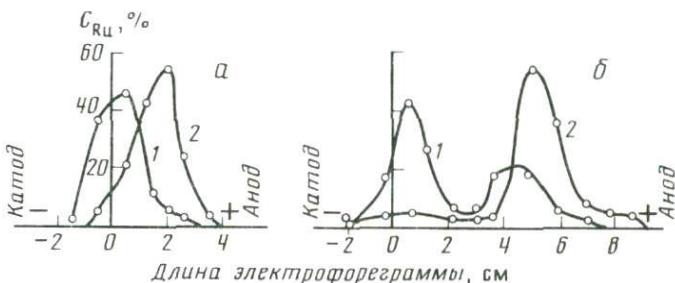


Рис. 4. Распределение рутения по длине электрофореграммы

Электролит 0,003 М раствор ФК в 0,2 М растворе перхлората натрия; pH электролита 2,0 (а), 7,3 (б); 1 – рутений нанесен на ленту в виде перхлората, 2 – рутений нанесен в виде фульвата. По оси ординат отложено содержание рутения в зоне, % от введенного количества

лекса Ru(IV): ФК = 1:1 составляет $(1,4 \pm 0,12) \cdot 10^5$, что достаточно близко к величине β , полученной методом растворимости.

Для определения знака заряда фульватных комплексов рутения (IV) исследовали электрохроматографическое поведение рутения (IV) в перхлоратных и фульватных растворах в диапазоне pH от 2,0 до 7,3. Для обнаружения и определения рутения в зонах хроматограмм использовали разработанный нами каталитический метод [17]. Вид электрофореграмм, полученных в присутствии ФК в электролите, приведен на рис. 4. Анионная миграция наблюдается уже при pH 2,0 даже для рутения, нанесенного на бумагу в виде перхлората. Анионная миграция фульвата рутения (IV) проявлена совершенно четко. С повышением pH до 7,3 еще более увеличивается анионная миграция обеих исходных форм рутения. Образование двух пиков в случае рутения, нанесенного на хроматограмму в виде перхлората (рис. 4, б, кривая 1), обусловлено относительно невысокой скоростью установления равновесия в системе Ru(IV)–ФК в условиях, когда фульватный комплекс не был синтезирован предварительно до опыта, а образовался в процессе эксперимента. Таким образом, электрофоретические исследования доказывают анионную природу комплексов рутения (IV) с ФК, доминирующих в диапазоне pH поверхностных вод.

Результаты исследования гидролиза и комплексообразования рутения с ФК использованы для расчета соотношения возможных форм рутения (IV) в реальных речных водах, а также модельных водах с цветностью 100

Таблица 2

Соотношение существующих форм рутения в природных и модельных водах
в зависимости от цветности и pH вод, %

Форма рутения (IV)	Исток р. Москвы (pH 5,28, цветность 442°)	р. Москва (pH 7,0, цветность 45°)	Модельные растворы*	
			цветность 12°	
			pH 5,0	pH 5,5
[Ru(OH) ₂ ²⁺]	0,91	4 · 10 ⁻³	25,45	3,788
[Ru(OH) ₄ ⁰]	9,07	99,97	63,70	94,60
[Ru(OH) ₂ SO ₄ ⁰]	—	10 ⁻³	1,53	0,23
[Ru(OH) ₂ Cl ₂ ⁰]	—	10 ⁻⁵	0,05	0,007
[Ru(OH) ₂ ФК ⁿ⁻]	90,02	0,03	9,48	1,38

*Модельные растворы приготовлены на основе речной воды.

Форма рутения (IV)	Модельные растворы*			
	цветность 28°		цветность 48°	
	pH 5,0	pH 5,5	pH 5,0	pH 5,5
[Ru(OH) ₂ ²⁺]	19,91	3,63	17,38	3,54
[Ru(OH) ₄ ⁰]	49,78	90,84	43,46	88,49
[Ru(OH) ₂ SO ₄ ⁰]	1,19	0,22	1,04	0,21
[Ru(OH) ₂ Cl ₂ ⁰]	0,04	0,007	0,03	0,007
[Ru(OH) ₂ ФК ⁿ⁻]	29,07	5,30	38,07	7,75

от 12 до 48° платино-кобальтовой шкалы, синтезированных на основе природных.

Расчет равновесий в водах был проведен с помощью ЭВМ на основе данных о валовой концентрации каждого из компонентов вод, в том числе ФК и рутения, данных о константах устойчивости макрокомпонентов вод и рутения с неорганическими и органическими лигандами природных вод.

При составлении уравнений баланса рутения были приняты следующие значения констант устойчивости:

для реакции образования Ru(OH)₄⁰



$\alpha_3 \alpha_4 = 2,5 \cdot 10^{18}$ (получено авторами); для сульфатного комплекса [Ru(OH)₂ SO₄⁰] $\beta_{11} = 1,44 \cdot 10^2$ [22]; для гидроксохлоридного комплекса [Ru(OH)₂ Cl₂⁰] $\beta_{11} = 6,2 \cdot 10^3$ [23]; для фульватного комплекса [Ru(OH)₂ ФКⁿ⁻] $\beta_{11} = 7,3 \cdot 10^5$ (получено авторами). Уравнение баланса рутения можно представить в виде:

$$C_{\text{Ru}_{\text{общ}}} = [\text{Ru}(\text{OH})_2^{2+}] + [\text{Ru}(\text{OH})_4^0] + [\text{Ru}(\text{OH})_2 \text{SO}_4^0] + [\text{Ru}(\text{OH})_2 \text{Cl}_2^0] + [\text{Ru}(\text{OH})_2 \text{ФК}^{n-}]$$

При составлении уравнений баланса были также использованы полученные нами данные по содержанию рутения в высокоцветных (442°) водах истока р. Москвы: 0,49 мкг/л в расчете на рутений. В обычных речных водах с колебаниями цветности от 10 до 50° содержание микрокомпонентов, как правило, на порядок ниже концентрации тех же элементов в высокоцветных водах, поэтому для вод с низкой цветностью при составлении уравнений баланса пользовались значением концентрации рутения в водах, на порядок меньшим, чем для истока р. Москвы, — 0,05 мкг/л. Полученные нами данные по содержанию рутения в пресных водах согласуются с результатами единичных работ, имеющихся в литературе, по содержанию рутения в океанических водах [24, 25].

Уравнения баланса были составлены также для каждого из макрокомпонентов природных и модельных вод. Равновесное соотношение форм было рассчитано по программе "Gibbs" на ЭВМ ЕС-1010. Данные по соотношению форм рутения в природных и модельных водах приведены в табл. 2.

Решающее влияние на соотношение форм рутения оказывают цветность вод (концентрация ФК) и величина pH. В высокоцветных водах главной формой существования (до 90%) являются гидроксофульватные комплексы. В водах с низкой цветностью в интервале pH 5–7 доминируют тетрагидроксокомплексы рутения (от 44 до 99%), причем резкое увеличение содержания этой формы в низкоцветных водах при изменении pH от 5,0 до 5,5 обусловлено интервалом pH, в котором находится изоэлектрическая область. Эта область лежит в интервале pH 5,1–8,0, и точка перегиба на кривой растворимости гидроксида рутения (IV) расположена при значении pH 5,1, выше этого значения pH в растворе доминируют дигидроксокомплексы рутения (IV).

При постоянном значении pH вклад фульватных комплексов увеличивается с ростом цветности вод; при постоянной цветности он падает с увеличением значения pH.

ВЫВОДЫ

Методом растворимости получены данные о составе и устойчивости комплексов, образующихся при взаимодействии Ru(IV) с фульвокислотами. Фульватные комплексы рутения (IV) состава Ru(IV): ФК = 1 : 1 при pH 5,0 и $\mu = 0,1$ (NaClO_4) имеют условную концентрационную константу устойчивости $\bar{\beta}_{11} = (0,73 \pm 0,22) \cdot 10^6$.

Методом фильтрации через сефадексы показано, что в смеси фульватных комплексов рутения (IV) при pH 5,0 доминируют соединения с молекулярной массой от 1500 до 5000. По данным электрофореза на бумаге установлено присутствие в системе Ru(IV)–ФК отрицательно заряженных фульватных комплексов рутения в широком диапазоне pH.

На основе данных по константам устойчивости комплексов рутения с ФК и полученных ранее значений констант гидролиза рутения, а также данных по содержанию в природных водах рутения и макрокомпонентов выполнен теоретический расчет существующих форм рутения в природных и модельных водах различного состава. Установлено, что в высокоцветных водах главной (до 90%) формой существования рутения являются фульватные комплексы. В водах с низкой цветностью доминируют тетрагидроксокомп-

лексы рутения (от 44 до 99%). При определенном значении pH вклад фульватных комплексов растет с ростом цветности вод и резко падает с увеличением pH при постоянной цветности вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стадомский В.Б. // Гидрохим. материалы. 1967. Т. 43. С. 171–175.
2. Кощеева И.Я. Формы рутения, существующие в природных водах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1984. 29 с.
3. Тимофеева-Ресовская Е.А. Тр. Ин-та биологии. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1963. Вып. 30. 77 с.
4. Brandstert J., Krivanek M., Vrestal J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1961. Sv. 26. S. 2596–25601.
5. Старицк И.Е., Косицын А.В. // Журн. неорган. химии. 1957. Т. 2, № 2. С. 444–451.
6. Варшал Г.М. и др. // Гидрохим. материалы. 1972. Т. 59. С. 143–151.
7. Хвостова В.П. Исследование состояния рутения и осмия в водных растворах и определение этих элементов в природных и промышленных объектах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1968. 25 с.
8. Автократова Т.Д. Аналитическая химия рутения. М.: Наука, 1962. 264 с.
9. Гинзбург С.И. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. 613 с.
10. Stoner G.A. // Anal. Chem. 1955. Vol. 27, N 7. P. 1186–1187.
11. Wehner P., Hindman J. // J. Phys. Chem. 1952. Vol. 56, N 1. P. 10–15.
12. Шленская В.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 2. С. 268–271.
13. Тихонов И.Г., Бодня В.А., Алимарин Й.П. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1975. № 6. С. 714–717.
14. Морозова Р.П., Яцимирский К.Б. // Журн. аналит. хим. 1969. Т. 24, № 8. С. 1183–1187.
15. Кощеева И.Я. и др. // Радиохимия. 1973. Т. 15, № 2. С. 177–180.
16. Wehner P., Hindman J. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. Vol. 79, N 9. P. 3911–3918.
17. Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Морозова Р.П. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26, № 5. С. 939–942.
18. Унифицированные методы анализа вод СССР. Л.: Гидрометеоиздат, 1978. Вып. 1. 143 с.
19. Варшал Г.М. и др. // Геохимия. 1975. № 10. С. 1581–1584.
20. Варшал Г.М. и др. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 10. С. 1826–1834.
21. Варшал Г.М. и др. // Геохимия. 1979. № 4. С. 598–608.
22. Вдовенко В.М., Лазарев Л.Н., Хворостин Я.С. // Радиохимия. 1965. Т. 7. № 2. С. 232–240.
23. Парамонова В.И., Латышев Е.Ф. // Там же. 1959. Т. 1, № 4. С. 458–464.
24. Батурина Г.Н. и др. // Геология океанов и морей: Тез. докл. VI Всесоюз. шк. морской геологии. М.: ИО АН СССР, 1984. Т. 3. С. 13–15.
25. Bekov G.I. et al. // Nature. 1984. Vol. 312. P. 748–750.

ФОРМЫ МИГРАЦИИ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

И.В. Кубракова, Г.М. Варшал, Ю.Ф. Погребняк, Т.Ф. Кудинова

ВВЕДЕНИЕ

Металлы группы платины характеризуются весьма низкой распространностью в земной коре: их кларки в породах варьируют от 10^{-7} до 10^{-5} . Данные об их содержании в природных водах до последнего времени отсутствовали [1–4]. По миграционной способности они отнесены к очень слабым мигрантам: коэффициент водной миграции $K_x \sim 0,001$ [5]. В последние годы в работах Ю.Ф. Погребняка и Э.М. Татьянкиной [6–10] получена первая информация о содержании платины и палладия в поверхностных водах районов рудных месторождений Забайкалья, различающихся характером платиновой минерализации. Для месторождений, в которых основной формой существования является самородная форма платиноидов, содержание платины и палладия во всех случаях не превышало 2 нг/л – предела обнаружения примененного этими авторами метода, включающего концентрирование благородных металлов адсорбцией на активированном угле из 5-литровых проб воды с последующим эмиссионно-спектральным определением платины и палладия [11]. В водах потоков рассеяния месторождений сульфидного типа содержание платины и палладия достигало 150 и 16 нг/л соответственно. В этих же работах в модельных экспериментах получены данные по растворимости платины и палладия в воде, в гидрокарбонатных системах, в системах с галогенидами, а также в системах, включающих практически все формы серы, возможные в природных водах: сульфатные, сульфитные, тиосульфатные, сульфидные.

Формы нахождения благородных металлов в природных водах ввиду отсутствия до последнего времени высокочувствительных аналитических методов определения их валового содержания и тем более методов исследования аналитических форм практически не изучены. Однако данные, полученные при изучении поведения двух других благородных металлов – золота и рутения – в природных водах, свидетельствуют о высокой подвижности этих элементов в зоне гипергенеза; большой вклад в увеличение их подвижности в земной коре вносит комплексообразование с растворенными органическими веществами поверхностных вод, главным образом, фульвокислотами [12–15] – полидисперсными, полифункциональными высокомолекулярными лигандами, по химической природе близкими к классу оксикислот [16, 17].

Для таких легко гидролизующихся элементов, как платина и палладий, важнейшим процессом, определяющим возможность их нахождения в фазе раствора, является гидролиз. В литературе имеются единичные данные по гидролизу платины и палладия. Они получены методами спектрофотометрии, потенциометрии, растворимости [18–21]. Поскольку известно, что результаты исследования гидролиза методом растворимости зависят от способа получения и времени старения водного оксида, используемого в качестве донной фазы, мы считали целесообразным в рамках настоящей работы провести дополнительные исследования гидролиза и комплексо-

образования палладия и платины в концентрационных условиях, близких к таковым в поверхностных водах, чтобы получить сопоставимые результаты для расчета констант устойчивости комплексных соединений палладия и платины с фульвокислотами по данным метода растворимости.

При исследовании форм нахождения элементов в природных водах существуют два главных подхода. Один из них – теоретический расчет равновесий в водах на основе данных о валовом содержании компонентов, а также данных о составе и устойчивости их комплексных соединений. Последние могут быть получены в модельных экспериментах в системах с теми лигандами, которые реально определяют формы нахождения элементов. Для поверхностных вод это прежде всего гидроксил-, фульват-, хлорид-, сульфат- и гидрокарбонат-ионы. Такие комплексообразующие вещества, как сульфид-, тиосульфат-, сульфит-, иодид-, бромид-ионы, в поверхностных водах отсутствуют. При исследовании комплексообразования с высокомолекулярными природными лигандами одним из наиболее информативных является метод растворимости [16]. Очевидно, что правильность результатов в этом случае зависит от способа получения донной фазы, достижения равновесия в исследуемых гетерофазных системах, способа отделения фазы раствора, чувствительности метода определения элемента в растворе.

Второй подход предполагает прямое экспериментальное определение существующих форм в пробах реальных вод, что является исключительно трудной экспериментальной задачей, реализуемой путем разделения этих форм с последующим определением каждой из них высокочувствительными аналитическими методами.

В настоящем исследовании ставились несколько задач: разработка аналитических методов, позволяющих с высокой чувствительностью определять концентрации палладия и платины в растворах и природных водах; получение в модельных экспериментах данных по гидролизу платины (IV) и палладия (II); изучение в модельных экспериментах комплексообразования платины и палладия с оксикислотами ароматического ряда как простейшими аналогами ФК; получение данных о составе и устойчивости комплексных соединений палладия и платины с ФК; теоретический расчет равновесий в водах с учетом полученных констант гидролиза и комплексообразования с ФК; получение количественной информации о концентрации платины и палладия в поверхностных водах зон рудных месторождений.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Исходный раствор хлорида палладия с концентрацией металла 5 мг/мл получали растворением навески палладиевой фольги в царской водке с последующим удалением азотной кислоты и переведением полученных солей в 2 М раствор HCl. Рабочие растворы хлорида палладия с концентрацией 0,02–0,5 мкг/мл для атомно-абсорбционного определения готовили разбавлением исходного раствора 2 М HCl.

Исходный раствор платины с концентрацией 5 мг/мл получали растворением навески платинохлористоводородной кислоты в хлористоводородной

Таблица 1
Химический состав исследуемых вод, М

Состав, показатель	оз. Луктур		Воды Луктурского района, pH 7,50	Воды Чинейского района, pH 6,90	р. Москва, pH, 7,0	Исток р. Москвы pH 6,44
	проба 1, pH 6,31	проба 2, pH 6,23				
Состав						
H ⁺	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$3,16 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3,63 \cdot 10^{-7}$
Na ⁺	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$
K ⁺	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
Ca ⁺	$4,25 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,35 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Mg ²⁺	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$
C _{Pt}	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	—	—
C _{Pd}	$9,4 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^{-10}$	$0,2 \cdot 10^{-10}$	$0,2 \cdot 10^{-10}$	—	—
HCO ₃ ⁻	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
SO ₄ ²⁻	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Cl ⁻	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$
OH ⁻	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$
C _{ФК общ}	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$30 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
C _{ФК своб}	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Цветность, градус платино-кобальтовой шкалы	48	50	30	30	50	670

кислоте. Титр раствора устанавливали гравиметрическим методом (осаждением тиомочевиной). Кислотность раствора 2 М. Рабочие растворы концентраций 0,05–1,0 мкг/мл готовили разбавлением исходного раствора.

Малорасторимый осадок водного оксида палладия получали по методике, предложенной в работе [18], нейтрализацией солянокислого раствора хлорида палладия раствором едкого натра. Осадок тщательно отмывали от хлорид-ионов (контроль по реакции с нитратом серебра).

Гидроксид платины получали нейтрализацией раствора платинохлористоводородной кислоты с pH 10 уксусной кислотой до pH 5. Осадок отмывали от хлорид-ионов очень разбавленным раствором хлорной кислоты.

ФК выделяли из высококоцветных вод истока р. Москвы методом адсорбционной хроматографии на угле БАУ [22] с последующим обессоливанием фракций ФК на катионите КУ-2. Содержание ФК в полученном концентрате 2500 мкг/мл.

Содержание платины и палладия, а также формы их нахождения изучали в экспериментах с природными водами из районов рудных месторождений, состав которых приведен в табл. 1. Для ультрафильтрации использовали мембранные фильтры Сынпор с диаметром пор 0,45 мкм.

Для фракционирования существующих в фульватных системах форм в модельных экспериментах и в экспериментах с реальными водами использовали сефадексы G-25 фирмы "Фармация" (Швеция). Для калибровки колонки сефадекса применяли водные растворы полизтиленгликолов (с молекулярной массой 300, 600, 1500) с концентрацией 2 мг/мл, водный раствор голубого декстрана ($M = 2$ млн.), с концентрацией 1 мг/мл, растворы глюкозы (0,1%).

Содержание платины и палладия в модельных растворах и реальных водах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией. Содержание органического вещества во фракциях определяли методом окисляемости [23] или спектрофотометрированием при $\lambda = 420$ нм [24].

АППАРАТУРА

Атомно-абсорбционный спектрофотометр фирмы "Перкин-Эльмер" модель 603, с графитовым атомизатором HGA-76B; спектрофотометр СФ-16; потенциометр pH-121; стеклянные колонки с сефадексом G-25 (высота 42,6 см, диаметр 1,6 см); установка для ультрафильтрации.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение платины и палладия в модельных растворах в интервале концентраций 0,005–1 мкг/мл проводили непламенным атомно-абсорбционным методом в стандартных температурно-временных режимах без предварительного концентрирования.

Определение платины и палладия в пробах вод непламенным атомно-абсорбционным методом проводили после непосредственного внесения аликвоты суспензии сорбента в атомизатор [25]. Для этих целей отфильтрованные через мембранные фильтры пробы объемом от 0,5 до 1,0 л кон-

центрировали примерно в 5 раз вымораживанием, разрушали природные органические вещества УФ-облучением подкисленного раствора и проводили извлечение благородных металлов на порошок (размер частиц 40–70 мкм) хелатообразующего сорбента ПОЛИОРГС-IV в статических условиях ($t = 100^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч). Сорбент отделяли от раствора, промывали, заливали 1 мл воды, тщательно перемешивали и аликвоту суспензии (50 мкл) вносили в атомизатор.

Программа цикла:

Сушка		Термообработка		Атомизация		Отжиг	
$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{с}$
110	100	I 1550 II 1000	20 10	2400 режим "газ- стоп"	4	2600	5

Определения проводили в печах с пиропокрытием. Воспроизводимость определения для концентраций порядка 0,1 мкг/мл составляет 2–3%, т.е. не ухудшается по сравнению с определением из растворов. Предел обнаружения 0,001 мкг/мл суспензии.

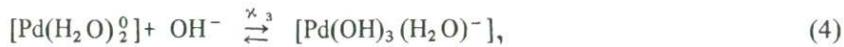
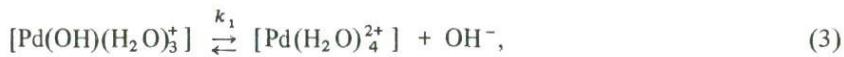
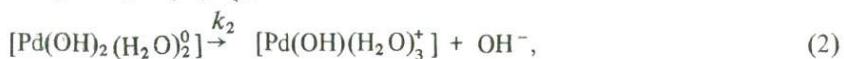
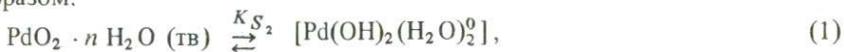
Методика изучения гидролиза. При исследовании гидролиза методом растворимости в качестве донной фазы использовали водные оксиды платины (IV) и палладия (II). Гидролиз изучали в интервале pH от 1 до 12,5 при $\mu \sim 0$ и $t = 25^\circ\text{C}$. Свежеосажденные осадки водных оксидов платины и палладия массой 30–50 мг помещали в конические колбы емкостью 50 мл, добавляли бидистиллированную воду, pH которой предварительно регулировали растворами едкого натра или хлорной кислоты в интервале от 1 до 12,5. Содержимое колб перемешивали с помощью аппарата для встряхивания жидкостей. Периодически из колб отбирали аликвотные части раствора объемом 3–5 мл и после ультрафильтрации через мембранные фильтры определяли концентрацию металла в растворе атомно-абсорбционным методом. Показано, что равновесие в растворах устанавливается в течение 3–7 сут.

Комплексообразование палладия и платины с ФК изучали методом растворимости с использованием в качестве донной фазы свежеосажденных гидроксидов. Техника эксперимента аналогична описанной выше. Эксперименты проводили на фоне концентрации ФК, изменяющейся от 25 до 375 мкг/мл при pH 5,4 ($t = 25^\circ\text{C}$). Показано, что равновесие в системе гидроксид палладия–ФК устанавливается в течение 5–7 сут, в системах гидроксид платины–ФК – не ранее чем через две недели.

Молекулярно-массовое распределение фульватных комплексов палладия и платины изучали методом фильтрации через колонку сепадекса G-25, предварительно откалиброванную по значениям молекулярных масс с помощью стандартных веществ. На колонку наносили 0,2–0,5 мл исследуемых равновесных растворов фульватных комплексов платины и палладия. Колонку промывали дистиллированной водой. Во фракциях элюата объемом 3 мл определяли концентрацию металла непламенным атомно-абсорбционным методом и концентрацию ФК – методом окисляемости или спектрофотометрическим методом при $\lambda = 420$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидролиз палладия и платины. Реакцию растворения водного оксида палладия в исследованном диапазоне рН можно представить следующим образом:



$$k_2 = \frac{[\text{Pd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3^+] [\text{OH}^-]}{[\text{Pd}(\text{OH})_2^0]}, \quad (6)$$

$$k_1 = \frac{[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}] [\text{OH}^-]}{[\text{Pd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3^+]}, \quad (7)$$

$$\kappa_3 = \frac{[\text{Pd}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2^0] [\text{OH}^-]}, \quad (8)$$

$$\kappa_4 = \frac{[\text{Pd}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Pd}(\text{OH})_3^-] [\text{OH}^-]}.$$

Данные по растворимости водного оксида палладия представлены в табл. 2.

Для интервала рН 1,0–3,3 выражение для растворимости может быть записано в виде:

$$S = [\text{Pd}(\text{OH})_2^0] + [\text{Pd}(\text{OH})^+] + [\text{Pd}^{2+}] = \quad (9)$$

$$= [\text{Pd}(\text{OH})_2^0] \left(1 + \frac{k_2 [\text{H}^+]}{K_w} + \frac{k_2 k_1 [\text{H}^+]^2}{K_w^2} \right).$$

Поскольку из зависимости растворимости от рН (рис. 1) видно, что отщепление или присоединение двух гидроксил-ионов в результате реакций (2), (3) и (4), (5) проходит в одну стадию, растворимость может быть вычислена по формуле:

$$S = [\text{Pd}(\text{OH})_2^0] \left(1 + \frac{K [\text{H}^+]^2}{K_w^2} \right).$$

$$K = k_2 k_1.$$

Таблица 2

Зависимость растворимости водного оксида палладия (II) от pH ($\mu \sim 0, t = 25^\circ \text{ C}$)

pH	Концентрация палладия		$-\lg C_{\text{Pd}}$	pH	Концентрация палладия		$-\lg C_{\text{Pd}}$
	мкг/мл	моль/л			мкг/мл	моль/л	
1,00	266	$2,51 \cdot 10^{-3}$	2,60	6,60	0,033	$3,16 \cdot 10^{-7}$	6,50
1,50	26,7	$2,51 \cdot 10^{-4}$	3,60	6,70	0,042	$3,98 \cdot 10^{-7}$	6,40
2,00	4,21	$3,98 \cdot 10^{-5}$	4,40	7,00	0,040	$3,98 \cdot 10^{-7}$	6,40
2,20	3,0	$2,82 \cdot 10^{-5}$	4,55	10,8	0,018	$4,47 \cdot 10^{-7}$	6,35
2,50	0,60	$5,62 \cdot 10^{-6}$	5,25	11,1	0,53	$5,01 \cdot 10^{-6}$	5,30
2,60	0,33	$3,16 \cdot 10^{-6}$	5,50	11,3	0,67	$6,31 \cdot 10^{-6}$	5,20
3,00	0,11	$1,00 \cdot 10^{-6}$	6,00	11,8	2,11	$2,00 \cdot 10^{-5}$	4,70
3,15	0,07	$7,08 \cdot 10^{-7}$	6,15	12,7	114	$1,07 \cdot 10^{-3}$	2,97
3,70	0,07	$7,08 \cdot 10^{-7}$	6,15	12,8	101	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
5,50	0,03	$2,82 \cdot 10^{-7}$	6,55				

Отсюда

$$\lg S = \lg [\text{Pd}(\text{OH})_2^0] + \lg K + 2\lg [\text{H}^+] - 2\lg K_w,$$

получаем формулу для расчета константы нестабильности

$$\lg K = \lg S - 2\lg [\text{H}^+] - \lg S_0 + 2\lg K_w. \quad (10)$$

Результаты расчета константы нестабильности водного оксида палладия (II) следующие:

pH	1,0	1,5	2,0	2,4	3,0
pK	22,1	22,1	21,8	21,7	21,5

$$pK_{\text{ср}} = 21,8 \pm 0,3 (n = 5; \alpha = 0,95).$$

Для щелочной области ($\text{pH} > 11$) растворимость определяется формулой:

$$\begin{aligned} S &= [\text{Pd}(\text{OH})_2^0] \left(1 + \frac{\kappa_3 K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{\kappa_3 \kappa_4 K_w^2}{[\text{H}^+]^2} \right) \approx \\ &\approx [\text{Pd}(\text{OH})_2^0] \kappa_3 \kappa_4 \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2}, \end{aligned} \quad (11)$$

или

$$\lg S = \lg [\text{Pd}(\text{OH})_2^0] + \lg (\kappa_3 \kappa_4) + 2\lg K_w - 2\lg [\text{H}^+].$$

Логарифм произведения последовательных констант устойчивости $\kappa_3 \kappa_4$ равен 4,65. Растворимость гидроксида палладия в изоэлектрической области ($\text{pH } 3-11$) равна $3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

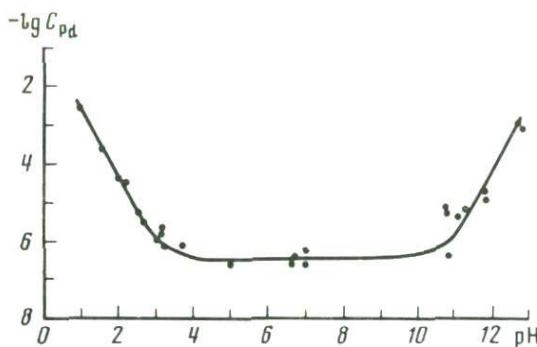


Рис. 1. Зависимость растворимости водного оксида палладия от pH ($\mu \sim 0, t = 0,25^\circ\text{C}$)

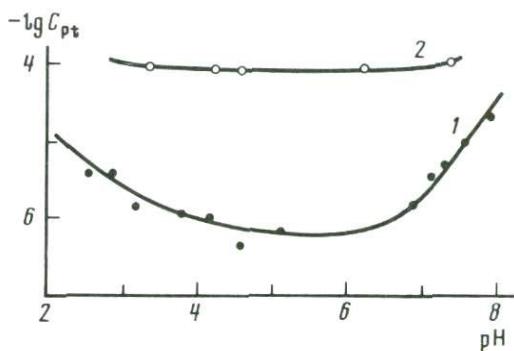


Рис. 2. Зависимость растворимости водного оксида платины от pH
1 — в воде; 2 — в присутствии 70 мкг/мл ФК

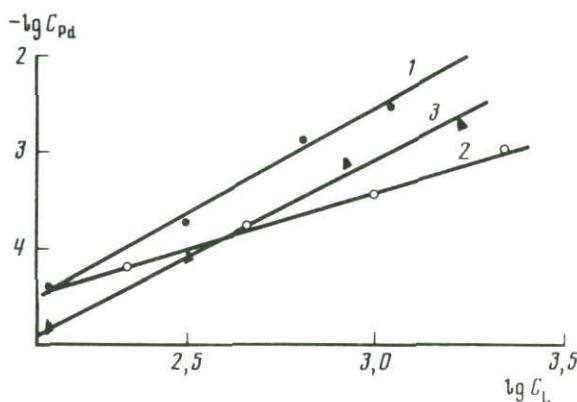


Рис. 3. Зависимость растворимости водного оксида палладия от концентрации ароматических кислот (C_L)

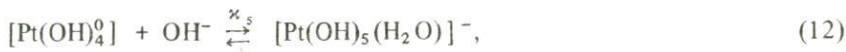
1,2 — 2,4-диоксibenзойная кислота, pH 5 и pH 7 соответственно; 3 — 3,4,5-триоксibenзойная кислота

Таблица 3

Зависимость растворимости водного оксида платины от pH
($\mu \sim 0$, $t = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{Pt}_0} = 0,02 \text{ мкг/мл}$)

pH	Концентрация комплекса платины в равновесном растворе		-lg C_{Pt}	pH	Концентрация комплекса платины в равновесном растворе		-lg C_{Pt}
	мкг/мл	моль/л			мкг/мл	моль/л	
2,60	0,78	$3,98 \cdot 10^{-6}$	5,40	5,15	0,16	$7,94 \cdot 10^{-7}$	6,10
2,90	0,78	$3,98 \cdot 10^{-6}$	5,40	6,90	0,31	$1,58 \cdot 10^{-6}$	5,80
3,20	0,31	$1,58 \cdot 10^{-6}$	5,80	7,15	0,78	$3,98 \cdot 10^{-6}$	5,40
3,80	0,25	$1,25 \cdot 10^{-6}$	5,90	7,30	0,98	$5,01 \cdot 10^{-6}$	5,30
4,20	0,22	$1,12 \cdot 10^{-6}$	5,95	7,60	1,95	$1,00 \cdot 10^{-5}$	5,00
4,60	0,10	$5,01 \cdot 10^{-7}$	6,30	7,95	17,4	$8,91 \cdot 10^{-5}$	4,05

Реакции растворения водного оксида платины могут быть представлены следующим образом:



$$\kappa_5 = \frac{[\text{Pt}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^-]}{[\text{OH}^-] [\text{Pt}(\text{OH})_4^0]},$$



$$\kappa_6 = \frac{[\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}]}{[\text{OH}^-] [\text{Pt}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^-]}.$$

$$\begin{aligned} S &= [\text{Pt}(\text{OH})_4^0] + [\text{Pt}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^-] + [\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}] = \\ &= [\text{Pt}(\text{OH})_4^0] + \kappa_5 [\text{OH}^-] [\text{Pt}(\text{OH})_4] + \kappa_5 \kappa_6 [\text{OH}^-]^2 [\text{Pt}(\text{OH})_4] = \\ &= [\text{Pt}(\text{OH})_4] \left\{ 1 + \frac{\kappa_5 K_w}{[\text{H}^+]^2} + \frac{\kappa_5 \kappa_6 K_w^2}{[\text{H}^+]^2} \right\}. \end{aligned}$$

Полагаем, что реакции (12) и (13) проходят в одну стадию. Тогда

$$S = S_0 \left\{ 1 + \frac{\kappa_5 \kappa_6 K_w^2}{[\text{H}^+]^2} \right\},$$

$$\lg S - \lg S_0 = \lg \left\{ 1 + \frac{\kappa_5 \kappa_6 K_w^2}{[\text{H}^+]^2} \right\}.$$

Обозначим $\kappa_5^* = \kappa_5 K_w$, $\kappa_6^* = \kappa_6 K_w$,
тогда

$$\lg S - \lg S_0 = \lg \left\{ 1 + \frac{\kappa_5^* \kappa_6^*}{[\text{H}^+]^2} \right\}.$$

При высоких концентрациях OH^-

$$\lg S - \lg S_0 = \lg (\kappa_5^* \kappa_6^*) - 2 \lg [\text{H}^+].$$

В точке пересечения асимптот

$$\lg (\kappa_5^* \kappa_6^*) - 2 \lg [\text{H}^+] = 0,$$

$$\lg (\kappa_5^* \kappa_6^*) = -2\text{pH}.$$

Данные по растворимости водного оксида платины представлены в табл. 3 и на рис. 2. По этим данным графическим методом Дирссена, описанным выше, рассчитывали последовательные константы устойчивости пента- и гексагидроксокомплексов платины(IV): поскольку точка пересечения асимптот соответствует $\text{pH } 6,7$, $\lg (\kappa_5^* \kappa_6^*) = -13,4$, $\kappa_5^* \kappa_6^* = 4,0 \cdot 10^{-14}$ и $\kappa_5 \kappa_6 = 4,0 \cdot 10^{14}$.

При исследовании комплексообразования палладия с веществами индивидуальной природы использовали оксикислоты ароматического ряда (2,4-диоксибензойную, 3,4,5-триоксибензойную, 1,2,4,5-бензолтетракарбоновую кислоты), которые являются основными структурными фрагментами ФК природных вод.

На рис. 3 представлены зависимости растворимости водного оксида палладия от концентрации оксикислот. Можно видеть, что в системах водный оксид палладия—оксикислота состав образующегося комплекса зависит от положения оксигрупп. Если заместители в бензольном кольце находятся в *ортоположении* (2,4-диоксибензойная кислота), образуется комплекс Pd : L состава 1 : 1, в случае *метаположения* (3,4,5-триоксибензойная кислота) образуется комплекс Pd : L состава 1 : 2. Состав комплекса зависит также от кислотности среды: с 2,4-диоксибензойной кислотой при $\text{pH } 5$ происходит образование комплекса Pd : L состава 1 : 2, а при $\text{pH } 7$ состава 1 : 1. В последнем случае, вероятно, имеет место хелатообразование, и возникающие при этом стерические препятствия мешают присоединению второго лиганда.

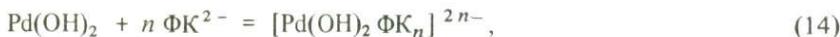
Комплексообразование с фульвокислотами. В модельных системах водный оксид палладия—ФК и водный оксид платины—ФК наблюдали значительное увеличение (практически на два порядка) растворимости водных оксидов во всем интервале pH (рис. 2,4 и 5).

Процессы растворения в фульватных системах можно представить системой уравнений, включающей гидролитические равновесия, равновесия в реакциях диссоциации ФК и равновесия в реакциях взаимодействия доминирующих в данных условиях гидроксокомплексов металлов с ФК:



$$\bar{K}_1 = \frac{[\text{HFK}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{FK}]},$$

$$\bar{K}_2 = \frac{[\text{FK}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HFK}^-]},$$



$$\beta_{11} = \frac{[\text{Pd(OH)}_2 \text{ФК}^{2-}]}{[\text{ФК}^{2-}] [\text{Pd(OH)}_2]} =$$

$$= \frac{(C_{\text{Pd}_{\text{общ}}} - C_{\text{Pd}_0}) \{ [\text{H}^+]^2 + \bar{K}_1 [\text{H}^+] + \bar{K}_1 \bar{K}_2 \}}{C_{\text{ФК}} \bar{K}_1 \bar{K}_2 C_{\text{Pd}_0} (1 + K [\text{H}^+]^2 / K_w^2)}.$$

Экспериментальные данные по зависимости растворимости фульвата палладия от концентрации ФК в равновесном растворе над осадками гидроксида приведены в табл. 4 и на рис. 4. Представленные результаты показывают, что среднее значение $\lg \bar{\beta}_{11} = 7,3 \pm 0,1$, $\bar{\beta}_{11} = (2,1 \pm 0,4) \cdot 10^7$.

Из этих данных стехиометрический коэффициент реакции комплексообразования n найден в соответствии с уравнением (14) как тангенс угла наклона α прямой, отражающей зависимость концентрации металла от концентрации ФК в логарифмических координатах. Значение $\operatorname{tg} \alpha$ свидетельствует об образовании в системе комплексов состава 1 : 1. Величины констант устойчивости образующихся комплексов приведены в табл. 4.

Установлено, что в процессе комплексообразования происходит подкисление раствора, указывающее на возможность хелатообразования с отщеплением протона. При этом количество выделяющихся протонов пропорционально количеству ФК в растворе, что подтверждает факт образования в системе водный оксид палладия–фульвокислота комплекса состава 1 : 1.

Расчет константы устойчивости для реакции



можно провести по формуле:

$$\beta_{11} = \frac{[\text{Pt(OH)}_4 \text{ФК}^{2-}]}{[\text{Pt(OH)}_4] [\text{ФК}^{2-}]} =$$

$$= \frac{(C_{\text{Pt}_{\text{общ}}} - C_{\text{Pt}_0}) [\text{H}^+]^2 \{ [\text{H}^+]^2 + \bar{K}_1 [\text{H}^+] + \bar{K}_1 \bar{K}_2 \}}{C_{\text{Pt}_0} \kappa_5 \kappa_6 K_w^2 \bar{K}_1 \bar{K}_2 C_{\text{ФК}}}.$$

Среднее значение $\bar{\beta}_{11} = (6,83 \pm 0,17) \cdot 10^7$ (табл. 5). Хелатообразование платины с ФК подтверждается тем, что с увеличением концентрации ФК в системе происходит подкисление раствора, пропорциональное концентрации ФК, причем тангенс угла наклона прямой в координатах $(-\lg C_{\text{ФК}})$ – pH равен 1 (рис. 6).

Молекулярно-массовое распределение фульватных комплексов изучали на колонке сефадекса G-25. Результаты, полученные при фильтровании равновесных растворов фульватных комплексов палладия и платины, представлены на рис. 7 и 8. Можно видеть, что кривые элюирования, построенные по данным атомно-абсорбционного определения металлов во фракциях объемом 3 мл, и кривые элюирования ФК симбатны на всем протя-

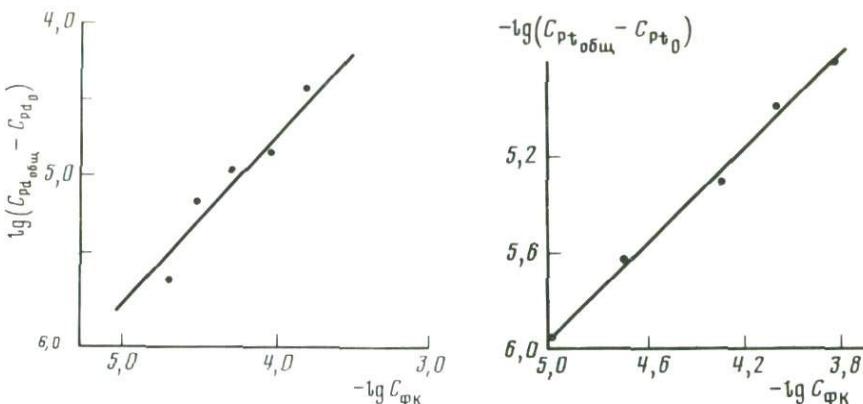


Рис. 4. Зависимость растворимости гидроксида палладия от концентрации фульвокислот в растворе (рН 5,3)

Рис. 5. Зависимость растворимости водного оксида платины от концентрации ФК в растворе (рН 5,3)

жении, что свидетельствует о комплексообразовании гидроксидов со всеми фракциями ФК – от высокомолекулярных ($M_w \approx 1500$) до низкомолекулярных ($M_w \approx 200$).

Основная масса металлов и основная масса ФК элюируются в первых фракциях с объемом выхода 40–45 мл. Полнота вымывания фульватных комплексов платины и палладия с колонки сефадекса составляет соответственно 90 и 98%. Низкомолекулярные неорганические комплексы палладия полностью задерживаются на колонке (очевидно, за счет восстановления и сорбции); аналогичные комплексы платины (например, гидроксохлоридные) вымываются почти полностью, что отражается на выходных кривых в виде характерного размытого пика (см. рис. 8), объем выхода которого (52 мл) не совпадает с объемом выхода комплексов платины с низкомолекулярными органическими веществами вод (70 мл).

В модельных экспериментах в присутствии ФК наблюдали увеличение на 2 порядка растворимости водных оксидов платины и палладия. Таким образом, можно полагать, что именно фульватные комплексы вносят наиболее существенный вклад в баланс миграционных форм благородных металлов в природных водах.

Это положение подтверждено теоретическим расчетом равновесий в природных водах, отобранных в районах рудных месторождений, а также натурными экспериментами, состоявшими в многократном фракционировании концентратов этих вод на сефадексах.

Расчет произведен с помощью ЭВМ на основе данных по устойчивости гидроксо- и фульватных комплексов, полученных в работе, данных по валовому составу вод, их цветности и рН (см. табл. 1), данных по концентрациям платины и палладия и литературных данных по устойчивости комплексов макрокомпонентов вод с ФК [12, 17].

Комплексообразование с хлорид-ионом в концентрационных условиях реальных вод не учитывали, так как в нейтральной области даже при су-

Таблица 4

Зависимость растворимости водного оксида палладия от концентрации ФК в растворе при pH 5,3 (время контакта 10 дн, $\mu \approx 0$, средневесовая молекулярная масса ассоциатов ФК при pH 5,3 равна 2200)

Концентрация ФК		Концентрация Pd		$C_{\text{Pd общ}} - C_{\text{Pd}_0}$, моль/л	$-\lg(C_{\text{Pd общ}} - C_{\text{Pd}_0})$	$-\lg C_{\text{ФК}}$	$\lg \beta_{11}$
мкг/мл	моль/л	мкг/мл	моль/л				
0	0	0,04	$3,7 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—
25	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,07	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	6,54	4,95	—
50	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,19	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	5,85	4,64	7,05
75	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,44	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	5,42	4,46	7,29
125	$5,7 \cdot 10^{-5}$	1,00	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	5,04	4,24	7,43
225	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,26	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	4,94	3,99	7,29
375	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,19	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	4,52	3,76	7,45

Таблица 5

Зависимость растворимости водного оксида платины (IV) от концентрации ФК в растворе при pH 5,3 ($K_{S_4} = 1,0 \cdot 10^{-6}$, $\mu = 0$, время контакта 21 сут)

Концентрация комплекса платины в растворе ($C_{\text{Pt общ}} - C_{\text{Pt}_0}$)		$-\lg(C_{\text{Pt общ}} - C_{\text{Pt}_0})$	Концентрация ФК		$-\lg C_{\text{ФК}}$	$\beta_{11} \cdot 10^{-7}$
мкг/мл	моль/л		мкг/л	моль/л		
0,40	$2,1 \cdot 10^{-6}$	5,96	25	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,94	6,92
0,64	$3,3 \cdot 10^{-6}$	5,64	50	$2,3 \cdot 10^{-5}$	4,94	7,24
1,20	$6,0 \cdot 10^{-6}$	5,30	125	$5,7 \cdot 10^{-5}$	4,24	6,31
2,15	$2,0 \cdot 10^{-5}$	5,00	225	$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,99	7,08
3,40	$2,6 \cdot 10^{-5}$	4,80	375	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,76	6,61

Таблица 6

Соотношение химических форм платины и палладия в поверхностных водах Забайкалья, %

Формы элементов	Оз. Луктур		Воды Луктурского района (pH 6,50, цветность 30°)	Воды Чинейского района (pH 6,90, цветность 30°)	р. Москва (pH 5,30, цветность 50°)	Исток р. Мокквы (pH 6,44, цветность 670°)
	проба 1 (pH 6,31, цветность 48°)	проба 2 (pH 6,23, цветность 50°)				
Pd(OH) ₂	6,5	6,1	28,6	21,7	6,5	—
[Pd(OH) ₂ ФК] ²⁻	93,5	93,9	71,4	78,3	93,5	100
Pt(OH) ₄	—	—	2,8	6,6	0,2	—
[Pt(OH) ₆] ²⁻	—	—	81,3	1,7	0,9	—
[Pt(OH) ₄ ФК] ²⁻	100	100	16,7	76,8	98,9	100

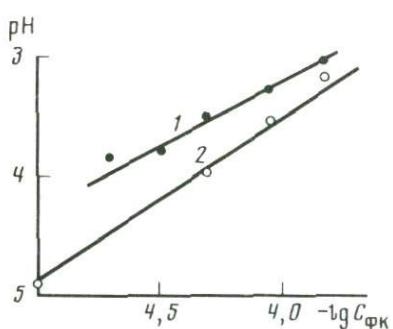


Рис. 6

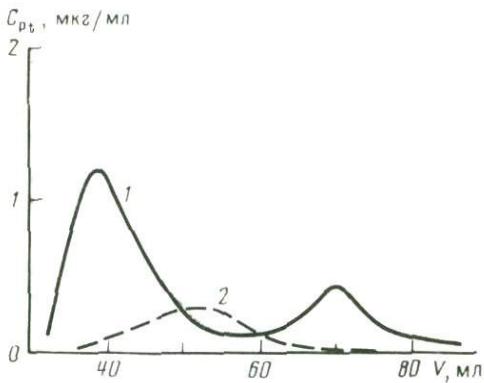


Рис. 8

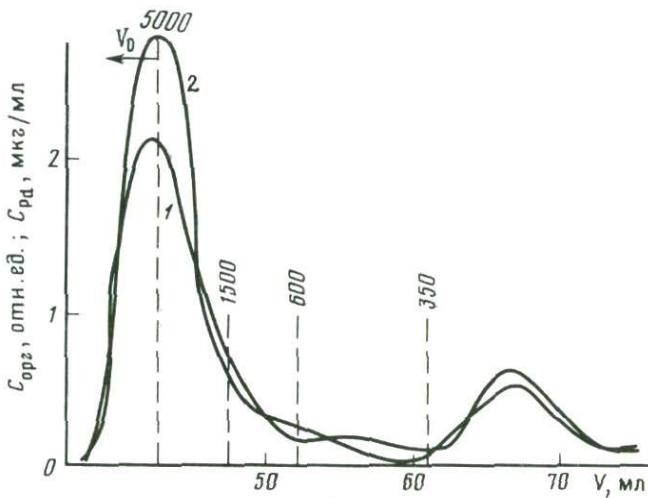


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость pH раствора от концентрации ФК

1 – гидроксид палладия; 2 – водный оксид платины

Рис. 7. Выходные кривые фульватных комплексов палладия на колонке сефадекса G-25 (модельный эксперимент)

1 – окисляемость; 2 – концентрация палладия во фракциях

Рис. 8. Выходные кривые комплексов платины на колонке сефадекса G-25

1 – фульватный комплекс; 2 – гидроксохлоридный комплекс

щественно более высоких концентрациях хлоридов их присутствие в системе не увеличивает растворимости гидроксидов палладия и платины [18].

Результаты теоретического расчета соотношения существующих форм платины и палладия в водах приведены в табл. 6. Для сравнения приведены также данные по соотношению форм этих элементов в воде р. Москвы

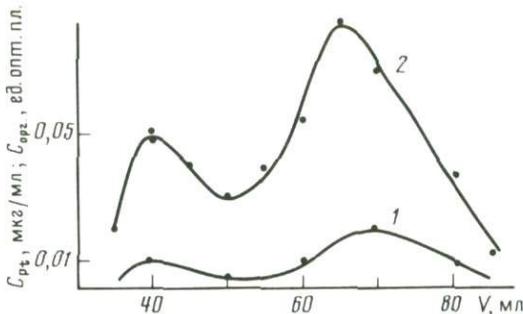


Рис. 9. Выходные кривые комплексов платины, присутствующих в природных водах, на колонке сефадекса G-25

1 – концентрация платины во фракциях; 2 – оптическая плотность

и ее высокоцветном истоке. Можно видеть резкую зависимость соотношения форм от цветности вод и pH. Но во всяком случае, для вод с цветностью $\sim 50^\circ$ платино-кобальтовой шкалы и выше главной миграционной формой платины и палладия являются фульватные комплексы (90–100%). Вклад этих комплексов снижается при повышении pH.

Натурный эксперимент был проведен с водой из района Чинейского рудопроявления. Пробу воды объемом 3 л концентрировали вымораживанием в 10 раз и аликовотную часть концентрата (2 мл) наносили на колонку сефадекса G-25, затем колонку промывали дистиллированной водой. Отбирали фракции объемом 5 мл. Эксперимент повторяли 7 раз, объединяли фракции с одинаковыми объемами выходов и далее в этих фракциях, содержащих комплексные соединения платины и палладия с близкими молекулярными массами, определяли металлы сорбционно-атомно-абсорбционным методом. Содержание растворенных органических веществ определяли спектрофотометрическим методом ($\lambda = 250$ нм).

И органические вещества, и платина найдены во всем исследованном диапазоне молекулярных масс от 5000 до 180. Для растворенных органических веществ вод данного региона характерно доминирование органических веществ с молекулярной массой от 180 до 600 (рис. 9). Именно с этой фракцией связана большая часть платины.

Таким образом, в результате исследования процессов гидролиза и комплексообразования в условиях поверхностных вод показано, что миграционная способность платины и палладия резко увеличивается в присутствии растворенных органических веществ за счет комплексообразования, а доминирующей формой существования этих металлов в поверхностных водах являются их прочные высокомолекулярные фульватные комплексы.

ЛИТЕРАТУРА

- Хокс Х.Е., Уэббс Дж. С. Геохимические методы поиска минеральных месторождений. М.: Мир, 1964. 486 с.
- Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1973. 159 с.
- Дривер Дж. Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985. 440 с.
- Гордеев В.В. // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 5. С. 29–50.
- Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высш. шк., 1966. 392 с.

6. Погребняк Ю.Ф., Татьянкина Э.М. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247, № 2. С. 468–471.
7. Погребняк Ю.Ф., Татьянкина Э.М. // Там же. 1980. Т. 252, № 5. С. 1238–1242.
8. Погребняк Ю.Ф., Татьянкина Э.М. // Там же, 1981. Т. 259, № 3. С. 711–714.
9. Погребняк Ю.Ф., Татьянкина Э.М. // Сов. геология. 1982. № 1. С. 115–125.
10. Погребняк Ю.Ф., Толочко В.В. Гидрогеохимические методы поиска рудных месторождений в Забайкалье. Новосибирск: Наука, 1985. 96 с.
11. Погребняк Ю.Ф., Татьянкина Э.М. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35, № 10. С. 2034–2037.
12. Варшал Г.М. и др. // Там же. 1983. Т. 38, № 9. С. 1590–1599.
13. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н. // Геохимия. 1984. № 3. С. 413–420.
14. Варшал Г.М. и др. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по геохимии углерода. М.: ГЕОХИ, 1981. С. 127.
15. Кощеева И.Я. Формы рутения, существующие в природных водах: Дис. . . . канд. хим. наук. М., 1984. 244 с.
16. Варшал Г.М. // Методы анализа природных и сточных вод. М.: Наука, 1977. Т. 5. С. 95–107. (Проблемы аналитической химии).
17. Варшал Г.М. и др. // Геохимия. 1979. № 4. С. 598–608.
18. Калабина Л.В. Состояние палладия (II) и платины (IV) в растворах минеральных кислот и некоторых комплексообразующих агентов: Автореф. дис. . . . канд. хим. наук. Киев, 1971. 29 с.
19. Sillen L.J., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. Section 1: Inorganic ligands. L.: Burlington, 1964. 25 p.
20. Izatt R.M., Eatough D., Christensen J.J. // J. Chem. Soc. A. 1967. N 8. P. 1301–1304.
21. Набиванец Б.И., Калабина Л.В. // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. С. 1595–1599.
22. Варшал Г.М. и др. // Гидрохим. материалы. 1972. Т. 59. С. 143–151.
23. Унифицированные методы исследования качества вод. Т. 1. Методы химического анализа вод. М.: СЭВ. 1977. С. 431–435.
24. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. С. 470–474.
25. Кубракова И.В. и др. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 12. С. 2205–2209.

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

УДК 543.848; 543.064

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДА И БРОМА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Л.С. Хинтибидзе, Г.Д. Супаташвили, Н.К. Карсанидзе

Для определения иода и брома в объектах окружающей среды часто применяют разные варианты объемного иодометрического метода [1–5]. Метод чувствителен, надежен и обладает широким диапазоном относительно количеств определения указанных элементов. Однако длительная процедура подготовки проб создает затруднения при проведении массовых анализов.

Определению иода и брома мешают органические вещества, ионы железа и магния [1, 2, 4, 5]. Влияние органических веществ устраниется термической обработкой подщелоченных проб [1, 5]. Для отделения Fe^{3+} и Mg^{2+} их осаждают в виде гидроксидов [4, 5] или же из сухого щелочного остатка, полученного при выпаривании проб, иодиды и бромиды экстрагируют этанолом [1, 2, 4]. С этой целью остаток тщательно растирают в течение 5–7 мин с 5–10 мл этанола, процедуру повторяют 6–7 и более раз. Подготовка одной пробы в среднем продолжается примерно 1 ч и требует от 30 до 50 мл этанола. Часть этанола можно регенерировать, однако этим осложняется и так длительная и трудоемкая процедура анализа. Гораздо проще отделение гидроксидов железа и магния, однако при этом не исключаются частичные потери иода и брома [1, 6]. И.А. Gonчарова применила вместо этанола для обработки сухого остатка горячую воду, однако не всегда смогла достичь приемлемых результатов [5].

Полученные нами данные показывают, что влияние Mg^{2+} на результаты определения иода в наибольшей степени проявляется на последнем этапе анализа — при титровании иода тиосульфатом. С увеличением количества магния в растворе и продолжительности контакта $\text{I}_2 - \text{Mg}^{2+}$ увеличивается отрицательная ошибка определения иода (рис. 1). Его определению как в модельных растворах, так и в природных водах не мешает количество Mg^{2+} до 5 мг в пробе; дальнейшее увеличение содержания магния в растворе приводит к резкому возрастанию абсолютной и относительной ошибки (табл. 1).

Для упрощения сложной и неэкономичной процедуры отделения катионов, мешающих определению иода и брома, мы применили метод ионообменной хроматографии. Наиболее подходящим для этой цели ока-

Рис. 1. Зависимость относительного отклонения результатов определений иода от содержания магния

1 — модельные растворы; 2 — природные воды

зался катионит КУ-2 в H^+ -форме. При катионировании нейтральных растворов мы получили заниженные результаты. С увеличением кислотности раствора "потери" иода и брома уменьшаются и при 0,2–0,4 N растворе по серной кислоте иод и бром количественно вымываются из колонки.

Катионит готовили по общепринятой методике: 10 г катионита КУ-2 (диаметр зерн 0,25–0,5 мм) обрабатывали 1 : 3 HCl до отрицательной реакции на Fe^{3+} , помещали в стеклянную колонку с внутренним диаметром 0,5 см и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Для получения Na^+ -формы катионита через колонку пропускали 50 мл 10%-ного раствора NaCl и промывали катионит водой до количественного вымывания Cl^- .

Определяемые количества иода и брома находятся в области микроД ультрамикроколичеств, поэтому к чистоте применяемых реагентов предъявляются особо строгие требования. При проведении экспериментов мы в основном пользовались рекомендациями, приведенными в работах [1–5]. K_2CO_3 получали из дважды перекристаллизованного $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [1]. NaCl и H_3BO_3 очищали трехкратной перекристаллизацией. Раствор NaOCl получали по методике, описанной в работах [1, 3]. Остальные реагенты были квалификации х.ч., чистоту которых проверяли контрольными определениями иода и брома.

Для титрования применяли микробюретки с делениями на 0,01 мл со специальными наконечниками, обеспечивающими получение капель объемом не больше 0,01 мл.

Из различных методик иодометрического определения иода и брома мы выбрали вариант, разработанный В.Л. Хухия [2, 3], который рекомендует также И.А. Гончарова для определения иода и брома в природных водах [5]. По этой методике 10–15 мл анализируемого раствора слабо подкисляют 0,2 N H_2SO_4 (проба метилоранжевой бумагой), добавляют 3–5 капель свежеприготовленной бромной воды и в течение 2–3 мин нагревают на электроплитке (до начала кипения). К горячему раствору добавляют 1–2 капли 10%-ного раствора HCOONa , охлаждают струей воды, вводят несколько кристаллов KI и после подкисления 0,5 мл 2 N H_2SO_4 иод титруют 0,001 N раствором тиосульфата натрия в присутствии 0,5%-ного раствора крахмала.

Суммарное содержание иода и брома определяют в другой аликовтной части (10 мл). Раствором серной кислоты pH доводят до 5 (проба универсальной индикаторной бумагой), добавляют насыщенные растворы NaCl и H_3BO_3 (1,0 и 1,5 мл соответственно), затем прибавляют 3–4 капли

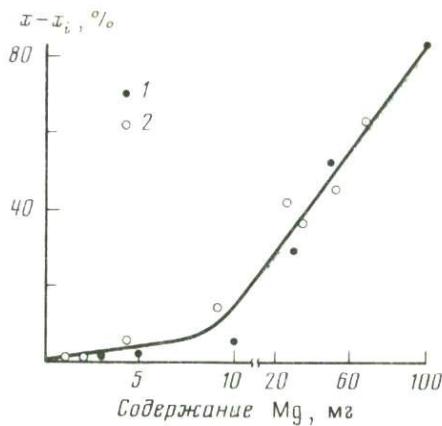


Таблица 1

Проверка результатов определения иода в разнотипных водах методом
"введенено—найдено" (введено по 5 мкг иода)

Объект отбора (проба)	Σ_{I} , г/л	Количество Mg, мг	Индекс воды	Объем, л
Дождевая вода	0,02	1	$C_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	1,0
		2		2,0
р. Кура	0,26	5	$C_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	0,5
		10		1,0
оз. Севан	0,72	26	C_{I}^{Mg}	0,5
		52		1,0
Черное море	17,5	33	C_{I}^{Na}	0,1
		66		0,2

NaOCl и в течение 10 мин раствор нагревают на кипящей водяной бане. К горячему раствору добавляют 4–5 капель 10%-ного раствора NaCOONa, кипятят ~3 мин и охлаждают под струей воды. В раствор вводят несколько кристалликов KI, подкисляют 3 мл 2 N H₂SO₄, добавляют каплю 5%-ного молибдата аммония и титруют иод тиосульфатом. Если при введении KI до подкисления раствора выделится иод (что указывает на наличие остатка гипохлорита), то его можно связать, оттитровав тиосульфатом, и затем анализ продолжается по описанной схеме.

Определение по данной методике 3–100 мкг иода и брома в стандартных и модельных растворах показало, что средняя относительная ошибка определения составляет 3,0–3,5 %, а относительное стандартное отклонение равно 0,02–0,03 (табл. 2–4).

С учетом возможности ионообменного отделения катионов, мешающих определению иода и брома, подготовку проб вод можно вести по следующей схеме. Отфильтрованную пробу, содержащую 3–30 мкг иода и брома, слабо подщелачивают 0,2 N K₂CO₃ и в стакане выпаривают до 20–25 мл, концентрат переносят в платиновую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Чашку нагревают в муфельной печи при температуре 450–500 °C, охлаждают и выщелачивают небольшими порциями горячей бидистиллированной воды. Раствор (20–25 мл) фильтруют, нейтрализуют 2 N H₂SO₄ и добавляют ее избыток 3,0 мл. Подкисленный раствор пропускают через катионит в H⁺-форме со скоростью ~1 мл/мин. Колонку промывают 30–40 мл бидистиллята, элюят подщелачивают 2 N K₂CO₃, выпаривают до ~20 мл, концентрат переносят в мерную колбу на 25 мл. Объем раствора доводят до 25,0 мл, и определение продолжают по описанной выше методике.

По данной методике содержание иода и брома было определено в разнотипных водах (табл. 1 и 5). Правильность результатов оценена методом "введенено—найдено" и параллельным определением иода и брома путем их экстракции этанолом [2]. Статистическая обработка полученных данных показывает, что при отделении мешающих катионов методом ионообменной хроматографии точность определения не понижается (см. табл. 2).

Прямое определение, мкг			Катионирование, мкг		
в пробе	найдено	разность	в пробе	найдено	разность
3,2	8,4	+0,2	3,3	8,3	0,0
6,2	10,9	-0,3	6,5	11,4	-0,1
2,3	6,7	-0,6	2,5	7,4	-0,1
4,4	8,2	-1,2	5,0	10,3	+0,3
6,7	7,9	-3,8	10,0	14,1	-0,9
8,6	10,2	-3,4	19,1	24,6	+0,5
3,8	6,3	-2,5	5,4	10,2	-0,2
4,6	5,8	-3,8	10,4	15,7	+0,3

Ионообменный метод подготовки проб был применен нами и для определения иода и брома в почвах, во взвеси и осадках водоемов. Навеску тонкоизмельченной пробы (1 г и более) смешивали с двукратным количеством смеси K_2CO_3 и ZnO (массовое отношение K_2CO_3 и ZnO 1 : 0,4) и помещали в фарфоровый тигель, в который предварительно вводили ~0,5 г смеси. Пробу сверху также накрывали ~1 г смеси поташа с оксидом цинка и в течение 25–30 мин нагревали в муфельной печи при 700°C. Спек охлаждали и выщелачивали ~20÷25 мл горячего бидистиллята, раствор фильтровали, нейтрализовали 5 N H_2SO_4 и добавляли ее избыток (2,0 мл). Раствор катионировали и дальше вели определение по описанной выше методике.

Анализ данных, полученных при определении иода и брома в почвах, взвеси и осадках (табл. 2,6–10), показывает, что предложенная схема подготовки проб обеспечивает приемлемые результаты определений. Относительное отклонение результатов определений меньше 10% следует признать невысоким, учитывая низкое содержание определяемых элементов и сложность состава носителей.

Предложенная схема подготовки проб использована нами для определения некоторых форм иода в почвах (табл. 11). Для выделения водорасторимых форм иода к 5 г навески добавляли 50 мл бидистиллята, 3–4 раза в сутки энергично взбалтывали и через 5 сут фильтровали суспензию через мембранные фильтры. В фильтрате иод определяли так же, как в пробах природных вод.

При определении органического иода исходили из допущения, что в почвах иод в основном связан с гуминовыми веществами [7]. Поэтому для выделения этой формы применили дегуминирующую смесь (0,1 M $Na_4P_2O_7$, в 0,1 M $NaOH$ [8]): 2–3 г навески обрабатывали 20 мл этой смеси; через 3 сут фазы разделяли центрифугированием, осадок промывали водой, и в нем определяли содержание иода. По разности между валовым содержанием и полученным результатом рассчитывали содержание органически связанныго иода (см. табл. 11).

При ограниченных массе и объеме проб изучение распределения иода

Таблица 2

Проверка результатов определения иода и брома микрообъемным и фотометрическим методами с отделением мешающих элементов катионированием

Элемент	Способ проверки*	Объект анализа	Экспериментальный материал, номер таблицы	Количество анализов	Диапазон определения, мкг	Разность, %	Стандартное отклонение	
							S	S _r
<i>Микрообъемный метод</i>								
I	A	Растворы	3	20	3–50	3,5	0,45	0,03
Br	A	"	4	24	5–100	3,0	0,86	0,02
I	B	Воды	1	8	7,4–24,6	2,2	0,43	0,03
I	C	"	5	12	0,08–8,25**	7,3	0,05	0,05
Br	C	"	5	12	0,10–78,9**	4,5	0,58	0,06
I	B	Почвы	6	16	5,1–9,7	5,0	0,38	0,05
I	C	"	8	9	3,0–6,2	8,2	0,39	0,09
Br	B	"	7	16	8,1–12,3	6,8	0,78	0,08
I	C	Взвеси	9	12	2,0–8,2	6,1	0,34	0,07
I	C	Осадки	10	14	1,9–7,0	6,7	0,32	0,07
<i>Фотометрический метод</i>								
I	C	Воды	12	16	0,3–2,1	8,8	0,73	0,10

* А – анализ стандартных растворов, В – метод "введенено–найдено", С – сравнение с результатами, полученными по другой методике.

** Результаты в мг/л.

Таблица 3

Результаты определения иода в стандартных растворах (число определений 4)

Количество иода, мкг		Ошибка определения		Количество иода, мкг		Ошибка определения	
взято	найдено	абсолютная, мкг	относительная, %	взято	найдено	абсолютная, мкг	относительная, %
3,0	3,3	+0,3	10,0	20,0	9,7	-0,3	3,0
	3,2	+0,2	6,7		10,5	+0,5	5,0
	2,9	-0,1	3,3		18,9	-1,1	5,5
	3,1	+0,1	3,3		20,8	+0,8	4,0
5,0	4,7	-0,3	6,0	50,0	20,6	+0,6	3,0
	5,0	0,0	0,0		20,5	+0,5	2,5
	5,3	+0,3	6,0		49,5	-0,5	1,0
	5,2	+0,2	4,0		49,7	-0,3	0,6
10,0	9,6	-0,4	4,0	50,2	50,2	+0,2	0,4
	9,8	-0,2	2,0		49,7	-0,3	0,6

Таблица 4
Результаты определения брома в стандартных растворах

Количество брома, мкг		Ошибка определения		Количество брома, мкг		Ошибка определения	
взято	найдено	абсолютная, мкг	относительная, %	взято	найдено	абсолютная, мкг	относительная, %
5,0	4,8	-0,2	4,0	30,0	29,9	-0,1	0,3
	5,2	+0,2	4,0		29,7	-0,3	1,0
	5,2	+0,2	4,0		31,6	+1,6	5,3
	4,7	-0,3	7,5		31,2	+1,2	4,0
10,0	9,7	-0,3	3,0	50,0	50,4	+0,4	0,8
	10,5	+0,5	5,0		49,1	-0,9	1,8
	9,5	-0,5	5,0		50,6	+0,6	1,2
	10,2	+0,2	2,0		51,1	+1,1	2,2
20,0	20,8	+0,8	4,0	100,0	101,7	+1,7	1,7
	19,6	-0,4	2,0		98,7	-1,3	1,3
	21,6	+1,6	8,0		99,6	-0,4	0,4
	20,6	+0,6	3,0		101,0	+1,0	1,0

Таблица 5

Результаты определения иода и брома в минеральных водах с отделением мешающих элементов экстракцией этанолом и катионированием на КУ-2

Источник минеральной воды, место отбора проб	Σ_I , г/л	Индекс воды	Концентрация иода, мг/л		Концентрация брома, мг/л	
			экстракция	катионирование	экстракция	катионирование
Боржоми источник № 2	5,80	C_I^{Na}	0,48	0,50	1,12	1,22
источник № 41	6,30	C_I^{Na}	0,32	0,34	0,81	0,84
Зваре	5,10	C_{II}^{Na}	0,38	0,40	2,55	2,68
Саирме	6,10	C_{II}^{Na}	0,32	0,35	0,81	0,86
Пховели	26,00	Cl_I^{Na}	8,40	8,25	77,25	78,90
с. Велисцихе	3,76	Cl_I^{Na}	0,09	0,10	0,26	0,27
с. Тетрицклеби	0,77	S_{II}^{Na}	0,19	0,21	1,05	0,99
с. Ахтала сопка	15,50	Cl_I^{Na}	0,22	0,21	17,10	18,00
источник	16,20	Cl_I^{Na}	0,41	0,44	18,40	18,80
г. Тбилиси						
скважина № 1	0,31	S_{II}^{Na}	0,09	0,10	0,13	0,14
скважина № 2	0,38	Cl_I^{Na}	0,32	0,35	0,81	0,86
скважина № 7	0,44	S_{II}^{Na}	0,07	0,08	0,10	0,10

Таблица 6

Проверка правильности определения иода в почвах методом "введено—найдено"
с отделением мешающих элементов катионированием на КУ-2

Количество иода, мкг				Разность	
в навеске	введено	всего	найдено	абсолютная, мкг	относительная, %
3,1	2,0	5,1	4,8	-0,3	5,9
			5,4	+0,3	5,9
			5,4	+0,3	5,9
			5,5	+0,4	7,8
3,1	5,0	8,1	8,5	+0,4	4,9
			8,2	+0,1	1,2
			8,6	+0,5	5,8
			8,7	+0,6	7,4
4,7	2,0	6,7	6,3	-0,4	6,0
			7,1	+0,4	6,0
			6,4	-0,3	4,5
			7,0	+0,3	4,5
4,7	5,0	9,7	10,1	+0,4	4,1
			10,1	+0,4	4,1
			9,4	-0,3	3,1
			9,9	+0,2	2,1

Таблица 7

Проверка правильности определения брома в почвах методом "введено—найдено"
с отделением мешающих элементов катионированием на КУ-2

Количество брома, мкг				Разность	
в навеске	введено	всего	найдено	абсолютная, мкг	относительная, %
5,1	3,0	8,1	8,7	+0,6	7,4
			7,8	-0,3	3,7
			8,9	+0,8	9,9
			8,7	+0,6	7,4
5,1	5,0	10,1	10,0	-0,1	1,0
			9,1	-1,0	9,9
			11,0	+0,9	8,9
			10,8	+0,7	6,9
7,3	3,0	10,3	9,5	-0,8	7,8
			10,3	0,0	0,0
			11,4	+1,1	10,7
			11,1	+0,8	7,7
7,3	5,0	12,3	11,4	-0,9	7,3
			13,1	+0,8	6,5
			13,4	+1,1	8,9
			12,8	+0,5	4,1

Таблица 8

Результаты определения иода в почвах с отделением мешающих элементов экстракцией этанолом и катионированием на КУ-2

Место отбора проб	Почва	Горизонт, см	Содержание иода, мкг/г		Разность	
			экстракция	катионирование	мкг	%
с. Ахалшени	Серо-бурая	0-10	3,5	3,8	0,3	7,9
	"	10-20	3,1	3,5	0,4	11,4
г. Ахмета	Подзолистая	0-10	5,0	5,4	0,4	7,4
с. Икалто	Каштановая	0-10	4,3	4,7	0,4	8,5
пос. Кварели	Луговая	0-10	3,3	3,0	0,3	10,0
пос. Лагодехи	Аллювиальная	0-10	3,1	3,3	0,2	6,1
	"	10-20	2,8	3,1	0,3	9,7
с. Нукриани	Чернозем	0-10	6,8	6,2	0,6	9,7
	"	10-20	5,8	6,0	0,2	3,3

Таблица 9

Результаты определения иода во взвеси речных вод с определением мешающих элементов экстракцией этанолом и катионированием на КУ-2

Место отбора проб	Средняя высота бассейна <i>h</i> , км	Содержание иода, мкг/г		Разность	
		экстракция	катионирование	абсолютная	относительная
				мкг	%
р. Кура					
пос. Ахалдаба	1,6	6,3	6,7	+0,4	6,0
г. Мцхета	1,2	7,4	7,0	-0,4	5,7
с. Шихлы	1,1	7,7	8,2	+0,5	6,1
р. Арагви, устье	1,6	4,2	4,2	0,0	0,0
р. Риони					
с. Глола	2,4	2,5	2,5	0,0	0,0
с. Гумати	1,7	4,4	4,8	+0,4	8,3
р. Ингури					
с. Дарчели	1,8	4,2	3,9	-0,3	7,7
устье	1,8	4,4	4,1	-0,3	7,3
р. Кодори, устье	1,7	5,0	5,2	+0,2	3,8
р. Цхцкали, устье	1,7	4,6	5,0	+0,4	8,0
р. Чанчахи, с. Шови	2,7	2,7	3,0	+0,3	10,0
р. Мулхура, с. Мулахи	2,8	2,0	1,8	-0,2	10,0

Таблица 10

Результаты определения иода в донных отложениях рек и водоемов
с отделением мешающих элементов экстракцией этанолом
и катионированием на КУ-2

Место отбора проб	Горизонт, см	Содержание иода, мкг/г		Разность	
		экстракция	катионирование	абсолютная, мкг	относительная, %
р. Кура, г. Мцхета	0-10	6,6	7,0	+0,4	5,7
р. Арагви, устье	0-10	3,8	4,1	+0,3	7,3
р. Риони, с. Гумати	0-10	4,0	4,3	+0,3	7,0
р. Мна, ущелье Трусо	0-5	2,1	2,3	+0,2	8,7
р. Девдораки, устье	0-5	1,6	1,9	+0,3	15,8
оз. Севан	ст. 2	4,8	5,2	+0,4	7,7
	2-5	4,6	4,6	0,0	0,0
	5-10	4,2	4,5	+0,3	6,7
ст. 23	0-2	5,0	5,2	+0,2	3,8
	2-5	4,2	4,5	+0,3	6,7
	5-10	4,2	4,5	+0,3	6,7
оз. Паравани	0-10	6,2	5,9	-0,3	5,1
	10-20	6,0	6,4	+0,4	6,3
оз. Сагамо	0-10	7,2	6,8	-0,4	5,9

Таблица 11

Содержание гумуса и некоторых форм иода в почвах
(доля от общего содержания иода), %

Место отбора проб	Гумус	Iобщ, мг/кг	Водорастворимый иод		Iorg
			20° С	80° С	
с. Ахалшени	2,3	3,8	10,4	12,8	20,9
	2,0	3,5	13,4	16,0	20,9
г. Ахмета	3,2	5,4	7,3	9,9	31,4
с. Икалто	3,5	4,7	8,2	12,1	32,8
г. Кварели	1,9	3,0	12,7	15,6	15,2
г. Лагодехи	2,1	3,3	12,7	16,0	18,9
	1,8	3,1	10,1	12,6	15,2
с. Нукриани	6,8	6,2	8,3	10,3	40,0
	6,2	6,0	7,7	10,8	36,8

Таблица 12

Результаты определения иода в пресных водах объемным (I) и фотометрическим (II) методами

Объект и место отбора проб	$\Sigma_{\text{И}}$, мг/л	Индекс воды	Содержание иода, мкг/л		Разность	
			I	II	абсолютная, мкг/л	относительная, %
Дождь, г. Тбилиси	20	$C_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	3,4	3,0	-0,4	11,8
Снег, пос. Цхнети	14	$C_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	2,7	3,0	+0,3	11,1
р. Кура, с. Шихлы	492	$S_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	8,8	8,1	-0,7	8,0
р. Арагви, устье	244	$C_{\text{II}}^{C_{\text{Ca}}}$	9,9	10,5	+0,6	6,1
р. Иори, пос. Сиони	218	$C_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	6,3	5,8	-0,5	7,9
р. Вере, г. Тбилиси	819	$S_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	4,2	4,7	+0,5	11,9
р. Храми, устье	436	$C_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	7,4	8,0	+0,6	8,1
р. Мчишта, устье	270	$C_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	12,0	11,1	-0,9	7,5
р. Джева, устье	240	$C_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	9,1	8,2	-0,9	9,9
р. Агстев, г. Казах	314	$C_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	6,3	5,8	-0,5	7,9
р. Гетик, устье	287	$C_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	6,5	6,9	+0,4	6,2
р. Дзикнагет, устье	284	$C_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	7,2	6,7	-0,5	6,9
р. Дебеда, устье	300	$C_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	7,3	8,3	+1,0	13,7
оз. Паравани	73	$C_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	6,3	6,7	+0,4	6,3
оз. Сагамо	87	$C_{\text{II}}^{\text{Ca}}$	5,9	5,3	-0,6	10,2
оз. Севан	720	C_{I}^{Mg}	19,1	20,6	+1,5	7,9

Таблица 13

Распределение иода в объектах окружающей среды

Объекты	Количество проб	Размерность	Содержание иода		
			минимальное	максимальное	среднее
Атмосферные осадки	3	мкг/л	2,7	3,4	3,1
Реки	12	"	4,2	12,0	7,5
Озера	4	"	5,9	19,1	10,4
Минеральные воды	12	мг/л	0,08	8,25	0,94
Взвеси рек	12	мг/кг	2,0	8,2	4,7
Осадки рек	5	"	1,9	7,0	3,9
Осадки озер	9	"	4,5	6,8	5,3
Почвы	9	"	3,0	6,2	4,3

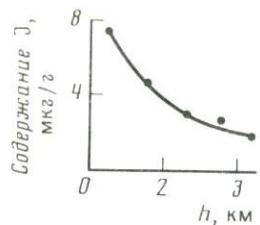


Рис. 2. Зависимость содержания иода во взвеси и донных осадках от средней абсолютной высоты бассейна рек

и брома в объектах окружающей среды микрообъемным иодометрическим методом затруднено. Более подходящими являются фотометрические методы. С этой целью мы тщательно проверили возможность фотометрического определения иода в природных водах, основанного на взаимодействии иода с малахитовым зеленым [9]. Разность между результатами, полученными иодометрическим и фотометрическим методами, значительна (табл. 2 и 12), однако сравнительно высокая чувствительность фотометрического метода позволяет в 10 раз уменьшить объем анализируемой пробы.

Полученный в процессе проверки метод фактический материал (табл. 5, 8–13) частично восполняет некоторые пробелы, существующие в геохимии иода и брома. Подтверждены ранее полученные результаты [10] по распределению иода и брома в поверхностных водах (см. табл. 12), установлена зависимость их содержания от класса минеральных вод (см. табл. 5).

С учетом полученных нами результатов (см. табл. 9), а также средней мутности вод рек ($\sim 0,5 \text{ г/л}$) и содержания растворенного иода ($10,7 \text{ мкг/л}$) [10] рассчитано, что доля взвешенной формы в миграции иода составляет $\sim 18\%$ от общего его содержания. Установлено, что содержание общего иода, а также некоторых его форм в почвах определяется содержанием гумуса (табл. 14): с увеличением содержания последнего в почвах увеличивается содержание общего и органического иода, но уменьшается доля водорастворимых форм.

Нами практически впервые получены данные о содержании иода во взвеси и донных отложениях пресных водоемов (см. табл. 9, 10 и 13). Несмотря на ограниченность данных, выявлена четкая обратная связь

Таблица 14

Зависимость содержания иода и форм его существования
в почвах от содержания гумуса

Гумус, %	Количество проб	$I_{\text{общ}}, \text{мг/кг}$	$I_{\text{орг}}$		$I_{\text{вод}}, \% \text{ от } I_{\text{общ}}$	
			мг/кг	% от $I_{\text{общ}}$	20°C	80°C
<2	3	3,2	0,6	18,8	12,1	14,7
2–3	2	3,6	0,7	19,4	11,6	14,4
3–5	2	5,1	1,7	33,3	7,8	11,0
>5	2	6,1	2,3	37,7	8,0	10,6

между средней абсолютной высотой бассейна рек и содержанием иода в твердых фазах рек (рис. 2). Причиной вертикальной стратификации распределения иода является седиментационное фракционирование взвеси по течению рек, в результате которого понижается мутность вод и увеличивается доля тонкой фракции в твердых фазах водоемов. Как известно, с увеличением дисперсности во взвеси и осадках увеличивается содержание глинистых минералов, органоминеральных частиц, а также содержание органического углерода, гуминовых и фульвокислот [11, 12]. Эти изменения в составе твердых фаз влекут за собой накопление ряда микроэлементов, в том числе и иода. Разность в гранулометрическом и минералогическом составе взвеси и осадков также обуславливает некоторое преобладание содержания иода во взвеси речных вод (см. табл. 13).

Результаты, полученные нами и другими исследователями [7], показывают, что основным носителем иода в почвах, взвеси и осадках водоемов являются гумусовые кислоты. По содержанию гуминовых и фульвокислот осадки озер превосходят осадки и взвеси рек [11], они соответственно содержат наибольшее количество иода (см. табл. 13).

ЛИТЕРАТУРА

1. Селиванов Л.С. // Тр. биогеохим. лаб. АН СССР. 1946. Т. 8. С. 8–72.
2. Хухия В.Л. // Тр. Тбил. ун-та. 1941. Т. 20. С. 111–122.
3. Хухия В.Л. // Современные методы химического анализа природных вод. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 87–98.
4. Гончарова И.А. Гидрохим. материалы. 1955. Т. 23. С. 138–157.
5. Гончарова И.А. // Современные методы химического анализа природных вод. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 80–86.
6. Бояринова Л.Г. Роль сорбционных процессов в распределении иода и брома в природных водах: Автoref. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1975. 23 с.
7. Каспаров С.В. Формы органических соединений йода в почвах, их трансформация и доступность растениям: Автoref. дис. ... канд. биолог. наук. М., 1980. 25 с.
8. Кононова М.М. Органическое вещество почвы. М.: Наука, 1963. 314 с.
9. Покатилов Ю.Г. Биогеохимия микроэлементов и эндемические болезни в Баргузинской котловине. Новосибирск: Наука, 1983. С. 29–40.
10. Супаташвили Г.Д. // Геохимия. 1977. № 3. С. 461–470.
11. Махарадзе Г.А., Супаташвили Г.Д., Варшал Г.М. // Сообщ. АН ГССР. 1978. Т. 90, № 3. С. 625–628.
12. Супаташвили Г.Д., Пцкишладзе Т.А., // Там же. 1980. Т. 99, № 1. С. 129–132.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЕДИ СООСАЖДЕНИЕМ НА ДИСУЛЬФИДЕ НАФТИЛВИСМУТОЛА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЕ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

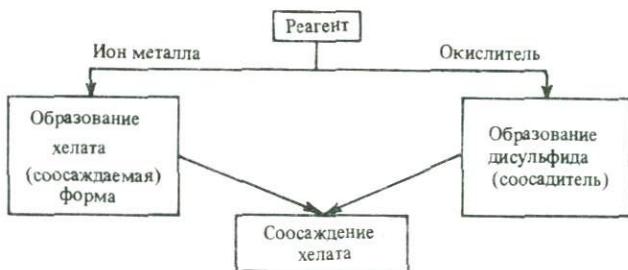
Л.Н. Симонова, М. Гранда, Э. Перес

ВВЕДЕНИЕ

Определение следов металлов в природных и питьевых водах представляет большие трудности из-за необходимости предварительного их концентрирования. Используются такие методы концентрирования, как экстракция, ионный обмен, выпаривание, соосаждение [1].

При использовании метода соосаждения органические соосадители обладают рядом преимуществ перед неорганическими, так как первые более селективны. Это связано с механизмом их действия: они могут быть индифферентны [2] или могут образовывать комплексные соединения с соосаждающим ионом. Весьма перспективно использование серосодержащих органических реагентов, способных образовывать малорастворимые дисульфиды (коллекторы), на которых соосаждается комплексное соединение металла с этим реагентом (соосаждаемая форма) [3].

Процессы, происходящие в растворе, можно представить схемой:



После концентрирования определение иона металла может быть проведено различными инструментальными методами, среди которых наиболее часто используется в практике метод атомной абсорбции [4].

Важной задачей является определение следов меди в питьевых и природных водах. Настоящая работа посвящена изучению возможности использования 5-меркапто-3-(нафтил-2)-1,3,4-тиадиазолтиона (далее нафтилвисмутол) для концентрирования меди методом соосаждения и определения ее методом атомной абсорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водный раствор нафтилвисмутола готовили из его калиевой соли, синтезированной по методике [5].

Стандартный раствор соли меди(II) готовили из металлической меди фирмы "Мерк" чистоты 99,5 % растворением ее в азотной кислоте плотностью 1,5 с последующим выпариванием раствора с серной кислотой плот-

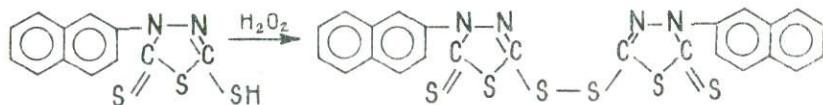
ностью 1,83. В качестве буферных растворов использовали смеси уксусной кислоты с хлоридом аммония.

pH растворов измеряли на pH-метре Руу—Unicam модель 292 со стеклянным электродом. Использовали реагенты квалификации ч.д.а. и циклогексанон фирмы "Мерк".

Измерение оптической плотности проводили на атомно-абсорбционном приборе Varian модель Techtron AA4 с лампой полого катода для меди, используя пламя воздух-пропан и на приборе фирмы "Карл Цейс" модели AAS-1N для пламени воздух-акрилен.

Соосаждение проводили в терmostатированной ячейке с магнитной мешалкой при температурах $(22 \pm 70) \pm 1^\circ\text{C}$ из исходных объемов растворов 50–500 мл.

Нафтиловисмутол образует с медью (II) в широком интервале pH от 1 до 8 достаточно прочное комплексное соединение ($\lg \beta_n = 18,3 \pm 0,5$) с отношением Cu : R = 1 : 2, плохо растворимое в воде. С другой стороны, нафтиловисмутол окисляется пероксидом водорода до дисульфида:



Определен оптимальный интервал pH, при котором комплексное соединение с нафтиловисмутолом количественно соосаждается на его дисульфиде. Для этого к 100 мл раствора с различными значениями pH, содержащих 10 мкг меди(II), добавляли 9,5 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора нафтиловисмутола, содержащего 15 мг реагента и 1 мл 1%-ного раствора H_2O_2 . Нагревали 30 мин до 40°C и осадок фильтровали через фильтрующее устройство, описанное в работе [6]. Фильтры с осадком сушили на воздухе, и осадок растворяли в 5 мл циклогексанона. Медь в экстрактах определяли атомно-абсорбционным методом, используя пламя воздух–пропан или воздух–акрилен. Количественное соосаждение меди происходит в интервале pH 1,7–5,0, что совпадает с областью pH максимального образования соосадителя. При более высоких значениях pH коагуляция осадка ухудшается, и он частично проходит сквозь фильтр. Далее работу проводили при pH 3–4, что соответствует как полному образованию комплексного соединения меди(II) с нафтиловисмутолом, так и количественному соосаждению его на дисульфиде нафтиловисмутола (рис. 1). Полноту соосаждения меди контролировали атомно-абсорбционным методом. Предварительно подбирали условия получения хорошо фильтрующегося осадка. Использовали мембранные фильтры Синтпор с диаметром пор 0,3 мкм и бумажные фильтры "синяя лента".

Для растворения осадка дисульфида с соосажденным на нем комплексным соединением меди опробовали различные кислородсодержащие органические растворители, пригодные для последующего атомно-абсорбционного определения. Наиболее подходящими для этой цели оказались кетоны, из которых для работы выбран циклогексанон. Образующиеся осадки хорошо растворялись в 5 мл циклогексанона.

Природа окислителя не влияет на количественное окисление нафтил-

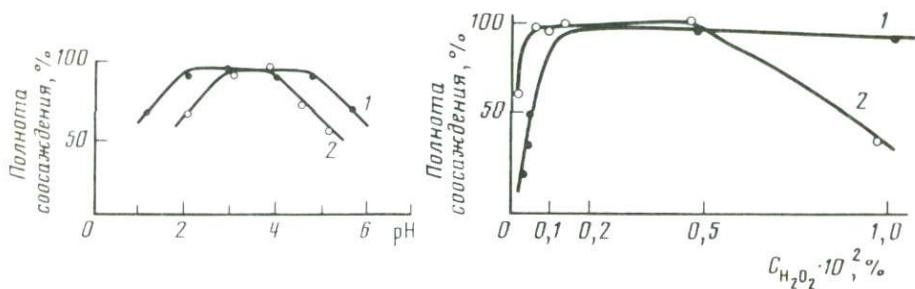


Рис. 1. Зависимость соосаждения меди с дисульфидом нафтил- (1) и бензилвисмутола (2) от рН раствора

Рис. 2. Влияние окислителя (H_2O_2) на полноту соосаждения меди на дисульфидах нафтил- (1) и бензилвисмутола (2)

висмутола и на полноту соосаждения меди на образующемся дисульфиде. Для дальнейшей работы выбрана простая методика с пероксидом водорода. При рН 3–4 изучено влияние избытка окислителя и показано, что он не влияет на соосаждение меди на дисульфиде нафтилвисмутола. Дальнейшую работу проводили с общей концентрацией H_2O_2 в растворе 0,01% (рис. 2). Для соосаждения 10 мкг меди необходимо не менее 15 мг нафтилвисмутола.

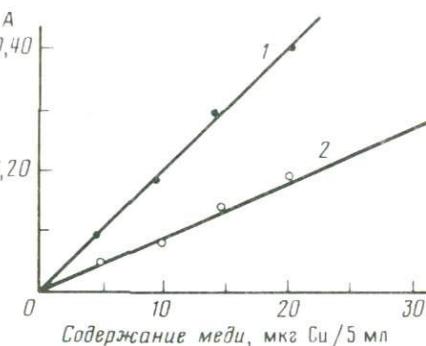
Температура влияет на скорость образования, коагуляцию и соосаждение комплекса меди: при комнатной температуре соосаждение происходит медленно, образующийся осадок проходит сквозь фильтр. Соосаждение проводили при 40–50° С, увеличение температуры выше 50° С не влияет на соосаждение. Оптимальное время выдерживания осадка после прибавления реагентов составляет 15–20 мин.

Аналогичное исследование было проведено с 5-меркапто-3-бензил-1,3,4-тиадиазолтионом (бензилвисмутолом). Ранее он был использован для экстракционного концентрирования кадмия, меди, свинца, висмута и сурьмы и их последующего атомно-абсорбционного определения в циклогексановых экстрактах [7, 8]. Реагент был синтезирован по методике, предложенной в работе [5], применяли свежеприготовленные водные растворы его калиевой соли.

Медь(II) соосаждается на дисульфиде бензилвисмутола в более узком интервале рН – от 3 до 4 (см. рис. 1). Необходим больший избыток реагента (20 мг), что связано с большей растворимостью комплексного соединения меди (II) с этим реагентом и его меньшей прочностью ($\lg \beta_n = 11,98 \pm 0,22$). Избыток пероксида водорода, не влияющий на соосаждение в случае нафтилдисульфида, уменьшает соосаждение меди на дисульфиде бензилпроизводного. Вероятно, это связано с более сильными восстановительными свойствами бензилвисмутола, который частично переводит $\text{Cu}(\text{II})$ в $\text{Cu}(\text{I})$ (что ранее доказано нами методом ЭПР) и с существованием в растворе нескольких редокс-систем. Общая концентрация H_2O_2 в растворе не должна превышать $10^{-3}\%$. Образующийся тонкодисперсный осадок плохо коагулирует, необходимы его длительное выдерживание перед фильтрованием и использование мембранных фильтров. Оптическая плот-

Рис. 3. Градуировочные графики для определения меди после ее соосаждения в виде соответствующих комплексных соединений на дисульфидах нафтил- (1) и бензилвисмутолов (2)

Прибор Varian модель Techtron AA4, пламя воздух–пропан, ток питания лампы 3 мА, высота пламени 12 мм



ность циклогексаноновых экстрактов после растворения комплекса меди(II) с бензилвисмутолом, соосажденного на его дисульфиде, несколько ниже, чем для нафтиловисмутола (рис. 3), поэтому для дальнейших исследований был выбран нафтиловисмутол и его дисульфид.

К 100 мл раствора с pH 3–4, содержащего 10 мкг меди, добавляли 13 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора нафтиловисмутола. Перемешивали, нагревали в термостатированной ячейке при 40°C в течение 5 мин, добавляли 1 мл 1%-ного раствора H_2O_2 , продолжали перемешивание и нагревание еще 20 мин. Осадок отфильтровывали через бумажный фильтр "синяя лента", промывали водой и высушивали 1 ч в сушильном шкафу при 80°C. Сухой осадок растворяли в 5 мл циклогексанона. Поглощение экстракта измеряли на атомно-абсорбционном спектрофотометре, используя медную лампу с полым катодом и смеси воздуха с пропаном или ацетиленом. Прямая зависимость оптической плотности от концентрации меди наблюдается в интервале концентраций 5–20 мкг в 5 мл экстракта.

Определено содержание меди в пробах питьевой воды. Оно составило 0,007 мг/л (при $S_r = 0,14$), что меньше допускаемого Всемирной организацией здравоохранения количества (1,5 мг/л). Предложенная методика проста и достаточно экспрессна, это отличает ее, например, от описанной в работе [9]. Присутствующие в воде примесные ионы, в сопоставимых с медью количествах, не мешают определению последней.

ВЫВОДЫ

Найдены оптимальные условия количественного образования комплекса меди(II) с нафтиловисмутолом, дисульфида нафтиловисмутола и соосаждения на нем меди. Градуировочные графики для определения 5–20 мкг меди в 5 мл циклогексанона получены для смесей воздух–пропан и воздух–ацетилен. Разработанная методика концентрирования меди соосаждением ее комплекса с нафтиловисмутолом на его дисульфиде применена к пробам питьевой воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Саввин С.Б. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 8. С. 1503–1514.
2. Горшков В.В., Комарова Н.Н. // Там же. 1977. Т. 32, № 7. С. 1404–1407.

3. Вирцавс М.В., Веверис О.Э., Банковский Ю.А. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1978, № 3. С. 273–277.
4. Савельев Ю.А., Морошкина Т.М., Орлов Н.А. // Современные методы химико-аналитического контроля в машиностроении. М.; 1981. С. 27–32.
5. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: Изд-во МГУ, 1972. 150 с.
6. Bankovski Y. et al. // Talanta. 1987. Vol. 34, N 1. P. 179–182.
7. Бусев А.И. и др. // Журн. аналит. химии, 1977. Т. 32, № 2. С. 265–269.
8. Толстякова Р.М. и др. // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 185–190.
9. Тихонова Н.Б., Чарыков А.К., Носова Е.Б. // Вестн. ЛГУ. 1985. № 18. С. 108–110.

УДК 543.422:543.544

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЕДИ И КАДМИЯ НА СИЛИКАГЕЛЯХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ N,S-СОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Л.Н. Симонова, И.М. Брускина, Э.Перес, А.Д. Хлыстова

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на возросшую чувствительность физико-химических методов, применение только прямых физических методов анализа не решает всех аналитических задач. Обычно при определении следов микроэлементов возможности инструментального метода снижаются из-за сильного влияния матрицы на величину сигнала анализируемого материала [1].

Среди используемых в настоящее время методов разделения и концентрирования сорбция обеспечивает хорошую избирательность, высокие значения коэффициентов концентрирования и возможность сочетания с различными методами определения [2]. Рядом преимуществ перед описанными ранее сорбентами обладают химически модифицированные силикагели. Они механически и термически устойчивы, не набухают в воде и других растворителях, их существенным преимуществом перед органополимерными сорбентами являются высокая скорость установления сорбционного равновесия [3].

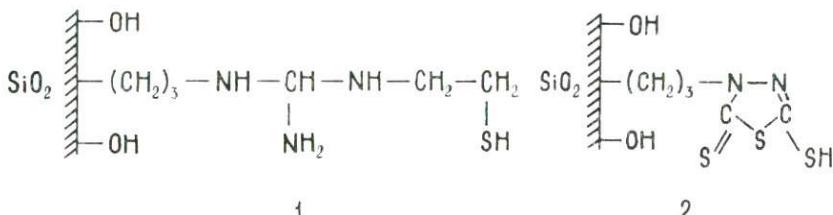
Медь и кадмий образуют достаточно прочные комплексные соединения с N,S-содержащими реагентами [4], что было использовано нами для концентрирования этих элементов сорбцией на кремнеземах, химически модифицированных меркаптоэтилгуанидином и висмутолом I.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стандартные растворы меди(II) и кадмия(II) готовили растворением точной навески металлов в HNO_3 . Титр растворов устанавливали комплекsonoметрическим методом. Для создания необходимой концентрации ионов водорода использовали ацетатно-аммиачные буферные смеси, приготовленные из 1 M CH_3COOH и 1 M NH_4OH .

Измерения оптической плотности проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Varian меди Techtron AA4 с лампой полого катода для меди и кадмия. Высоту пламени меняли в зависимости от условий измерения [5].

В работе использованы сорбенты, полученные на основе силикагеля, модифицированные меркаптоэтилгуанидином (1)*, а также 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазолом (висмутолом I) (2):



Сорбцию ионов меди(II) и кадмия(II) изучали в статических и динамических условиях. В статических условиях в пробирки вводили определенное количество раствора, содержащего ионы исследуемого металла, для установления необходимого pH добавляли буферную смесь, разбавляли водой до определенного объема, перемешивали, вносили навеску сорбента и встряхивали на механическом вибраторе в течение времени, необходимого для установления равновесия в системе. После сорбции сорбент отделяли от водной фазы и определяли в ней равновесную концентрацию ионов металлов. В отдельных случаях количество сорбированного иона металла определяли после десорбции подходящим элюентом. Концентрацию ионов водорода определяли до и после сорбции.

При изучении сорбции в динамическом режиме в хроматографическую колонку (8 мм X 10 см) помещали 0.2 г сорбента, промывали раствором с заданным pH, затем пропускали через колонку исследуемый раствор. Далее десорбировали определяемый элемент подходящим элюентом.

Для количественного описания процесса равновесного поглощения ионов металла сорбентом и понимания механизма комплексообразования необходима информация о кислотно-основных свойствах сорбента. Прямое потенциометрическое титрование проводили по стандартной методике [6].

На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования сорбентов 1 и 2. Сорбент 1 можно отнести к типичным амфолитам. Наличие трех атомов азота в его молекуле придает ему достаточно выраженные основные свойства (рис. 1, кривая 1), а его кислотные свойства определяются диссоциацией меркаптогрупп и вкладом остаточных силанольных групп матрицы (рис. 1, кривая 2). Сорбент 2 обладает лишь слабо выраженными кислотными свойствами (рис. 1, кривая 3).

Как известно, способность ионов металлов сорбироваться из водных растворов зависит как от их ионного состояния, так и от природы привитых хелатообразующих групп сорбента. Состояние ионов меди и кадмия в растворах отличается сложностью и многообразием присутствующих форм

* Сорбент синтезирован и любезно предоставлен для исследования А.А. Мандругиным.

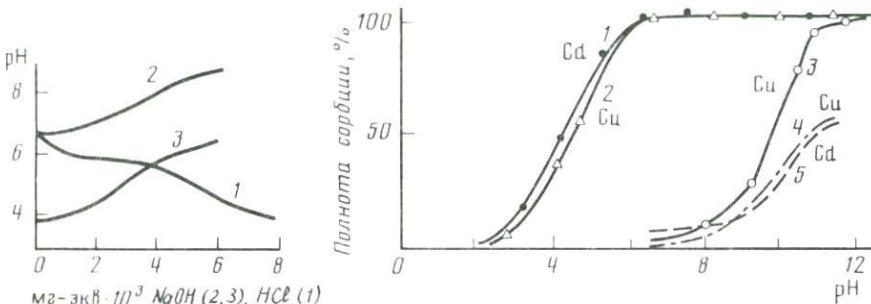


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования кремнезема, химически модифицированного меркаптоэтилгиданидином (1, 2) и висмутолом I (3)

Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов кадмия(II) и меди(II) от pH в статических условиях (масса сорбента 0,05 г, объем водной фазы 20 мл, время контакта фаз 30 мин)

1, 2 – сорбент 1; 3 – сорбент 2; 4, 5 – немодифицированная матрица

[7]. На рис. 2 представлена зависимость степени извлечения ионов металлов изученными сорбентами от кислотности среды. Количественная сорбция меди и кадмия наблюдается на сорбенте 1 в области pH > 6 (рис. 2, кривые 1, 2). Сорбент 2 в этих условиях практически не извлекает медь (рис. 2, кривая 3).

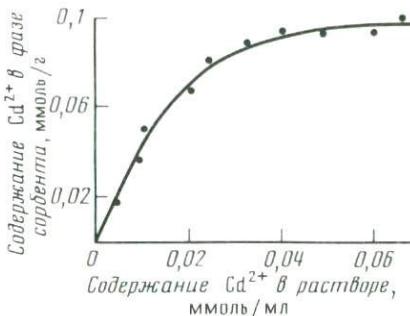
При взаимодействии ионов металла с поверхностью химически модифицированного силикагеля возможно протекание следующих процессов [8]: 1) реакция с привитыми функциональными группами; 2) взаимодействие с остаточными силанольными группами поверхности кремнезема; 3) осаждение гидроксидов исследуемых металлов.

Последнее вряд ли возможно, поскольку сорбцию ионов кадмия и меди проводили в присутствии аммиачного буферного раствора, что исключает образование в этих условиях гидроксидов кадмия и меди и их сорбцию. Для выяснения вклада силанольных групп сорбента было изучено извлечение меди(II) и кадмия(II) немодифицированной матрицей в зависимости от pH (см. рис. 2, кривые 4, 5). В области pH 7–9 сорбция ионов меди и кадмия на немодифицированном сорбенте практически отсутствует.

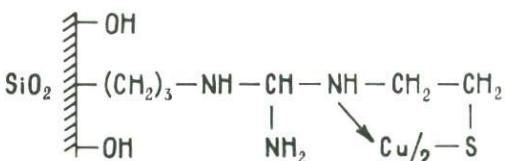
Таким образом, наиболее вероятно комплексообразование этих металлов с привитыми N, S-содержащими группами сорбента. Однако, исходя из структуры меркаптоэтилгиданидина и его восстановительных свойств (ионы серебра(I) при контакте с сорбентом выделяются в элементном состоянии), можно предположить восстановление Cu(II) до Cu(I) и образование соответствующего комплекса.

Для подтверждения наших предположений были сняты спектры ЭПР сорбента 1, заполненного ионами Cu(II). Как показали полученные спектры, восстановление Cu(II) до Cu(I) не происходит и в комплексообразовании участвуют ионы двухвалентной меди. Такое ослабление восстановительных свойств меркаптогруппы может быть связано с наличием трех атомов азота и с участием ее в образовании внутренней соли. Кроме того, спектры ЭПР комплексов меди(II), сорбированных на сорбенте 1, подтвердили участие атомов азота привитого меркаптоэтилгиданидина в образова-

Рис. 3. Изотерма сорбции кадмия (II) на сорбенте I в статических условиях
Масса сорбента 0,05 г, pH 6,8; время
встряхивания 30 мин



ния комплексов с медью(II). Образование солей типа меркаптидов с участием только меркаптогруппы, как и взаимодействие меди(II) только по атомам азота, мало вероятно. По-видимому, сорбция меди происходит за счет образования пятичлененного цикла:



Сорбент 1 выбран нами для дальнейшей работы. Функциональные группы сорбента находятся на поверхности крупнопористого кремнезема, поэтому диффузия внутрь зерна происходит достаточно быстро. Сорбент 1 обладает хорошими кинетическими свойствами: время установления равновесия составляет 10–15 мин. Это позволило применить сорбент 1 для концентрирования исследуемых элементов из больших объемов в динамическом режиме.

Обратимость сорбционного процесса определяет возможность регенерации сорбированных ионов и многократное использование сорбента. Оптимальными элюентами для ионов меди(II) и кадмия(II) являются растворы кислот с концентрацией от 10^{-1} до 2 М. Количественная десорбция Cu(II) и Cd(II) осуществляется небольшими объемами элюента, что обусловлено как спецификой матрицы химически модифицированного силикагеля, так и малой высотой слоя сорбента (2,0–2,5 см). В качестве элюента нами выбрана 1 М HCl, что позволяет сохранить сорбционные характеристики сорбента и, таким образом, обеспечить возможность более чем 10-кратного его использования.

Одной из важных характеристик сорбента является его сорбционная емкость по отношению к изучаемому металлу. С этой целью нами исследовано влияние концентрации ионов кадмия на степень извлечения сорбентом 1 в статических условиях и построена изотерма сорбции.

Рис. 3 показывает, что в области малых концентраций металла и соответственно небольших степеней заполнения сорбента она практически линейна. При дальнейшем повышении концентрации кадмия в исходном растворе изотерма сорбции проходит точку перегиба, а при высоких концентрациях кадмия протекает сорбционный процесс неионообменного характера, описываемый изотермой Фрейндлиха.

Таблица 1

Концентрирование кадмия из водных растворов на сорбенте 1

Объем анализируемого раствора, мл	Содержание Cd(II), мкг		S_r	Коэффициент концентрирования
	введено	найдено		
100	0,59	0,58	0,012	19,82
200	0,59	0,59	0,035	44,39
300	0,59	0,57	0,040	65,10
400	0,59	0,57	0,065	84,96
500	0,59	0,58	0,031	112,98

П р и м е ч а н и е. Здесь в табл. 2 pH 7–7,5, масса сорбента 0,2, число опытов 4; доверительный интервал 0,95.

Таблица 2

Результаты определения меди и кадмия в водопроводной воде после их сорбционного концентрирования на сорбенте 1

Номер пробы	Введено, мкг/л		Найдено, мкг/л			
	кадмий	меди	кадмий	S_r	меди	S_r
1	—	—	0,010	0,0034	0,005	0,009
2	0,123	0,049	0,124	0,0192	0,057	0,038
3	0,156	0,099	0,163	0,0280	0,106	0,037
4	0,206	0,150	0,216	0,0270	0,157	0,050

Сорбционное концентрирование заключается в перераспределении примесей между водной фазой и фазой сорбента, поэтому одной из основных характеристик этого процесса является коэффициент концентрирования [1]. Для его определения сорбцию кадмия проводили из последовательно увеличивающихся объемов анализируемого раствора. Как видно из табл. 1, в оптимальных условиях сорбции увеличение объема анализируемого раствора до 500 мл не влияет на степень извлечения кадмия. Таким образом, предложенный метод концентрирования можно использовать для извлечения кадмия из разбавленных растворов.

В динамических условиях исследована возможность концентрирования кадмия в присутствии ряда посторонних ионов. Последующему определению кадмия не мешает 100-кратный избыток ионов серебра, цинка, аммония, ртути(II), свинца и другие ионы. При отношении содержания кадмия к содержанию этих ионов выше 1 : 100 мешают хлориды, бромиды, иодиды и фосфаты.

Разработанную методику сорбционного концентрирования кадмия и меди и их последующего атомно-абсорбционного определения применили для анализа водопроводной воды. Сорбцию проводили из 1 л водопроводной воды, в которой устанавливали pH 7,0–8,0 добавлением ацетатно-аммиачного буфера, и пропускали исследуемый раствор через хроматограф-

фическую колонку, заполненную 0,2–0,4 г сорбента, со скоростью 3 мл/(мин · см²). Затем оба элемента десорбировали 5 мл 1 М HCl и измеряли оптическую плотность на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Правильность полученных результатов проверена методом "введено—найдено". Полученные результаты представлены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

Изучена сорбция меди и кадмия на силикагелях, химически модифицированных N,S-содержащими реагентами – висмутолом I и меркаптоэтилганидом. Найдены оптимальные условия сорбции кадмия и меди на модифицированном сорбенте 1. Показана обратимость сорбционных процессов и возможность многократного использования этого сорбента. Разработан атомно-абсорбционный метод определения кадмия и меди в водопроводной воде, включающий предварительное концентрирование меди и кадмия сорбцией на силикагеле, модифицированном меркаптоэтилганидином.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Наука, 1982. 284 с.
2. Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Савин С.Б. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 8. С. 1503–1514.
3. Иванов В.М. и др. // Определение малых концентраций элементов. М.: Наука, 1986. С. 107–121.
4. Щербов Д.П., Матвеец М.А. Аналитическая химия кадмия. М.: Наука, 1973. 254 с.
5. Хавязов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. М.: Химия, 1983. 144 с.
6. Мясоедова Г.В., Савин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 173 с.
7. Назаренко В.А., Антонович В.Н., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
8. Алимарин И.П., Нестеренко П.Н., Иванов В.М. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271, № 3. С. 627–629.

УДК 542.61 : 543,422

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ОЛОВА (II) И ОЛОВА (IV) С НАФИЛВИСМУТОЛОМ И ЕГО АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Л.Н. Симонова

Для обнаружения и количественного определения олова предложено большое число органических реагентов различных классов: кверцетин, гематоксилин, стильбазо, фенилфлуорон и его производные, пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый и другие. Перечисленные реагенты мало селективны, требуют отделения олова от других элементов и создания среды с узким интервалом кислотности, что значительно усложняет методы. Для спектрофотометрического определения олова предложен также ряд серосодержащих органических соединений: цинкдитиол, диэтил-

дитиокарбамат, димеркаптолотуол, дитизон, висмутол I, висмутол II и др. Проблема поиска новых органических реагентов на олово остается актуальной [1].

Целью настоящей работы* является изучение комплексообразования олова(II) и олова(IV) с 5-меркапто-3-(нафтил-2)-1,3,4-тиадиазолионом (нафтильвисмутолом).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стандартный раствор олова(IV) готовили растворением точной навески металлического олова квалификации о.с.ч. в концентрированной серной кислоте. Стандартный раствор олова(II) готовили растворением соли хлорида олова(II) квалификации ч.д.а. Титр растворов устанавливали с помощью *n*-нитрофенилфлуорона. Растворы нафтильвисмутола готовили растворением точных навесок его калиевой соли в дистиллированной воде, использовали только свежеприготовленные растворы. Применяли циклогексанон квалификации ч., который очищали перегонкой на масляной бане при 155–156 °С.

Кислотность растворов измеряли на ламповом потенциометре ЛПУ-01 со стеклянным электродом. Оптическую плотность экстрактов комплексных соединений измеряли на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 с лампой накаливания и светофильтром № 3. Кривые светопоглощения растворов снимали на спектрофотометре СФ-4А.

Нафтильвисмутол при pH 1–4 образует с ионами олова(II) желтый осадок, а с ионами олова(IV) – оранжевый. Осадки практически не растворяются в воде, хорошо растворяются в ряде органических растворителей (ацетилацетоне, циклогексаноне, изоамиловом спирте и др.) с образованием окрашенных экстрактов. Для дальнейшей работы выбран циклогексанон, использовавшийся нами для группового концентрирования тяжелых металлов с нафтильвисмутолом [2]. Для количественного извлечения комплексов олова в циклогексанон необходима экстракция в течение 1 мин.

При изучении зависимости экстракции от кислотности водной фазы использовали 10⁻⁴ М растворы олова, 40-кратные избытки реагента и 10 мл циклогексанона, предварительно насыщенного соответствующим буферным раствором. Растворы сравнения готовили путем экстракции такого же количества реагента 10 мл циклогексанона при тех же значениях pH водной фазы.

Постоянное значение оптической плотности наблюдалось как для экстрактов комплексов олова(II), так и для экстрактов комплекса олова(IV) в интервале pH от 0,8 до 2,0. Уменьшение оптических плотностей при pH 2 объясняется гидролизом металла. В оптимальной области pH водной фазы были сняты кривые насыщения. Обнаружено, что для количественной экстракции олова(II) необходимы 130-кратные избытки реагента, а для олова(IV) – 110-кратные. При этих избытках реагентов и при оптимальных значениях pH водной фазы сняты спектры поглощения нафтильвисмутола в циклогексаноне и его комплексов с оловом(II) и оловом(IV). Кривая светопоглощения нафтильвисмутола в циклогексаноне имеет один

* В работе принимали участие Н.В. Бессуднова и Р.М. Севостьянова.

Таблица 1

Характеристика комплексов олова (II) и олова (IV)
с нафтилвисмутолом в циклогексановых экстрактах

M	Отношение M : R, найденное методами			Число сольватации	β_n
	сдвига равновесия	Асмуза	пересечения кривых		
Олово (II)	1 : 4	1 : 4	1 : 4	1	$(2,51 \pm 0,16) \cdot 10^9$
Олово (IV)	1 : 5	1 : 5	1 : 4	1	$(3,16 \pm 0,23) \cdot 10^{12}$

максимум при 345 нм, комплекса олова (IV) – при 426 нм ($\epsilon = 1,88 \cdot 10^4$), комплекса олова (II) – при 435 нм ($\epsilon = 1,60 \cdot 10^4$). Оптическая плотность экстрактов со временем уменьшается. Методом инертного разбавителя (CCl_4) установлено, что оба комплекса сольватированы одной молекулой циклогексанона.

В оптимальных условиях образования комплексных соединений методами сдвига равновесия, прямой линии Асмуза, пересечения кривых получены отношения металлов: реагент (M : R) и определена устойчивость соединений (табл. 1).

Таким образом, несколькими методами с хорошо сходящимися результатами нами получено для комплексов олова (II) с нафтилвисмутолом отношение M : R = 1 : 4, а для комплексов олова (IV) M : R = 1 : 5. Можно предположить неоднородность лигандов в этих комплексах. Из водной фазы при pH 2,0 выделены комплексные соединения Sn(II) и Sn(IV). Элементный анализ на содержание серы методом Шонигера и олова с *n*-фенилфлуороном после разложения комплексов с азотной кислотой показал отношение в комплексах олова (II) M : R ≈ 1 : 2 и в комплексах олова (IV) M : R = 1 : 4. Состав обоих комплексов, выделенных в твердом виде и экстрагируемых в органическую фазу различен.

Видимо, в комплексных соединениях с ионами олова в обеих степенях окисления нафтилвисмутол может выступать как монодентатный лиганд. Можно предположить, что атомы металла координированы с реагентом либо через эндоциклические атомы серы, либо через атомы азота гетероциклического кольца. Последнее предположение достаточно вероятно, если учесть исследование, проведенное авторами работы [3] с 2,5-замещенными 1,3,4-тиадиазолами.

Для выяснения характера связи олова (IV) в комплексе с нафтилвисмутолом были сняты его ИК-спектры в вазелиновом масле, хлороформе и четыреххлористом углероде. Отсутствие полосы 2550 cm^{-1} указывает на образование связи Sn–S за счет атома серы тиоенольной группы. Полосы, соответствующие группам OH, не обнаружены, что свидетельствует о полном насыщении координационных мест олова (IV) молекулами лиганда. Показано, что в некоторых дитиокарбаматах олова (II) лиганд монодентатен [4].

Образование комплексных частиц Sn(II) с высоким координационным

Таблица 2

Результаты экстракционно-фотометрического определения олова в объектах с помощью нафтиловисмутола

Объект	Найдено			S_r
	с нафтиловисмутолом	с <i>n</i> -нитрофенилфлуороном	по паспорту	
Гранит	$0,013 \pm 0,001$	0,014	—	0,068
Ферромолибден	$0,018 \pm 0,001$	—	0,017	0,076

числом показано для комплексов Sn(II) с тиомочевиной состава $\text{Sn}(\text{Thio})_n^{2+}$, где $n = 1 \div 4$ (иногда и более) [5]. Таким образом, из водной фазы выделяются комплексные соединения SnR_2 и SnR_4 , в которых нафтиловисмутол бидентатен. При экстракции в органическую фазу возможно увеличение числа молекул реагента в комплексе (и изменение его дентатности) и присоединение растворителя, что приводит к образованию комплексов $\text{SnR}_2(\text{HR})_2 \cdot \text{S}$ и $\text{SnR}_4(\text{HR}) \cdot \text{S}$.

Для аналитических целей пригоден более прочный комплекс олова (IV) с нафтиловисмутолом.

Определению олова (IV) мешают многие элементы (сульфур, медь, висмут, кадмий), нежелательно также присутствие некоторых комплексующих агентов. Поэтому в большинстве случаев необходимо перед определением отделять олово от других элементов. Определение олова с различными реагентами, описанное в литературе, также требует отделения олова от многих сопутствующих ионов. Разработаны методики определения олова в ферромолибдене и граните после экстракции его комплекса с нафтиловисмутолом в циклогексанон. Градуировочный график прямолинеен для 5–50 мкг олова в 10 мл циклогексанона.

Анализ ферромолибдена. Навеску образца (0,3 г) помещают в стакан емкостью 100 мл, приливают по 10 мл азотной кислоты (плотностью 1,5), накрывают часовым стеклом и нагревают на песочной бане до полного растворения, раствор выпаривают досуха, сухой остаток смачивают 10 мл HCl (плотностью 1,19), вторично выпаривают досуха и выдерживают на песочной бане 20–25 мин при 130°C для перевода кремневой кислоты в нерастворимую форму. После охлаждения к сухому остатку приливают 10 мл HCl (плотностью 1,19) и через 5 мин – 75 мл горячей дистиллированной воды и нагревают до умеренного кипения для растворения солей. Горячий раствор фильтруют через бумажный фильтр, осадок 5–7 раз промывают горячим раствором HCl, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят до метки. Из каждой аликвотной части пробы (10 мл), экстрагируя трижды ацетилacetоном порциями по 5 мл, удаляют железо и молибден, а также частично медь и свинец. Следовые количества меди, висмута и кадмия определению не мешают. Водный раствор после экстракции нагревают до кипения на песочной бане для удаления частично растворившегося в нем ацетилацетона. После охлаждения добавляют раствор нафтиловисмутола (предварительно доведя pH до 1,4) и экстрагируют 5 мл

циклогексанона в течение 1 мин. Экстракты спектрофотометрируют и по калибровочным графикам определяют содержание олова (IV).

Анализ гранитов. Навеску образца помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 2 мл серной кислоты (плотностью 1,8) и 10 мл 40%-ной плавиковой кислоты. После полного растворения образца раствор нагревают на песочной бане до выделения белых паров серной кислоты, охлаждают и переносят в мерную колбу емкостью 50 мл.

В аликовтной части (10 мл) устанавливают pH 1,2 и экстрагируют ацетилацетоном примеси железа, меди, алюминия. Следы железа и алюминия маскируют, вводя допустимые количества сульфосалициловой кислоты. Далее определение олова (IV) проводили так же, как и при анализе ферромолибдена. Результаты исследования представлены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

Изучено взаимодействие 5-мерканто-3-(нафтил-2)-1,3,4-тиадиазолтиона с ионами олова (II) и олова (IV). Образуются соединения состава SnR_2 и SnR_4 (выделенные из водной фазы), $\text{SnR}_2(\text{HR})_2\text{S}$ и $\text{SnR}_4(\text{HR}) \cdot \text{S}$ (при экстракции в циклогексанон). Окрашенные экстракты комплексов Sn(IV) пригодны для его определения.

Молярный коэффициент поглощения комплекса $1,88 \cdot 10^4$ (426 нм), константа устойчивости $\beta_n = (3,16 \pm 0,23) \cdot 10^{12}$.

Градуировочный график прямолинеен для 5–50 мкг олова в 10 мл циклогексанона. Разработан метод экстракционно-фотометрического определения олова в ферромолибдене и граните.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спиваковский Б.В. Аналитическая химия олова. М.: Наука, 1975. 249 с.
2. Толстякова Р.М. и др. // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 185–190.
3. Fabretti A.C., Franchini G.C., Peyronel G. // Spectrochim. acta. A. 1980. Vol. 36, N 6. P. 517–520.
4. Srivastava T.N., Dwivedi B.K. // Ind. J. Chem. A. 1980. Vol. 19, N 6. P. 599–601.
5. Федоров В.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23, № 9. С. 1063–1066.

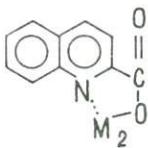
**ХИНАЛЬДИНОВАЯ КИСЛОТА
КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ ЦИНКА,
МЕДИ ОТ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ,
ИНДИЯ ОТ МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ И ОЛОВА**

Э.А. Остроумов, В.А. Кулумбегашвили

ВВЕДЕНИЕ

Хинальдиновая (хинолин-2-карбоновая) кислота была впервые предложена П. Реем и М. Бозе для определения меди, цинка, кадмия и урана, для отделения меди от кадмия, свинца, марганца, никеля, кобальта, фосфорной, мышьяковой, мышьяковистой кислот, отделения цинка от марганца, кальция, стронция, бария, магния и фосфорной кислоты, колориметрического определения железа(II) [1].

По данным указанных авторов, хинальдиновая кислота образует с ионами двухвалентных металлов (меди, кадмия, цинка, железа) внутрикомплексные соединения, имеющие одинаковое строение:



при этом водород карбонильной группы замещается металлом с одновременным образованием координационной связи металла с азотом.

В дальнейшем исследованиям в этой области были посвящены многочисленные работы. П. Рей и Д. Гупта [2] разработали на этой основе метод микроопределения меди и отделения ее от кадмия, свинца, марганца, никеля, кобальта, фосфорной и мышьяковистой кислот.

П. Рей и А. Маджумдар [3] предложили отделение цинка от железа, алюминия, урана, бериллия и титана. А.М. Занько и Г.А. Бутенко [4] разработали метод определения меди в стали, связывая железо в виннокислый комплекс. П. Рей и Н. Дютт [5] разработали метод отделения цинка от меди, серебра и ртути. Исследованием метода отделения меди от кадмия при помощи хинальдиновой кислоты [1] занимались несколько авторов, и вопрос этот в свое время вызвал полемику [6, 7, 8]. После изучения этого метода А. Маджумдаром [9] и лабораториями "Дженерал Электрик Лимитед" (Англия) [10] правильность метода П. Рея и М. Бозе была доказана. Метод исследовался З.С. Мухиной [11], которая показала возможность отделения меди от цинка и кадмия с последующим их определением в виде хинальдинатов. Д. Флагг [12] приводит данные по изучению осаждения хинальдинатов меди, цинка и кадмия с указанием крайних значений pH, при которых осаждение не происходит или происходит количественно. Изучение свойств хинальдиновой кислоты как аналитического реагента проведено П. Венже с сотр. [13]. Комплекс железа(II) с хинальдиновой кислотой был изучен для применения к фотометрическому определению

нию железа [14]. Хинальдиновая кислота была также предложена для осаждения тория [15], тория и циркония [16], индия [17], ртути [18], для разделения и определения скандия и тория [19]. Изучено осаждение меди, цинка и кадмия из гомогенных растворов [20]. В указанных выше работах вопрос отделения цинка и меди от галлия и индия не рассматривался, и данных по применению хинальдиновой кислоты для отделения индия от других металлов не приведено.

Хинальдиновая кислота, как видно из цитированных работ, дает возможности разделения и определения многих элементов, поэтому она представляет собой ценный аналитический реагент. Расширение аналитических возможностей уже известных реагентов, хорошо зарекомендовавших себя в практике, является важной задачей.

Отделение цинка и меди от галлия и индия, а также отделение индия от других металлов представляет интерес при анализе природных материалов, отдельных фракций обогащения руд цветных металлов, а также целого ряда промышленных объектов, таких, например, как полупроводниковые материалы, специальные сплавы и промышленные катализаторы. Настоящая работа является обобщением наших исследований по применению хинальдиновой кислоты для отделения цинка и меди от галлия и индия и отделения индия от мышьяка, сурьмы и олова [21–23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения опытов были приготовлены растворы хлоридов цинка, галлия и индия. Для этого точные навески химически чистых металлов растворяли при нагревании в $\sim 6\text{N HCl}$ и удаляли избыток кислоты нагреванием на водянной бане. Полученные хлориды растворяли в воде, подкисленной HCl , и доводили до определенного объема. Титр раствора цинка устанавливали гравиметрически, осаждая его в виде антранилата [24]. Раствор цинка содержал в расчете на $\text{ZnO} \sim 1\text{mg/ml}$; растворы галлия и индия – в расчете на Ga_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3 \sim 10\text{ mg/ml}$. Раствор сульфата меди готовили из точной навески металлической меди (чистота 99,99%), растворяя ее в H_2SO_4 с прибавлением HNO_3 , раствор упаривали до паров H_2SO_4 ; прибавляя воду и упаривая до паров H_2SO_4 , удаляли оксиды азота, вновь разбавляли водой, упаривали до влажных солей и по охлаждении доводили водой до определенного объема. Раствор имел концентрацию $\sim 1\text{ mg/ml}$ в расчете на CuO . Раствор мышьяка готовили из As_2O_3 , сурьмы – из сурьмяновиннокислого калия $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{ H}_2\text{O}$, олова (IV) – из химически чистого металла; концентрация этих растворов была $\sim 10\text{ mg/ml}$ в расчете на As_2O_3 , Sb_2O_3 и SnO_2 соответственно. Все реагенты были химически чистыми.

Реагент для осаждения – 2%-ный раствор хинальдиново-кислого натрия – готовили следующим образом: 10 г хинальдиновой кислоты $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, очищенной перекристаллизацией из воды (температура плавления безводного препарата 165°C), помещали в коническую колбу с пришлифованной пробкой емкостью $\sim 750 \div 800\text{ ml}$, имеющую отметку объема $\sim 500\text{ ml}$, прибавляли $\sim 100\text{ ml}$ воды и хорошо перемешивали. К полученной суспензии прибавляли понемногу при постоянном перемешивании раствор 1,91 г NaOH в 50 мл воды. Через некоторое время, когда хинальдино-

вая кислота растворялась, приливали воду до общего объема $\sim 460 \div 480$ мл и перемешивали. Раствор должен иметь слабокислую реакцию ($\text{pH} \sim 6$), в противном случае кислотность регулируют прибавлением (в зависимости от необходимости) хинальдиновой кислоты или NaOH . Окончательный объем доводят до 500 мл, хорошо перемешивают, дают отстояться и фильтруют через фильтр "синяя лента". Раствор устойчив, его хранят в склянке темного стекла. Величину pH растворов измеряли pH -метром ЛПУ-01.

ОТДЕЛЕНИЕ ЦИНКА ОТ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

При изучении осаждения индия хинальдиновой кислотой в виде $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOO})_2\text{OH}$ авторы работы [17], исследуя возможность отделения таким путем индия от цинка, пришли к выводу, что отделение на основе регулирования величины pH раствора не приводит к положительным результатам, поскольку pH выделения хинальдинатов указанных металлов находятся примерно в одном интервале значений. Хинальдиновая кислота была предложена для нефелометрического определения малых количеств цинка (порядка 10–100 мкг) в присутствии больших количеств галлия и индия, со связыванием последних в цитратные комплексы, которые достаточно устойчивы и не разлагаются хинальдиновой кислотой [25].

Галлий и индий с хинальдиновой кислотой образуют соли, имеющие комплексный характер [26]. Комплексные соединения галлия и индия с оксикислотами (винной и лимонной) изучены рядом авторов. Галлий образует с винной [27, 28] и лимонной [28, 29] кислотами ряд комплексных соединений, в частности установлено образование галлиеволимонной кислоты $\text{C}_3\text{H}_4\text{OGa}(\text{OH})_2(\text{COOH})_3$. Индий с винной [30–34] и с лимонной кислотами [35–38] также образует ряд комплексных соединений, доказано образование индиеволимонной кислоты $\text{C}_3\text{H}_4\text{OIn}(\text{OH})_2(\text{COOH})_3$. Наше исследование было направлено на изучение выделения цинка в виде хинальдината в присутствии галлия и индия за счет связывания последних в комплексные соединения с указанными оксикислотами.

Авторы, изучавшие осаждение цинка в виде хинальдината, приводят различные условия его количественного осаждения и отделения. П. Рей и М. Бозе [1] рекомендуют нейтрализовать кислый раствор NH_4OH , затем после разбавления раствора до 150 мл подкислить его 2–5 мл разбавленной CH_3COOH и после нагревания до кипения проводить осаждение раствором $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOONa}$, прибавляя его по каплям при помешивании.

П. Рей и А. Маджумдар [3] при отделении цинка от железа, алюминия, урана, бериллия и титана рекомендуют кислый раствор после прибавления сегнетовой соли и небольшого количества NH_4Cl нейтрализовать разбавленным аммиаком по смешанному индикатору из метилового красного и метиленового голубого, затем прибавить избыток в 1 каплю 2 N аммиака, разбавить раствор до ~ 150 мл, нагреть до 50°C и при постоянном помешивании проводить осаждение раствором хинальдината аммония, прибавляя его по каплям в незначительном избытке.

З.С. Мухина [11] рекомендует осаждение цинка и кадмия вести на ходу при $\text{pH} 6$, для чего кислый раствор нейтрализуют щелочью в присутствии комбинированного индикатора (метилового красного и метиленового голубого), затем проводят осаждение 1%-ным раствором $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOONa}$.

Данные по осаждению хинальдинатов меди, цинка и кадмия в чистых растворах в зависимости от величины pH приведены в работе [12]. Сведений о зависимости количественного осаждения хинальдината цинка от величины pH раствора и присутствия тартратов и цитратов мы в литературе не нашли. Необходимо было исследовать полноту осаждения цинка в зависимости от величины pH раствора в присутствии оксикислот (винной и лимонной) и выяснить влияние комплексных соединений галлия и индия на количественное осаждение цинка.

Авторы, изучавшие осаждение цинка хинальдиновой кислотой, указывают, что реагент необходимо прибавлять в небольшом избытке, но при работе количество цинка бывает часто неизвестным и его можно только предполагать. Осаждение малых количеств цинка происходит замедленно и зависит, кроме всего прочего, от концентрации реагента в анализируемом растворе. Большого избытка реагента следует избегать, так как это ведет к сорбции хинальдиновой кислоты осадком цинка, что при использовании $Zn(C_9H_6NCOO)_2 \cdot H_2O$ в качестве формы для взвешивания приводит к завышенным результатам. Предварительными опытами мы установили, что при соблюдении прочих оптимальных условий на ~ 100 мл анализируемого раствора необходимо добавлять 10 мл реагента, этого достаточно для осаждения 20 мг ZnO.

Для выяснения зависимости количественного осаждения цинка от величины pH как из растворов, содержащих NH_4Cl , так и в присутствии комплексообразователей – винной и лимонной кислот, были поставлены следующие опыты. Растворы, имевшие объем ~ 100 мл, содержащие ~ 10 мг ZnO и 1 г NH_4Cl , доводили до определенного значения pH прибавлением разбавленной HCl или раствора аммиака, затем нагревали на водяной бане до $\sim 50^\circ C$ и осаждали цинк, прибавляя по каплям при помешивании 10 мл 2%-ного раствора хинальдинокислого натрия. После хорошего перемешивания растворам давали охладиться до комнатной температуры при периодическом перемешивании. Через 4 ч осадки отфильтровывали через фильтр "синяя лента" и после промывания горячей водой озоляли в фарфоровом тигле, прокаливали и взвешивали ZnO.

Хинальдинат цинка после высушивания при $125^\circ C$ имеет постоянный состав $Zn(C_9H_6NCOO)_2 \cdot H_2O$ и является хорошей весовой формой. Однако в условиях опытов определение цинка путем взвешивания его хинальдинатаказалось невозможным, так как при низких значениях pH осадок сильно адсорбирует хинальдиновую кислоту, отмыть которую ввиду ее плохой растворимости трудно, и результаты в этих условиях получались искаженными. Поэтому, изучая полноту выделения цинка, мы при проведении опытов, начиная от низких значений pH, хинальдинат цинка, отфильтрованный через бумажный фильтр и промытый, прокаливали до ZnO, который и взвешивали.

При изучении влияния винной и лимонной кислот в растворы вводили по 2 г виннокислого или лимоннокислого натрия. При подходе к области значений pH, при которых осаждение цинка приближается к количественному, мы для контроля определяли также количество цинка, остающееся в фильтрате. Для этого к фильтрату прибавляли $HgCl_2$ и соосаждали ZnS с HgS , вводя $(NH_4)_2S$. Осадок прокаливали и после растворения в HCl определяли цинк нефелометрическим методом с диантгирилметилметаном [39]. Полученные данные приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1
Зависимость количественного осаждения цинка от величины pH
(в каждом опыте взято по 10,5 мг ZnO)

NH ₄ Cl (1,0 г)				Виннокислый Na (2,0 г)				Лимоннокислый Na (2,0 г)			
pH	найдено ZnO			pH	найдено ZnO			pH	найдено ZnO		
	мг	%	в фильтрате, мг		мг	%	в фильтрате, мг		мг	%	в фильтрате, мг
1,40	—	—	—	1,25	—	—	—	1,35	—	—	—
1,55	1,4	13	—	1,60	0,5	4	—	1,52	1,5	14	—
1,65	7,3	69	—	1,68	6,6	63	—	1,61	7,2	68	—
1,80	9,1	88	—	1,73	7,9	75	—	1,80	9,0	86	—
2,30	10,1	96	—	1,85	9,0	86	—	2,26	10,0	96	—
2,50	10,4	99	0,06	1,95	9,7	92	—	2,60	10,3	98	—
2,60	10,5	100	0,02	2,20	10,0	95	—	2,85	10,5	100	0,04
3,50	10,5	100	0,02	2,35	10,4	99	0,15	2,97	10,5	100	0,03
				2,50	10,4	99	0,10	3,30	10,5	100	0,014
				2,60	10,5	100	0,08	3,40	10,5	100	0,012
				2,84	10,5	100	0,04	3,70	10,5	100	0,012
				3,00	10,5	100	0,03				
				3,33	10,6	100	0,015				

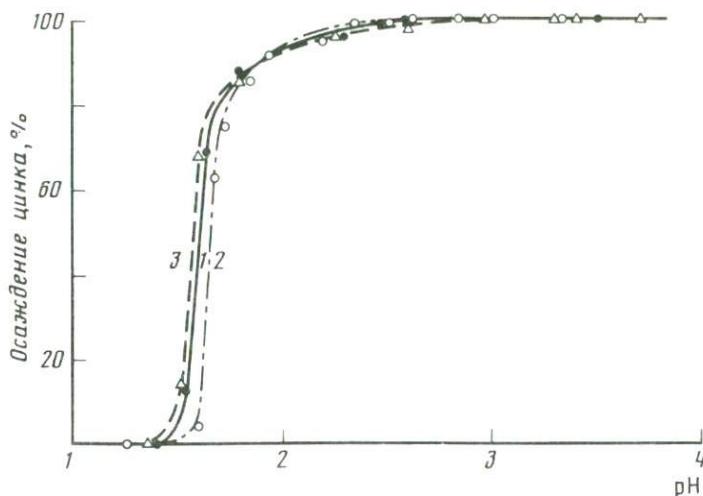


Рис. 1. Осаждение цинка в виде хинальдината в присутствии NH_4Cl (1), виннокислого (2) и лимоннокислого (3) натрия в зависимости от величины pH

Осаждение хинальдината цинка начинается примерно от pH 1,5 и в растворах, содержащих только NH_4Cl , становится количественным при pH 2,6. В присутствии винной и лимонной кислот количественное осаждение наступает при pH 2,8. Необходимо отметить, что лимонная кислота несколько задерживает по времени начало выделения осадка. Дальнейшее исследование осаждения цинка в виде хинальдината, с использованием в качестве весовой формы $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, показало, что при осаждении из растворов, содержащих виннокислый натрий, при низких значениях pH (< 5) получаются несколько завышенные результаты вследствие сорбции хинальдиновой кислоты, отмыть которую от осадка чрезвычайно трудно. Поэтому необходимо вести осаждение при pH 6,5–6,8. При этом сорбция хинальдиновой кислоты становится минимальной и на результатах не сказывается. В присутствии лимоннокислого натрия даже при относительно низких значениях pH это явление не наблюдается.

Затем мы перешли к опытам по отделению цинка в виде хинальдината от галлия и индия, связывая последние в виннокислые и лимоннокислые комплексы. Виннокислый натрий применяли в виде раствора – 460 г в литре; лимоннокислый натрий – 476 г в литре. Установлено, что количественное осаждение цинка в виде хинальдината в присутствии виннокислого и лимоннокислого натрия происходит уже при сравнительно низких значениях pH (2,8). Как показали опыты, осаждение цинка в присутствии галлия и индия, связывая последние в комплексы с указанными оксикислотами для уменьшения сорбции цинком галлия и индия, нужно вести при значении pH 6,6–6,8. Это способствует лучшему отделению, так как указанные комплексы носят анионный характер и, естественно, они прочнее при более высоких значениях pH. Для обеспечения указанной кислотности растворов при нейтрализации их перед осаждением цинка мы применили в качестве индикатора бромкрезолпурпур и проводили нейтрализацию до яркого пурпурного цвета раствора. Таким образом, конеч-

Таблица 2
Отделение цинка от галлия и индия

В присутствии виннокислого натрия					В присутствии лимоннокислого натрия									
взято, мг	ZnO	Ga ₂ O ₃	найдено ZnO, мг	ошиб-ка на ZnO, мг	взято, мг		найдено ZnO, мг	ошиб-ка на ZnO, мг	найдено Ga ₂ O ₃ в осад-ке цин-ка, мг	взято, мг		найдено ZnO, мг	ошиб-ка на ZnO, мг	найдено In ₂ O ₃ в осад-ке цин-ка, мг
					ZnO	Ga ₂ O ₃				ZnO	In ₂ O ₃			
20,8	5,0	20,9	+0,1	0,006	20,8	5,0	20,8	0,0	< 0,0001	20,8	5,0	20,7	-0,1	0,012
10,4	10,1	10,4	0,0	0,018	10,4	10,1	10,4	0,0	0,0003	10,4	10,0	10,4	0,0	0,005
10,4	10,1	10,3	-0,1	0,014	10,4	10,1	10,3	-0,1	< 0,0001	10,4	10,0	10,4	0,0	0,005
10,4	20,1	10,5	+0,1	0,005	10,4	20,1	10,4	0,0	0,0001	5,2	10,0	5,2	0,0	0,008
10,4	20,1	10,4	0,0	0,007	10,4	20,1	10,3	-0,1	0,0002	5,2	10,0	5,2	0,0	0,005
5,2	40,2	5,3	+0,1	0,004	5,2	40,2	5,2	0,0	0,0001	5,2	50,0	5,2	0,0	0,007
5,2	100,6	5,2	0,0	0,008	5,2	100,6	5,2	0,0	< 0,0001	5,2	100,1	5,2	0,0	0,005
5,2	100,6	5,2	0,0	0,006	5,2	100,6	5,1	-0,1	0,0001	5,2	100,1	5,2	0,0	< 0,005
2,1	250,5	2,1	0,0	0,005	2,1	250,5	2,1	0,0	0,0001	2,1	250,2	2,0	-0,1	< 0,005
2,1	250,5	2,1	0,0	0,006	2,1	250,5	2,1	0,0	0,0003	2,1	250,2	2,1	0,0	< 0,005
1,0	501,2	1,0	0,0	0,004	1,0	501,2	1,0	0,0	0,0002	1,0	500,4	1,0	0,0	< 0,005
1,0	501,2	1,1	+0,1	0,004	1,0	501,2	1,0	0,0	0,0002	1,0	500,4	1,0	0,0	< 0,005

ная величина pH раствора устанавливается в указанных пределах. $Zn(C_9H_6NCOO)_2 \cdot H_2O$ в этих условиях не гидролизуется, и состав осадка отвечает указанной формуле. Опыты были поставлены в следующих условиях.

К растворам, содержащим цинк и галлий, прибавляли хлористый аммоний и виннокислый или лимоннокислый натрий. Когда количество галлия не превышало 0,25 г Ga_2O_3 , вводили 2 г виннокислого или лимоннокислого натрия, при количествах Ga_2O_3 более 0,25 г вводили 3 г соли. Растворы нейтрализовали $\sim 2N\ NH_4OH$, нагревали до $\sim 50^\circ C$ и проводили осаждение цинка, прибавляя по каплям при помешивании раствор $C_9H_6NCOONa$. После охлаждения и отстаивания в течение 4 ч выделившийся хинальдинат цинка отфильтровывали через стеклянный фильтрующий тигель, промывали горячей водой, высушивали и взвешивали.

Для определения количества галлия, захваченного цинком при его осаждении, полученный осадок растворяли в горячей концентрированной HNO_3 , раствор упаривали в кварцевой чашке досуха, остаток прокаливали, растворяли его в 6 N HCl и проводили определение галлия фотометрическим методом с родамином В [40]. Опыты показали, что отделение цинка от индия связыванием последнего в комплекс виннокислым натрием невозможно ввиду того, что виннокислый комплекс индия разлагается хинальдинатом натрия. Применение лимоннокислого натрия для связывания индия позволило провести это отделение достаточно успешно, опыты были проведены в указанных условиях с добавлением в зависимости от содержания индия соответственно 2 или 3 г лимоннокислого натрия.

Для установления величины загрязнения осадка цинка индием, после взвешивания хинальдината цинка его растворяли в горячей концентрированной HNO_3 , раствор упаривали в кварцевой чашке досуха, прокаливали, остаток растворяли в HCl , упаривали на водяной бане досуха и после растворения в воде определяли индий фотометрическим методом с бриллиантовым зеленым [41]. Результаты опытов по отделению цинка от галлия в присутствии виннокислого и лимоннокислого натрия и отделению цинка от индия в присутствии лимоннокислого натрия приведены в табл. 2. Как видно из результатов опытов, определение цинка происходит достаточно точно и осадки его загрязнены галлием и индием весьма незначительно; загрязнение осадка цинка галлием в присутствии виннокислого натрия относительно выше, чем при использовании лимоннокислого натрия, но все же отделение проходит хорошо.

Ход анализа. Солянокислый раствор, содержащий не более 20 мг ZnO и 500 мг Ga_2O_3 или In_2O_3 в случае его высокой кислотности упаривают до малого объема для удаления избытка кислоты. Раствор разбавляют водой примерно до 50–70 мл, прибавляют 1 г NH_4Cl ; при содержании Ga_2O_3 до 250 мг прибавляют 2 г виннокислого или лимоннокислого натрия, при количестве Ga_2O_3 до 500 мг – 3 г; при содержании In_2O_3 до 250 мг прибавляют 2 г лимоннокислого натрия, а в случае количества In_2O_3 до 500 мг – 3 г. Раствор осторожно нейтрализуют разбавленным ($\sim 2\ N$) NH_4OH или $NaOH$ по индикатору бромкрезолпурпур (4 капли 0,1%-ного раствора в этаноле) до появления яркой устойчивой пурпурно-фиолетовой окраски (при использовании лимонной кислоты рекомендуется прибавить каплю избытка NH_4OH). Раствор разбавляют водой до

Таблица 3
Результаты определения цинка в технических материалах, %

Анализируемый материал	Полярографический метод	Осаждение в виде хинальдината	Анализируемый материал	Полярографический метод	Осаждение в виде хинальдината
					Сплав Zn-In-Sb
Сплав	5,02	4,98	II	0,62	0,63
		5,04			0,62
Катализатор	8,32	8,28	III	1,71	1,69
		8,30			1,70
Сплав Zn-In-Sb I	0,076	0,078	IV	3,71	3,72
		0,072			3,73

объема ~ 100 мл, нагревают на водяной бане до $\sim 50^\circ\text{C}$ и, сняв стакан, проводят осаждение цинка, прибавляя по каплям при помешивании 10 мл раствора хинальдината натрия. При этом величина pH раствора устанавливается в пределах 6,4–6,8. При объеме раствора ~ 100 мл на 20 мг ZnO требуется 10 мл реагента; при меньшем содержании ZnO количество реагента не уменьшают. При содержании ZnO менее 2 мг осадок хинальдината выделяется не сразу, а образуется при помешивании после введения всего количества реактива. Раствору дают охладиться до комнатной температуры в течение ~ 4 ч, время от времени перемешивая. Жидкость отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 или № 4. Смывают стакан горячей водой и кю же промывают осадок в тигле (3–5 раз). Тигель с осадком сушат при 125°C и взвешивают. Коэффициент пересчета массы $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на ZnO 0,1903, на Zn – 0,1528. Из фильтратов галлий может быть выделен купфероном или *o*-оксихинолином, а индий – в виде сульфида с помощью H_2S .

Разработанный метод проверен при анализе ряда технических объектов. Определение цинка в присутствии галлия было проверено на галлиево-цинковом сплаве и на образце катализатора, содержащего оксиды цинка и галлия. Определение цинка в присутствии индия было проверено на образцах индиеvo-сурьмяно-цинковых сплавов, содержащих кроме цинка In и Sb в отношении 1 : 1.

Галлиево-цинковый сплав и катализатор переводили в раствор HCl (плотностью 1,19) при нагревании; избыток кислоты удаляли упариванием.

Индиево-сурьмяно-цинковые сплавы растворяли при нагревании в HCl (плотностью 1,19) с прибавлением нескольких капель HNO_3 . Раствор упаривали для удаления HNO_3 . Осаджение цинка проводили в присутствии 3 г цитрата натрия (при этом сурьма не мешает).

Определение цинка в указанных образцах одновременно было проведено полярографическим методом. Результаты определений приведены в табл. 3. По результатам опытов видно, что сходимость полученных значений содержания цинка в указанных объектах с контрольными данными полярографического определения вполне удовлетворительна. Одновременно удалось показать, что таким образом цинк может быть отделен также и от сурьмы.

ОТДЕЛЕНИЕ МЕДИ ОТ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

Авторы, изучавшие осаждение меди хинальдиновой кислотой, отмечают, что реагент необходимо применять в небольшом избытке, так как большой избыток может привести к сорбции хинальдиновой кислоты осадком хинальдината меди, что при использовании $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в качестве весовой формы приводит к завышенным результатам. Однако малые количества меди осаждаются весьма медленно и скорость количественного осаждения зависит от концентрации реагента в растворе.

Вначале мы поставили опыты для выяснения влияния кислотности раствора на ход количественного осаждения меди, так как данные по последовательности количественного выделения меди в зависимости от изменения кислотности мы в литературе не нашли. Предварительные исследования показали, что для осаждения ~ 10 мг CuO необходимо примерно двойное против теоретического количества реагента. Растворы объемом ~ 100 мл, содержащие 11,3 мг CuO и различное количество 2N H_2SO_4 нагревали до $\sim 80^\circ\text{C}$ и проводили осаждение 10 мл реагента. После выдерживания на водяной бане примерно в течение 1 ч растворам давали охладиться в течение 2 ч, затем осадки отфильтровывали на стеклянном фильтрующем тигле, промывали горячей водой, высушивали при 125°C и взвешивали. Результаты опытов приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, при кислотности раствора от 0,1 N и ниже осаждение меди происходит количественно. В опытах, где осаждение меди по весовому определению было количественным, для контроля фильтраты проверялись на содержание меди. Для этого из фильтратов выделяли возможно оставшуюся медь с помощью H_2S , вводя в раствор в качестве коллектора HgCl_2 . Выделившийся HgS , являющийся коллектором для меди, отфильтровывали через бумажный фильтр и прокаливали в фарфоровом тигле. В остатке после растворения его в H_2SO_4 медь определяли фотометрически с дистиллионосфатом никеля [42]. Было обнаружено $< 0,001$ мг CuO .

В литературе рекомендуется вести осаждение меди из сернокислых растворов, но оно может быть проведено и в среде HCl . Заниженные результаты получены некоторыми аналитиками и зависят, видимо, от того, что условия работы с сернокислыми растворами были ими перенесены механически на солянокислые растворы. Нами установлено, что солянокислые растворы нельзя фильтровать горячими (как это рекомендуется для сернокислых растворов), необходимо дать им хорошо охладиться. Возможно, это является следствием того, что медь в среде HCl частично связана в хлоридные комплексы [43], что замедляет выделение хинальдината меди из нагретого раствора.

Предварительные опыты показали, что при pH 1,0–1,4 галлий и индий не осаждаются хинальдиновой кислотой. Необходимо было выяснить возможность отделения меди от галлия и индия путем регулирования кислотности раствора. Для этой цели растворы, содержащие медь и галлий, медь и индий, подкисляли 2 N H_2SO_4 (в отдельных опытах 2N HCl), доводили до объема ~ 100 мл и из нагретого раствора проводили осаждение меди, как это указано выше, применяя 10 мл реагента. Значение pH фильтратов было в пределах 1,2–1,4. Для определения количества галлия и индия, сорбированных хинальдинатом меди, его растворяли в горячей HNO_3 ,

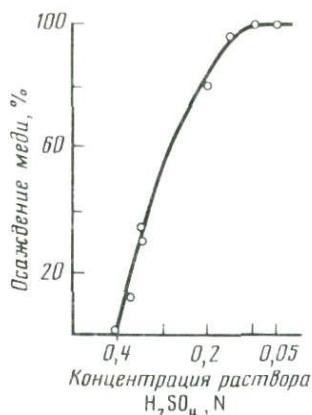


Рис. 2. Количественное осаждение меди в виде хинальдината в зависимости от концентрации H_2SO_4

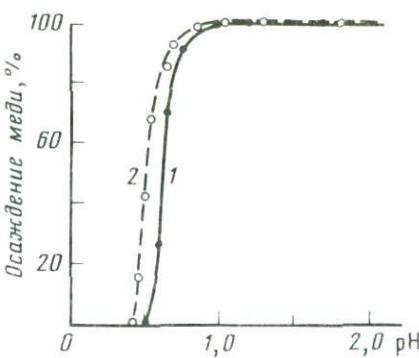


Рис. 3. Количественное осаждение меди в виде хинальдината из сульфатов (1) и хлоридов (2) в присутствии цитрата натрия в зависимости от величины pH

раствор упаривали в кварцевой чашке досуха, прокаливали до оксида меди. Для определения галлия полученный оксид меди растворяли в 6N HCl и определяли галлий фотометрическим методом с родамином С [40]. Для определения индия оксид меди растворяли в HBr и определяли индий фотометрическим методом с бриллиантовым зеленым [41].

Результаты опытов приведены в табл. 4 (опыты в среде HCl имеют отметку). Как видно из полученных результатов, медь отделяется от галлия в сернокислом растворе в этих условиях достаточно уверенно только при соотношениях $C_{Cu} \geq C_{Ga}$, в солянокислом растворе — $C_{Cu} > C_{Ga}$. Что касается отделения меди от индия, то в сернокислых растворах отделение происходит уверенно при разном соотношении концентраций (содержание индия в осадке меди не выходит за пределы 0,06 мг). В солянокислом растворе разделение возможно только тогда, когда количество индия равно или меньше количества меди и не превышает ~ 10 мг на 100 м растворов.

На основании полученных результатов было решено попытаться расширить возможности отделения меди от галлия и индия, т.е. исключить влияние их различного количественного соотношения, влияние HCl и улучшить степень отделения меди, добиваясь минимального соосаждения галлия и индия. Для этой цели мы решили связать галлий и индий в лимоннокислые комплексы, состав которых приведен ранее [27–38], применение винной кислоты было нецелесообразно, так как виннокислый комплекс индия разлагается хинальдиновой кислотой [21, 25]. Медь также образует растворимые цитратные комплексы [44–46], но они, как показали опыты, разлагаются хинальдиновой кислотой с образованием нормального хинальдината меди. Так как в литературе мы не нашли данных о влиянии цитратов на осаждение меди хинальдиновой кислотой, были поставлены опыты с введением цитратов в растворы сульфатов и хлоридов. Лимоннокислый натрий вводили в количестве 2 г в виде раствора, содержащего

Таблица 4

Отделение меди от галлия и индия в кислом растворе (H_2SO_4 , HCl)

Взято, мг		Найдено CuO, мг	Ошибка на CuO, мг	Найдено в осадке, мг
CuO	Ga_2O_3			Ga_2O_3
28,3	1,0	28,3	0,0	0,036
28,3	5,0	28,3	0,0	0,030
11,3	10,0	11,4	+ 0,1	0,064
11,3*	10,0	11,4	+ 0,1	0,11
5,7	50,0	—	—	~ 0,8
0,6	100,0	—	—	> 10,0
CuO	In_2O_3			In_2O_3
28,3	1,0	28,3	0,0	0,040
28,3	5,0	28,3	0,0	0,060
11,3	10,0	11,3	0,0	0,010
11,3*	10,0	11,3	0,0	0,008
5,7*	50,0	5,8	+ 0,1	0,12
5,7	50,0	5,7	0,0	0,06
0,6	100,0	0,6	0,0	0,02

*Опыты в солянокислой среде.

Таблица 5

Отделение меди от галлия и индия в присутствии лимоннокислого натрия

Взято, мг		Найдено CuO, мг	Ошибка на CuO, мг	Найдено в осадке, мг
CuO	Ga_2O_3			Ga_2O_3
28,3	1,0	28,2	-0,1	0,002
28,3	5,0	28,3	0,0	0,005
11,3	10,0	11,3	0,0	0,001
11,3*	10,0	11,3	0,0	0,001
5,7	50,0	5,7	0,0	0,001
0,6	50,0	0,6	0,0	0,003
0,6	100,0	0,6	0,0	0,005
CuO	In_2O_3			In_2O_3
28,3	1,0	28,3	0,0	0,05
28,3	5,0	28,2	-0,1	0,04
11,3	10,0	11,3	0,0	0,004
11,3*	10,0	11,3	0,0	0,006
5,7*	50,0	5,6	-0,1	0,06
5,7	50,0	5,7	0,0	0,01
0,6	100,0	0,6	0,0	0,006

*Опыты в солянокислой среде.

Таблица 6
Определение меди в технических материалах

Анализируемый материал	Определено, %	
	контрольно	осаждением в виде хинальдината
Лигатура		
медно-галлиевый сплав	Cu – 81,27 (электролиз)	81,25 81,20
медно-индивий сплав	Cu – 80,66 (электролиз)	80,62 80,68
Катализатор КГ (I) (CuO – 5,15%)	CuO – 5,15 (полярография)	5,16 5,18
Катализатор КИ (II) (CuO – 3,34%)	CuO – 3,34 (полярография)	3,35 3,33

—

П р и м е ч а н и е. В составы катализаторов кроме CuO входят следующие компоненты, %:

Ga ₂ O ₃	In ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
КГ (I)	36,13	4,52	~54	—
КИ (II)	2,93	17,57	29,30	~47

476 г продажного реагента квалификации х.ч. в 1 л. Опыты были поставлены в описанных выше условиях. Результаты опытов приведены на рис. 3. Как видно из рис. 3, кривые осаждения меди из растворов сульфатов и хлоридов практически однотипны. Осаджение начинается при pH 0,4–0,5. Количественное выделение меди происходит при pH 1,0, далее до pH 6,5 не изменяется.

Следующие опыты были поставлены с целью изучения отделения меди от галлия и индия, связыванием последних в лимоннокислые комплексы. Присутствие в растворе цитрата натрия несколько задерживает выделение хинальдината меди, поэтому время отстаивания было более длительным. При осаждении 20 мг меди количество реагента увеличивали. Избыток реагента, даже тройной и более в цитратных растворах не вредит, так как в этих условиях, по нашим данным, сорбция хинальдиновой кислоты хинальдинатом меди ничтожна и практически не имеет значения. Отделение меди от галлия и индия следует вести при pH ~ 5 (4,8 ÷ 5,5), при этом лимоннокислые комплексы галлия и индия достаточно устойчивы. Опыты были поставлены в описанных ранее условиях с прибавлением 2 г цитрата натрия. Результаты опытов приведены в табл. 5. Как видно из таблицы, при связывании галлия и индия в цитратные комплексы, сорбция их хинальдинатом меди значительно снижается, присутствие хлоридов практически влияния не оказывает.

Выполнение определения. Сернокислый или солянокислый раствор, содержащий не более 30 мг CuO, галлий и индий (в случае значительного

избытка кислоты ее удаляют выпариванием), имеющий объем ~ 40 мл, нейтрализуют раствором Na_2CO_3 до помутнения, не исчезающего при помешивании, которое устраниют 2–3 каплями 2 N кислоты. Затем прибавляют 0,6 мл 2 N кислоты (H_2SO_4 или HCl), хорошо перемешивают. Прибавляют ~ 2 г лимоннокислого натрия в виде раствора. Жидкость разбавляют до объема ~ 90 мл, нагревают до 70–80°С и проводят осаждение при хорошем перемешивании, медленно прибавляя по каплям 10 мл реагента. Этого количества достаточно для осаждения ~ 30 мг CuO . При меньшем содержании меди количество реактива не уменьшают. Так как цитраты несколько задерживают осаждение, то при содержании CuO более 20 мг рекомендуется вести осаждение 20 мл реагента. Осадок начинает появляться после введения 1–2 мл реагента, только в случае 1,0 мг CuO и менее осадок появляется после прибавления всего количества реагента. После окончания прибавления реагента стакан переносят на водяную баню на 1,5 ч, время от времени перемешивая осадок палочкой. Затем снимают с бани и оставляют на 3–4 ч, время от времени перемешивая. Осадок отфильтровывают на стеклянном фильтрующем тигле, промывают горячей водой, высушивают при 125° С и по охлаждении взвешивают. Коэффициент пересчета $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на $\text{CuO} = 0,18677$; на $\text{Cu} = 0,1492$. Оставление осадка с раствором для фильтрации на следующий день на величину сорбции галлия и индия практически не влияет.

Разработанный метод был проверен при анализе технических материалов; на медно-галлиевой и медно-индивой лигатурах, а также на двух образцах катализаторов. Навески лигатур растворяли в H_2SO_4 с прибавлением HNO_3 , после доведения до паров H_2SO_4 и удаления оксидов азота и избытка кислоты проводили определение меди в виде хинальдината. Для контроля было проведено электролитическое определение меди.

Навеску катализатора КГ(І) сплавляли в кварцевом тигле с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ после растворения плава водой с H_2SO_4 . Навеску катализатора КИ(ІІ) обрабатывали $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$, после удаления SiO_2 остаток сплавляли с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, и плав переводили в раствор водой с H_2SO_4 . В полученных растворах определяли медь в виде хинальдината. Контрольное определение выполнено полярографическим методом. Полученные данные приведены в табл. 6. Как видно из таблицы, определение меди хинальдиновой кислотой в присутствии галлия и индия дает вполне надежные результаты.

ОТДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ ОТ МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ И ОЛОВА

Осаждение индия хинальдиновой кислотой было предложено авторами работы [17], которые показали, что индий можно количественно осадить в виде соединения состава $\text{In}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2\text{OH}$, являющегося весовой формой. Указанные авторы пытались таким образом отделить индий от цинка, но положительных результатов не получили ввиду близости условий осаждения хинальдинатов цинка и индия. Нами была установлена возможность отделения цинка от галлия и индия связыванием последних в лимоннокислые комплексы; виннокислый комплекс индия разрушается хинальдиновой кислотой с осаждением хинальдината индия [21]. Мы поставили исследование с целью установить оптимальные условия количественного

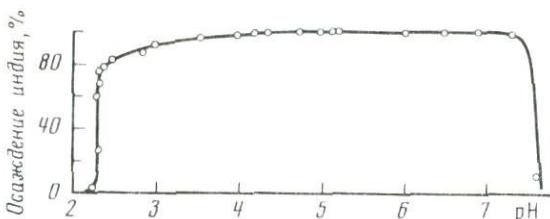


Рис. 4. Зависимость количественного осаждения индия от величины pH раствора

осаждения индия хинальдиновой кислотой в присутствии виннокислого натрия для того, чтобы изучить возможность отделения индия от металлов, виннокислый комплекс которых при этом не разрушается.

Для изучения осаждения индия в зависимости от величины pH были поставлены следующие опыты. В растворах ~ 100 мл, содержащих 10,8 мг In_2O_3 , 1 г NH_4Cl и 2 г виннокислого натрия, устанавливали требуемую величину pH, регулируя ее при помощи разбавленных соляной кислоты и аммиака. Растворы нагревали на водяной бане примерно до $80^\circ C$ и проводили осаждение индия, прибавляя по каплям при помешивании 10 мл 2%-ного раствора хинальдиновокислого натрия, т.е. в заведомом избытке. После осаждения осадки отфильтровывали, промывали горячей водой, помещали в фарфоровые тигли, подсушивали, озоляли и прокаливали до In_2O_3 . В фильтратах для контроля вновь определяли величину pH. Если осаждение индия было полным, в фильтратах для контроля проверяли содержание его фотометрическим методом с бриллиантовым зеленым [41] после упаривания и разрушения органических веществ серной и азотной кислотами. В большинстве опытов индий в фильтратах обнаружен не был, только в отдельных случаях его содержание не превышало 0,02 мг. Результаты опытов приведены на рис. 4. Кривая выражает зависимость количества осаждающегося индия от величины pH раствора. Осаджение индия начиналось при pH 2,25, и он осаждался количественно в пределах pH 4,6–7,0. При более высоких значениях pH происходит гидролиз хинальдината индия с образованием виннокислого комплекса индия, и осаждение становится не количественным.

Затем была проведена проверка осаждения различных количеств индия с использованием в качестве весовой формы основного хинальдината индия. Согласно приводимой формуле $In(C_9H_6NCOO)_2 \cdot H_2O$ [17], авторы применяют для пересчета на индий теоретический коэффициент 0,2410 (на In_2O_3 – 0,29154) и рекомендуют осаждение для количеств индия от 1 до 11 мг. Опыты были поставлены при pH 5,5–6,5 как описано выше, при количестве In_2O_3 свыше 10 мг применяли 15 мл раствора реагента. Основной хинальдинат индия отфильтровывали на стеклянном фильтрующем тигле, промывали горячей водой (60 – $70^\circ C$), высушивали при $125^\circ C$ и взвешивали. При содержании In_2O_3 до ~ 10 мг были получены вполне удовлетворительные результаты, а при 27,0 мг результаты получились заниженными. Проверкой фильтратов индий обнаружить не удалось.

Можно было предполагать, что осадок неоднороден и по своему составу не вполне отвечает приведенной формуле, что при пересчете с теоретическим коэффициентом приводит к ошибке. Для проверки этого предположения

жения взвешенные осадки основного хинальдината индия растворяли в горячей разбавленной азотной кислоте, раствор упаривали во взвешенном фарфоровом тигле досуха и остаток прокаливали до In_2O_3 . Результаты опытов приведены в табл. 7: Как видно из приведенных данных, взвешивание основного хинальдината индия и пересчет с применением теоретического коэффициента дает хорошие результаты при количестве In_2O_3 до 10 мг, вполне совпадающие с величинами, получаемыми прокаливанием осадка до In_2O_3 . При более высоких количествах индия результаты, получаемые пересчетом взвешенного хинальдината, занижены, тогда как при прокаливании хинальдината до оксида результаты получаются хорошими. Это указывало на то, что осадок основного хинальдината индия не точно соответствует приведенной выше формуле и не является однородным. Промывание осадка водой с прибавлением реагента, увеличение количества реагента при осаждении (до 30 мл), отстаивание осадка перед фильтрованием на 12 ч не изменило характера получаемых результатов.

Можно было предположить, что в начале осаждения при прибавлении первых капель реагента, когда в растворе нет еще его избытка, выделяющееся соединение имеет несколько иной состав. Для проверки этого предположения основной хинальдинат индия получали вливанием нейтрализованного раствора индия с виннокислым натрием в раствор с 30 мл реагента и хлористым аммонием при $\sim 70^\circ C$. Таким образом, каждая капля раствора встречала с первого момента осаждения большой избыток реагента. После охлаждения осадок отфильтровывали, промывали и высушивали. Осадки, полученные при обычном осаждении, и осадки, полученные методом вливания, были проанализированы.

Получены следующие результаты (среднее из трех определений), %:

C	H	N	In
<i>Осаждение с прибавлением реагента</i>			
49,60	2,87	5,78	24,50
<i>Осаждение вливанием в избыток реагента</i>			
50,33	2,70	5,91	24,14
<i>Рассчитано для $In(C_9H_6NCOO)_2OH$</i>			
50,45	2,75	5,88	24,11

Из приведенных результатов видно, что осадки, получаемые прибавлением реагента к раствору индия, по сравнению с осадками, получаемыми вливанием индия в раствор реагента, имеют пониженное содержание углерода, азота и повышенное содержание индия. Осадки, полученные методом вливания, по своему составу соответствуют основному хинальдинату индия $In(C_9H_6NCOO)_2OH$. Возможно, что при осаждении индия первые капли реагента (пока еще нет его избытка) приводят к частичному образованию соединения с одной молекулой лиганда и с двумя гидроксильными группами, которое в дальнейшем не переходит полностью в основной хинальдинат указанного состава. Эта неточность в составе, если используется теоретический коэффициент пересчета при количествах индия менее 10 мг In_2O_3 , не оказывается на результатах, а при количествах более указанного ошибка уже становится заметной.

Таблица 7

Определение индия в виде основного хинальдината и прокаливание его до оксида

Взято In_2O_3 , мг	Найдено In_2O_3 взвешиванием хинальдината, мг	Ошибка на In_2O_3 , мг	Найдено In_2O_3 прокаливанием осадка, мг	Ошибка на In_2O_3 , мг
1,1	1,1	0,0	1,1	0,0
1,1	1,1	0,0	1,1	0,0
5,4	5,3	-0,1	5,4	0,0
5,4	5,4	0,0	5,4	0,0
10,8	10,7	-0,1	10,9	+0,1
10,8	10,8	0,0	10,8	0,0
27,0	26,6	-0,4	27,1	+0,1
27,0	26,5	-0,5	27,1	+0,1
27,0	26,7	-0,3	27,0	0,0
27,0	26,6	-0,4	27,0	0,0

Таблица 8

Отделение индия от мышьяка, сурьмы и олова

Взято, мг		Найдено в осадке хинальдината индия, мг	Взято, мг		Найдено в осадке хинальдината индия, мг
In_2O_3	As_2O_3	As_2O_3	In_2O_3	Sb_2O_3	Sb_2O_3
1,1	50,0	< 0,001	10,8	10,0	< 0,005
1,1	50,0	< 0,001	10,8	10,0	< 0,005
5,4	25,0	< 0,002	27,0	5,0	0,008
5,4	25,0	< 0,002	27,0	5,0	0,007
10,8	10,0	< 0,002			
10,8	10,0	< 0,002	In_2O_3	SnO_2	SnO_2
27,0	5,0	≤ 0,002	1,1	50,0	0,002
27,0	5,0	≤ 0,002	1,1	50,0	0,003
			5,4	25,0	0,002
In_2O_3	Sb_2O_3	Sb_2O_3	5,4	25,0	≤ 0,002
1,1	50,0	0,008	10,8	10,0	0,002
1,1	50,0	0,005	10,8	10,0	0,003
5,4	25,0	0,005	27,0	5,0	0,004
5,4	25,0	0,007	27,0	5,0	0,006

Представляло интерес изучить возможность отделение таким путем индия от других металлов, в частности от мышьяка, сурьмы и олова. Опыты были поставлены следующим образом. К точно отмеренным объемам титрованных растворов указанных элементов прибавляли хлористый аммоний и виннокислый натрий и после нейтрализации проводили осаждение индия, как это указано ниже. Для определения степени загрязнения

индия указанными элементами в полученных осадках определяли мышьяк, сурьму и олово. Мышьяк определяли по методу Гефти–Гутцайта после растворения осадка в разбавленной серной кислоте. Для определения сурьмы осадки растворяли в серной кислоте и отделяли сурьму экстракцией раствором *N*-бензоилфенилгидроксиламина в хлороформе [47]; после удаления хлороформа выпариванием и разрушения органических веществ с серной и азотной кислотами сурьму определяли фотометрическим методом с бриллиантовым зеленым [48]. Олово определяли после растворения в разбавленной азотной кислоте фотометрическим методом с люмогаллионом [49]. Результаты опытов приведены в табл. 8. Как видно из приведенных результатов, отделение индия от мышьяка, сурьмы и олова проходит достаточно удовлетворительно.

Выполнение определения. К солянокислому раствору, содержащему не более ~ 30 мг In_2O_3 , а также мышьяк, сурьму и олово, имеющему объем ~ 50 мл, прибавляют 1 г виннокислого натрия (в случае присутствия сурьмы более 50 мг рекомендуется 2 г), 1 г хлористого аммония. Прибавляют 3 капли 0,1%-ного этанольного раствора бромкрезолгрюна в качестве индикатора и осторожно нейтрализуют 10%-ным, а под конец нейтрализации – 2N аммиаком, до перехода окраски в темно-голубую и сверх того прибавляют еще 2 капли. Объем жидкости доводят до ~ 100 мл и раствор нагревают до $\sim 80^\circ\text{C}$, но не выше. Индий осаждают, прибавляя постепенно реагент при хорошем перемешивании палочкой. При количестве индия в расчете на оксид до 10 мг достаточно 10 мл реагента, при меньшем содержании индия количество реагента не уменьшают; при количестве ~ 30 мг применяют 15 мл реагента. Осадок появляется обычно по прибавлении первых ~ 3 мл реагента, однако при содержании In_2O_3 порядка 1–2 мг осадок начинает выпадать только после прибавления всего количества реагента при тщательном перемешивании. Значение pH при этом устанавливается 5,4–5,6. Жидкости дают охладиться, оставляя ее на 2–3 ч при частом помешивании палочкой. Если количество индия, считая на оксид, порядка 10 мг, то осадок отфильтровывают на стеклянном фильтрующем тигле № 4 или № 5, промывают горячей водой (60 – 70°C), высушивают при 125°C и взвешивают. Коэффициент пересчета на индий – 0,2410, на In_2O_3 – 0,29154. Ввиду того, что осадок по своему составу не совсем точно отвечает формуле $In(C_9H_6NCOO)_2OH$, при количествах In_2O_3 более 10–12 мг ошибка становится уже заметной. В таком случае осадок отфильтровывают на фильтре "синяя лента", промывают, помещают во взвешенный фарфоровый тигель и осторожно озоляют фильтр. Когда фильтр обуглится, его осторожно смачивают 1–2 каплями азотной кислоты (1 : 1), подсушивают и после выгорания углерода прокаливают при 700 – 750°C , взвешивают In_2O_3 .

Метод был проверен при анализе образцов индиево-сурьмяного и индиево-оловянного сплавов, в которых определялся индий: индиево-сурьмяный сплав (содержание индия 49,57%) – найдено 49,53; 49,55; индиево-оловянный сплав (содержание индия 49,36%) – найдено 49,33; 49,35.

ВЫВОДЫ

Изучено количественное осаждение цинка в виде хинальдината в зависимости от величины pH раствора в присутствии тартратов и цитратов. Разработаны методы отделения цинка в виде хинальдината и определения его в присутствии индия и галлия.

Изучено количественное осаждение меди в виде хинальдината в зависимости от величины pH растворов, содержащих H_2SO_4 и HCl в присутствии цитрата натрия. Установлены оптимальные условия осаждения меди и отделения ее от галлия и индия со связыванием последних в цитратные комплексы.

Изучено количественное осаждение индия в виде основного хинальдината в зависимости от величины pH раствора в присутствии виннокислого натрия, определены оптимальные условия. Установлено, что состав основного хинальдината индия не точно соответствует указанному в литературе $In(C_9H_6NCOO)_2OH$. Использование получающихся осадков в качестве весовой формы допустимо при количестве In_2O_3 не более 10 мг, при большем количестве необходимо прокаливание осадка до In_2O_3 . Разработан метод отделения индия от мышьяка, сурьмы и олова.

Разработанные методы проверены при анализе сложных технических материалов и применены при исследовании природных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ray P., Bose M.K. // Ztschr. anal. Chem. 1933. Bd. 95, N 11/12. S. 400–414.
2. Ray P., Gupta J. // Mikrochemie. 1935. Vol. 17, N 1. P. 14–16.
3. Ray P., Majumdar A.K. // Ztschr. anal. Chem. 1935. Bd. 100, N 9/10. S. 324–327.
4. Занько А.М., Бутенко Г.А. // Завод. лаб. 1937. Т. 6, № 5. С. 545–548.
5. Ray P., Dutt N.K. // Ztschr. anal. Chem. 1938. Bd. 115, N 7/8. S. 265–268.
6. Shennan R.J. // Analyst. 1939. Vol. 64, N 754. P. 14–16.
7. Majumdar A.K. // Ibid. N 765. P. 874–876.
8. Lindsey A.J., Shennan R.J. // Ibid. 1940. Vol. 65, N 777. P. 636–638.
9. Majumdar A.K. // Ibid. 1943. Vol. 68, N 809. P. 242–244.
10. Pritchard C.F., Chirnside R.C. // Ibid. P. 244.
11. Мухина З.С. // Завод. лаб. 1946. Т. 12, № 11/12. С. 982–984.
12. Flagg J.F. // Organic reagents used in gravimetric and volumetric analysis. N.Y.; L., 1948. Vol. 4. P. 246–257.
13. Wenger P.E., Monnier D., Epars L. // Helv. chim. acta. 1952. Vol. 35, N 49. P. 396–400.
14. Shirra K., Yoshikawa H. // J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec. 1953. Vol. 74. P. 644–647.
15. Eramet O. // Suomen. kem. B. 1944. N 17. S. 30.
16. Majumdar A.K., Sen Gupta J.G. // Ztschr. analyt. Chem. 1958. Bd. 162, N 4. S. 262–265.
17. Popa G. et al. // An. Univ. C.J. Parchon. Sec. stunt. natur. 1960. Vol. 9, N 26. P. 85–88.
18. Negoiu D., Constantinescu V. // Rev. chim. 1961. Vol. 12, N 2. P. 88–89.
19. Лян Шу-цюань, Хун Шуй-чзе // Acta chim. sin. 1962. Vol. 28, N 2. P. 100–107.
20. Trivedi C.P., Nathur N.K., Sunar O.P. // Ind. J. Chem. 1971. Vol. 9, N 2. P. 177–178.
21. Остроумов Э.А., Кулумбегашвили В.А. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31, № 7. С. 1338–1344.
22. Остроумов Э.А., Кулумбегашвили В.А. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1983. Т. 9, № 2. С. 101–106.
23. Остроумов Э.А., Кулумбегашвили В.А. // Там же. 1985. Т. 11, № 2. С. 103–108.
24. Funk H., Ditt M. // Ztschr. anal. Chem. 1932. Bd. 91, N 1/2. S. 332–340.
25. Остроумов Э.А., Волков И.И. // Журн. аналит. химии. 1963. Т. 18, № 1. С. 52–57.
26. Koromantzou M.B., Pneumaticakis G.A. // Chem. Ind. 1967. N 25. P. 1089.

27. Савченко Г.С., Гончаров Е.В. // Журн. неорган. химии. 1956. Т. 1. № 8. С. 1804–1825.
28. Gallet J.P., Paris R.A. // An. chim. acta. 1967. Vol. 39, N 3. P. 341–348.
29. Щека И.А., Лаврова Г.В. // Укр. хим. журн. 1970. Т. 36, № 8. С. 759–762.
30. Cozzi D., Vivarelli S. // Ztschr. elektrochem. Ber. Bunsen. phys. Chem. 1954. Bd. 58, N 10. S. 907–912.
31. Савченко Г.С., Гончаров Е.В. // Журн. неорган. химии. 1959. Т. 4, № 7. С. 1558–1567.
32. Bednar V., Segal E., Fătu D. // Studii si cercet. chim. 1968. Vol. 16, N 1. P. 55–60.
33. Bednar H., Bednar V., Oprei L., Suciu M. // Ztschr. Chem. 1971. Bd. 11, N 3. S. 112–113.
34. Torko J. // Magy. kem. folyoirat. 1971. Vol. 77, N 3. P. 138–143.
35. Рябиков Д.И., Маров И.Н., Яо-ке-минь // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7, № 12. С. 2716–2724.
36. Лаврова Г.В., Цимергакл В.А., Щека И.А. // Укр. хим. журн. 1963. Т. 29, № 6. С. 604–609.
37. Щека И.А., Лаврова Г.В. // Там же. № 8. С. 819–824.
38. Цимергакл В.А., Лаврова Г.В. // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11, № 7. С. 1611–1617.
39. Гусев С.И., Битовт З.А. // Журн. аналит. химии. 1958. Т. 13, № 3. С. 323–326.
40. Салтыкова В.С., Фабрикова Е.А. // Там же. № 1. С. 63–65.
41. Liteanu C., Cordos E. // Bul. Inst. politehn. Din. Iasi. 1961. Vol. 7(11), N 3/4. P. 127–132.
42. Бусев А.И., Иванютин М.И. // Вестн. МГУ. 1958. № 2. С. 177–181.
43. Bierrum J., Skibsted L.H. // Acta chem. scand. 1977. Vol. 31, N 8. P. 673–677.
44. Petit-Ramel M., Khalil I. // Bull. Soc. chim. France. 1974. N 7/8. P. 1255–1258.
45. Field T.B., McCourt J.L., McBryde W.A.E. // Canad. J. Chem. 1974. Vol. 52, N 17. P. 3119–3124.
46. Bottari E. // Ann. chim. (Ital.). 1975. Vol. 65, N 7/8. P. 375–394.
47. Раковский Э.Е., Петрухин О.М. // Журн. аналит. химии. 1963. Т. 18, № 4. С. 539–541.
48. Солдатова Л.А., Килина З.Г., Катаев Г.А. // Там же. 1984. Т. 19, № 10. С. 1267–1269.
49. Марченко П.В., Оболончик Н.В. // Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР. 1968. Т. 16. С. 41–46.

**ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОКСИЛАМИНА
В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ.
ОТДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА,
МОЛИБДЕНА, ВАНАДИЯ И ОЛОВА
ПРИ ПОМОЩИ N-ЦИННАМОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА**

[В.А. Кулумбегашвили, М.С. Тетрашвили, Э.А. Остроумов]

ВВЕДЕНИЕ

Для определения многих элементов предложено большое количество реагентов, однако, за небольшим исключением, специфичность их невысока. Природные и технические материалы по содержанию и сочетанию элементов разнообразны, и при анализе этих объектов встречается целый ряд сложных задач, решение которых существующими методами затруднено. Поэтому целесообразна разработка методов анализа, отличающихся от существующих большей универсальностью.

Широкое применение в качестве аналитических реагентов находят органические производные гидроксиламина. Реакции этих соединений с металлами отличаются высокой чувствительностью и избирательностью. К настоящему времени в литературе накопилось большое количество работ, посвященных изучению аналитических свойств производных гидроксиламина; благодаря этим исследованиям значительно расширились возможности решений самых разных сложных вопросов анализа.

Особый интерес для аналитической химии представляют производные гидроксиламина с ненасыщенными радикалами, в том числе N-циннамоилфенилгидроксиламин (ЦФГА). Перспективность исследования ЦФГА как реагента обусловлена его ценными аналитическими свойствами, которые в ряде случаев превосходят свойства других соединений этого класса. Изучая ЦФГА в качестве реагента, многие авторы указывают на его лучшие аналитические свойства — прочность образуемых комплексов с металлами и контрастность реакций, что обуславливает повышение чувствительности и специфичности.

С 1969 г. нами проводились работы по изучению ЦФГА как аналитического реагента. В результате этого разработан ряд оригинальных методов по разделению и определению металлов. Дальнейшее расширение исследований в этом направлении является весьма перспективным.

В предлагаемой работе обобщены результаты исследований изучения новых аналитических возможностей ЦФГА при использовании его в качестве реагента для отделения и определения вольфрама, молибдена, ванадия и олова.

Судя по рациональному ассортименту органических реагентов на вольфрам, молибден и ванадий, составленному Всесоюзным научно-исследовательским институтом химических реактивов и особо чистых химических веществ (ИРЕА) [1–3], из большого количества предложенных осадителей практическое применение находит лишь ограниченное число отдельных реагентов. Что касается олова, ни один из органических осадителей пока

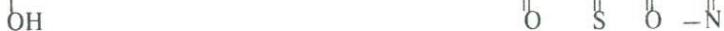
не рекомендован для включения в рациональный ассортимент из-за их недостаточной селективности.

По нашим наблюдениям, интервал значений кислотности, при которых происходит осаждение отдельных металлов N-циннамоилфенилгидроксиламином, достаточно широк. Это открыло перспективу разделения ряда металлов путем осаждения их ЦФГА из растворов с различной кислотностью: некоторые элементы, например, вольфрам, молибден, ванадий и олово, осаждаются ЦФГА из кислых растворов, а такие элементы, как хром, алюминий, марганец, никель, кобальт, осаждаются при значениях pH 6–7. Учитывая сказанное выше, мы поставили перед собой задачу – исследовать ЦФГА в качестве гравиметрического реагента на вольфрам, молибден, ванадий и олово: изучить оптимальные условия осаждения, влияние различных факторов на количественное осаждение, возможность отделения их от других элементов, установить состав и строение соединений, образуемых ЦФГА с указанными металлами, с целью разработки более совершенных методов анализа.

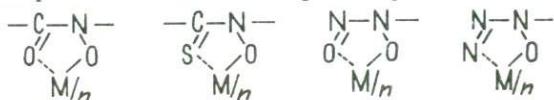
В молекуле ЦФГА по сравнению с молекулой наиболее изученного и наиболее применяемого производного гидроксиламина – бензоилфенилгидроксиламина – увеличена цепь сопряженных связей, что вызывает ослабление взаимодействия π -системы бензольных колец с группами =C=O и =N-OH. Увеличивается электронная плотность на атоме кислорода карбонильной группы, несколько уменьшается прочность двойной связи. Изменение электронной плотности происходит также и в группе =N-OH: уменьшается электронная плотность на атоме кислорода и увеличивается порядок связи между атомом азота и гидроксильной группой. Таким образом сказываются указанные особенности строения на химико-аналитических свойствах ЦФГА, показано нашими исследованиями.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРОКСИЛАМИНА КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

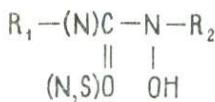
В аналитической химии большое значение имеют реакции комплексообразования. Как известно, наиболее значительный аналитический эффект возникает при образовании таких комплексов, в которых металл присоединяется к лиганду двумя или большим числом атомов, давая хелатные соединения. Если при этом образуются пяти- или шестичленные циклы, стабильность комплексов значительно возрастает. С этой точки зрения из производных гидроксиламина в качестве аналитических реагентов в основном пригодны такие соединения, в которых непосредственно с группой $-\text{N}-$ сочетаются такие группировки, как $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{S}$, $\text{N}-\text{O}$, $\text{N}=\text{O}$ и др.



Такое сочетание группировок обуславливает образование функционально-аналитических групп, с которыми металлы образуют пятичленные хелатные циклы за счет замещения водорода и возникновения валентной связи с анионом кислорода оксимной группировки и координационной связи с нейтральным атомом кислорода, серы или азота:



Общую формулу реагентов этого класса, очевидно, можно выразить:



где R_1 — алкильный, арильный, фурильный и другие радикалы; R_2 — атом водорода, фенил, толил и другие радикалы. В качестве аналитических реагентов применяются как одно-, так и двузамещенные производные гидроксиламина.

В литературе эти соединения рассматриваются как производные гидроксиламина. Однако при сочетании группировок $\text{--C}(=\text{O})\text{--C}(\text{OH})\text{--N}$ образуются гид-



роксамовые кислоты общей формулы $R_1-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-R_2$ и в таких случаях они



называются как производные гидроксиламина или гидроксамовой кислоты. Например, N-бензоилфенилгидроксиламин в литературе иногда упоминается как N-фенилбензогидроксамовая кислота, что одно и то же.

Соединения общей формулы $\begin{array}{c} N-N-R_2 \\ || \\ R_1-N(OH) \end{array}$ являются также производными

гидроксиламина и называются окситриазенами.

В дальнейшем названия реагентов будут упоминаться так, как это приведено в оригинальных работах.

Исследование аналитических свойств органических производных гидроксиламина и область их применения достаточно полно освещены [5–8]; в статье [6] приведен обзор работ, появившихся до 1972 г.

В последующие годы эти исследования приобретали все более широкое и целенаправленное значение: синтезируются новые производные гидроксиламина, изучаются новые аналитические возможности уже известных реагентов этого класса с целью решения различных вопросов анализа.

В настоящее время количество работ, опубликованных в отечественной и зарубежной литературе, посвященных этим исследованиям, составляет более двух тысяч и сделать их подробный критический обзор очень сложно. Поэтому, мы ограничиваемся изложением некоторых, на наш взгляд, существенных работ, опубликованных за 1972–1983 гг., что позволит создать представление о направлении и результатах по исследованию производных гидроксиламина.

ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРОКСИЛАМИНА В КАЧЕСТВЕ ОСАДИТЕЛЕЙ

N-Бензоилфенилгидроксиламин (БФГА) исследован в качестве реагента для определения ряда металлов: магния [9], цинка [10], марганца (II) [11], кадмия [12]. Методы основаны на образовании нерастворимых в воде комплексов с БФГА, состав которых соответствует формуле $M(C_{13}H_{10}O_2N)_2$ [9–12].

Предложен быстрый и селективный метод определения сурьмы и олова при совместном присутствии, основанный на количественном осаждении N-бензоилфенилгидроксиламином сурьмы(III) из 1,5–3,0 М растворов соляной кислоты и олова (IV) при pH 1,5 [13].

Разработаны методы определения кадмия, бериллия, висмута(III), ртути(II), галлия и индия с помощью N-бензоил-o-толилгидроксиламина [14–18]. Установлены оптимальные значения pH осаждения этих элементов: кадмий выделяется при pH 5,8–7,0 [14], бериллий – pH 6,3–8,7 [15], висмут(III) – pH 6,0–8,0 [16], ртуть(II) – pH 3,6–6,5 [17], галлий – pH 1,2, индий – pH 4,0 [18]. Комплексы металлов имеют постоянный состав.

N-*m*- и *n*-Нитробензоилфенилгидроксиламин образует с титаном(IV) нерастворимый в воде комплекс постоянного состава, который можно применить для определения титана [19].

N-*m*-Толил-*m*-нитробензогидроксамовая кислота (THБГК) (или (3-нитробензоил)-N-(3-толил)гидроксиламин) исследована в качестве реагента на РЗЭ. Разработан метод селективного отделения и определения РЗЭ с помощью THБГК, основанный на осаждении их из растворов, в которых строго контролируется pH. Весовая форма после высушивания осадка соответствует соединению ML_3 [20–25].

Предложен метод отделения и определения церия и лантана с помощью THБГК, которая образует с церием(IV) и лантаном комплексные соединения с отношением металлов: THБГК = 1:4 и 1:3 при pH 3,8–4,1 и 7,5–8,5 соответственно. Для отделения лантана от церия и тория создают pH 3,8–4,8 [26, 27].

Для определения самария в присутствии ряда металлов и РЗЭ рекомендована THБГК. Оптимальный pH осаждения 9,6–10,2 [28]. Разработаны методы определения бария [29], бериллия(II) [25], тория(IV) [30] с применением в качестве осадителя THБГК.

N-*n*-Хлорфенил-*m*-нитробензогидроксамовая кислота (ХФНБГК) рекомендована в качестве реагента для определения церия, лантана, празеодима, неодима, самария и гадолиния. При соответствующем контроле pH возможно также разделение церия, лантана, самария и гадолиния [31, 32]. Описан [33] метод определения бериллия ХФНБГК, основанный на количественном осаждении при pH 7,5–8,7 комплексного соединения с отношением Be:ХФНБГК = 1:2.

Изучены возможности реакций N-*m*-толил-*n*-метоксибензогидроксамовой кислоты с ионами металлов для аналитических целей. Приведены оптимальные значения pH осаждения и экстракции ряда металлов с указанным реагентом. Малорастворимые комплексы бериллия и циркония с реагентом термически устойчивы, имеют постоянный стехиометрический состав и рекомендуются для определения этих элементов [34].

N-*o*-Толил-метоксибензогидроксамовая кислота рекомендована для определения вольфрама. Реагент количественно осаждает вольфрам из раствора 0,1–1,2 М соляной кислоты [35].

N-Фенил-*o*-нитробензогидроксамовая кислота исследована в качестве реагента для определения тория. Торий осаждается при pH 4,0–4,5 в виде соединения состава ThL_4 [36].

N-Фенил-N-(2-бензотиоазолилазо)гидроксиламин предложен в качестве реагента для определения палладия, меди и никеля. Показано, что комплексные соединения палладия, меди и никеля с реагентом образуются при pH 2,5–3,0 (Pd и Cu) и 4,5–5,5 (Ni) [37].

В качестве реагента для прямого определения титана(IV) в присутствии

вии ниobia и тантала предложен 1-(*o*-карбоксифенил)-3-окси-3-метилтриазен. При pH 1,0–4,5 реагент выделяет титан в виде соединения $TiO(C_8H_8O_3N_3)_2$. Метод высоко селективен [38].

N-*n*-Хлорфенилцианиамогидроксамовая кислота использована для разделения и определения кобальта и меди. Реагент осаждает кобальт и медь(II) при pH 5,4–6,0 и 3,4–3,8 соответственно [39].

В работе [7] рассматривается применение гидроксамовых кислот в качестве реагентов для гравиметрического определения алюминия, бария, бериллия, висмута, кадмия, церия, кобальта, меди, галлия, ртути, индия, железа, магния, молибдена, никеля, ниobia, сурьмы, скандия, олова, тантала, тория, титана, урана, ванадия, вольфрама, цинка, циркония и РЗЭ. Приведены данные по определению этих металлов в виде комплексных соединений с различными гидроксамовыми кислотами.

Таким образом, производные гидроксиламина успешно могут быть применены для осаждения, отделения и гравиметрического определения многих элементов.

ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРОКСИЛАМИНА КАК ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Исследована система экстракции металлов с использованием в качестве экстрагента БФГА. Определена зависимость экстракции комплексов металлов с БФГА от pH и найдены оптимальные условия экстракции [40]. При экстракции из 11,5 М соляной кислоты 2%-ным раствором БФГА в хлороформе количественно извлекаются титан, цирконий, гафний, ниобий, tantal, сурьма, вольфрам, ванадий и частично железо(III); олово(IV) количественно экстрагируется при концентрации соляной кислоты $\leq 0,7$ М [41].

А.Т. Пилипенко и сотр. [42] разработали высокочувствительный и специфический экстракционно-фотометрический метод определения микрограммовых количеств титана в минералах и осадочных породах. Метод основан на извлечении комплекса титана(IV) с БФГА и переведения его в разнолигандный комплекс с БФГА и фенилфлуороном в органической фазе.

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения урана, основанный на экстракции хлороформом его комплекса с N-фенилбензогидроксамовой кислотой. Из хлороформного экстракта выделен комплекс состава $UO_2L_2 \cdot 2H_2O$ [43]. Предложен спектрофотометрический метод определения ванадия в морской воде с помощью БФГА [44]; ванадий предварительно соосаждают с $Fe(OH)_3$.

М.Н. Гордеева и сотр. [45] разработали экстракционно-фотометрический метод определения ванадия(V) и ванадия(IV) с БФГА в сернокислых растворах. Установлен состав комплексов ванадия(V) и ванадия(IV) с БФГА. Те же авторы [46] применили БФГА в качестве металлиндикатора при прямом комплексонометрическом определении ванадил-ионов.

N-*n*-Толилбензогидроксамовая кислота применена для экстракционно-спектрофотометрического определения урана(VI) и церия(IV). Установлены оптимальные значения pH экстракции: для урана 4,3–4,4 [47], для церия 8,4–9,8 [48].

Разработан простой экспрессный экстракционно-спектрофотометрический метод определения церия(IV) с помощью ТНБГК. Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения церия(IV) с ТНБГК, количественно экстрагирующегося хлороформом при pH 8,0–9,8 [49].

В качестве экстракционно-фотометрического реагента для определения церия предложена N-(*n*-толил)-2-фурогидроксамовая кислота (ТФГК). Церий с ТФГК образует комплексное соединение при pH 7,8–9,8 с отношением компонентов Ce: реагент = 1:4 [50].

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения урана(VI), основанный на образовании им комплекса с ТФГК, экстрагирующегося хлороформом из растворов при pH 4,2–4,4. Большинство ионов, сопутствующих урану, определению не мешают [51].

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование ванадия(V) с 52 N-арилгидроксамовыми кислотами в солянокислых растворах. Ванадий образует с изученными реагентами комплексы интенсивно фиолетового цвета, экстрагирующиеся хлороформом. Показано влияние заместителей у атомов азота и углерода в функциональных группах гидроксамовых кислот на спектрофотометрические характеристики образующих комплексов. Наиболее чувствительным и селективным реагентом оказалась N-*m*-толил-*n*-метоксибензогидроксамовая кислота, с применением которой разработан экстракционно-фотометрический метод определения ванадия в сталях [52, 53].

N-М-Толил-*n*-метоксибензогидроксамовая кислота применена также для экстракционно-фотометрического определения титана(IV) [54] и молибдена(VI) [55].

Спектрофотометрическим методом изучены комплексы титана(IV) с N-салцилфенилгидроксиламином. Показано, что титан(IV) образует с реагентом комплексы, экстрагируемые изоамиловым спиртом [56]. Те же авторы [57] экстракционно-спектрофотометрическим методом изучили комплексы титана(IV) с N-фенилацетилфенилгидроксиламином.

N-Метиламинотиоформил-N'-фенилгидроксиламин применен для фотометрического определения ртути [58], меди [59] и кобальта [60].

Разработан спектрофотометрический метод определения никеля, палладия и меди при совместном присутствии и в присутствии других ионов 1-(*o*-карбоксифенил)-3-окси-3-фенилтриазеном [61].

Изучена возможность применения 1-(2-карбокси-5-сульфофенил)-3-окси-3-фенилтриазена для фотометрического определения молибдена(VI), никеля, меди(II), титана(IV), ванадия(V) и железа(III). Наибольший интерес этот реагент представляет для определения ванадия(V) и железа(III) [62].

Бензогидроксамовая кислота (БГК) применена для экстракционно-спектрофотометрического определения малых количеств титана(IV) [63–65] и молибдена(VI) [66, 67].

В качестве экстракционно-спектрофотометрического реагента для определения следовых количеств молибдена и титана в горных породах и минералах исследована салицилгидроксамовая кислота (СГК) [68, 69]. Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование СГК с железом(III) [70].

Описан экстракционно-спектрофотометрический метод определения микрограммовых количеств железа(III) с использованием в качестве реагента *n*-нитробензогидроксамовой кислоты [71, 72].

Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие железа(III) с сорбогидроксамовой кислотой. Установлено, что состав и устойчивость комплексных соединений железа с реагентом зависят от pH раствора и отношения концентраций реагентов: Fe [73].

Ниобий образует с N-фенилацетилгидроксамовой кислотой окрашенное комплексное соединение, экстрагирующееся хлороформом и бензолом из 10–11 М соляной кислоты. В присутствии иона роданида и пирокатехина образуются тройные комплексы, которые пригодны для экстракционно-спектрофотометрического определения микрограммовых количеств ниobia [74].

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения титана с помощью циннамогидроксамовой кислоты в 4 и 8 М соляной кислоте [75].

Предложен экстракционно-фотометрический метод определения следовых количеств титана, основанный на экстракции хлороформом из 6–10 М соляной кислоты комплексного соединения титана(IV) с N-(*m*-толил)-*n*-хлорциннамогидроксамовой кислотой [76].

В качестве экстракционно-фотометрического реагента на палладий, молибден и медь рекомендована N, N-дифенилтиокарбамилгидроксамовая кислота (ДФТГК) [77–79].

Как видно, многие органические производные гидроксилиамина находят широкое применение в качестве фотометрических и экстракционно-фотометрических реагентов.

ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРОКСИЛАМИНА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Пилипенко с сотр. [80] изучил полярографическое поведение N-бензоилфенилгидроксилиаминов в экстрактах; определены потенциалы полу волн комплексов БФГА с ионами многих металлов. Показана возможность определения индия, меди и свинца в присутствии различных элементов.

Предложен поляризационный метод определения следовых количеств титана(IV) с помощью БФГА [81].

Разработан потенциометрический метод титрования ванадия(V) 0,1 М раствором БФГА на фоне ~1 М азотной кислоты. Отношение V: БФГА в точке эквивалентности равно 1:2, что согласуется с данными экстракционно-фотометрического анализа [82]. При потенциометрическом титровании молибдена(VI) растворами БФГА рекомендовано вводить ванадий(V), который титруется вместе с молибденом(VI) и обеспечивает резкий скачок потенциала в конечной точке титрования [83].

Показана возможность полярографического определения молибдена после экстракции его комплекса с БФГА [84].

Полярографическим методом исследовано взаимодействие олова(IV) и олова(II) с БФГА в среде $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$. Установлено, что в указанных условиях образуется только комплекс олова(IV) с БФГА. Рассмотрен механизм окисления олова(II) в присутствии БФГА. Разработан быстрый,

селективный и чувствительный метод определения следовых количеств олова [85].

Для амперометрического титрования ниобия(V) и молибдена(VI) можно применить N-ацетилсалицилоил-N-фенилгидроксиламин [86, 87].

Галлай с соавт. [88] изучили применение ДФТГК в качестве реагента в методе амперометрического титрования молибдена(VI). Молибден образует комплексное соединение с реагентом с отношением Mo : ДФТГК = 1 : 2.

Те же авторы [86, 87, 89–94] в качестве реагентов для амперометрического определения металла исследовали разные производные гидроксиламина. При амперометрическом определении молибдена в рудах и сплавах в качестве реагента рекомендован N-тиобензоил-N-n-толилгидроксиламин (ТБГА), который является более селективным и чувствительным, чем тиоксин и его производные или БФГА [89, 90].

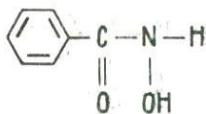
Для амперометрического определения галлия предложен N-3-стирилакрилофенилгидроксиламин (САФГА). Методом амперометрического титрования установлено, что в интервале pH 2,2–3,8 происходит образование комплекса галлия с САФГА в отношении 1:3 [94]. Чувствительность метода 0,1 мкг Ga/мл [91].

Разработаны методы амперометрического определения скандия с использованием новых реагентов — аналогов N-циннамоилфенилгидроксиламина: 2-фурилакрилоил-N-n-хлорфенилгидроксиламина и 3-стирилакрилоил-N-фенилгидроксиламина [92].

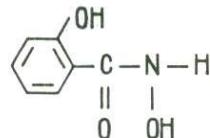
N-Циннамоил-n-толилгидроксиламин (ЦТГА) рекомендован для амперометрического определения скандия, иттрия [93], галлия [95], молибдена [96].

Ниже приведены структурные формулы производных гидроксиламина, часто используемых в химическом анализе

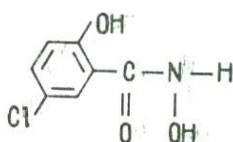
Однозамещенные производные



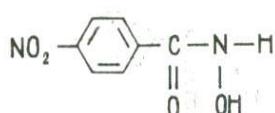
Бензогидроксамовая кислота (БГК)



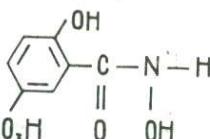
Салицил гидроксамовая кислота (СГК)



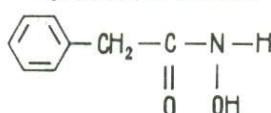
5-Хлорсалицил гидроксамовая кислота



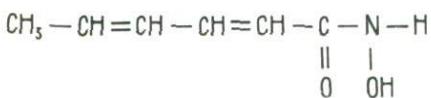
p-Нитробензогидроксамовая кислота



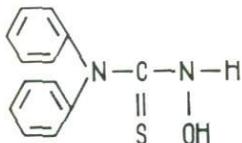
5-Сульфосалицил гидроксамовая кислота



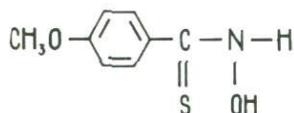
N-Фенилацетил гидроксамовая кислота



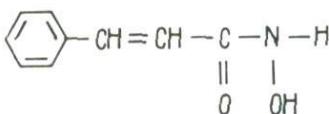
Сорбогидроксамовая кислота



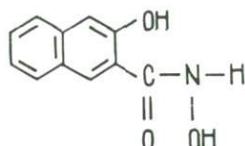
N-N'-Дифенилтиокарбамилгидроксамовая кислота (ДФТГК)



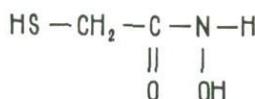
n-Метоксибензотиогидроксамовая кислота



Циннамогидроксамовая кислота (циннамоилгидроксиламин)

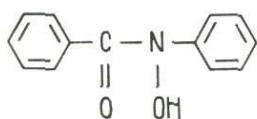


2-Окси-3-нафтогидроксамовая кислота

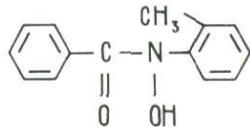


Тиогликогидроксамовая кислота (ТГГК)

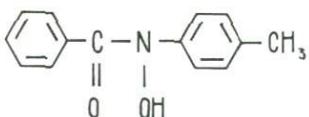
Двузамещенные производные



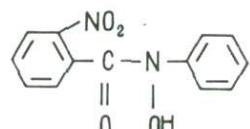
N-Бензоилфенилгидроксиламин (БФГА)*



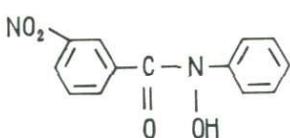
N-Бензоил-*o*-толилгидроксиламин



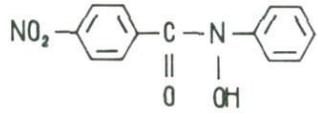
N-*n*-Толилбензогидроксамовая кислота



N-*o*-Нитробензоил-N-фенилгидроксиламин

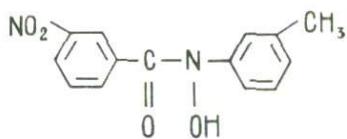


N-*m*-Нитробензоил-N-фенилгидроксиламин

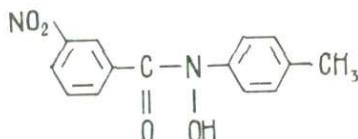


N-*n*-Нитробензоил-N-фенилгидроксиламин

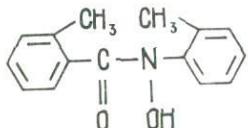
*В литературе встречается и как N-фенилбензогидроксамовая кислота.



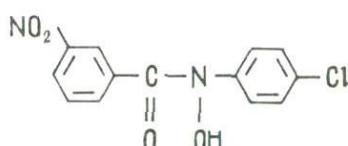
N-*m*-Толил-*m*-нитробензогидроксамовая кислота (ТНБГК)*



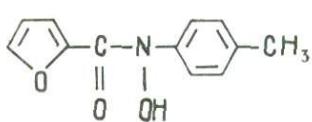
N-*n*-Толил-*m*-нитробензогидроксамовая кислота



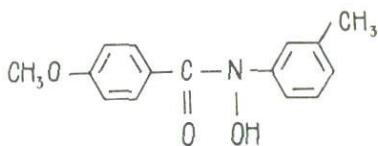
N-*o*-Толуил-*N*-*o*-толилгидроксиламин



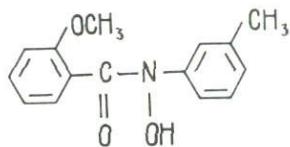
N-*n*-Хлорфенил-*m*-нитробензогидроксамовая кислота (ХНБГК)



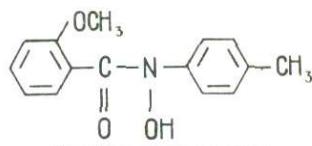
N-(*n*-Толил)-2-фурогидроксамовая кислота (ТФГК)



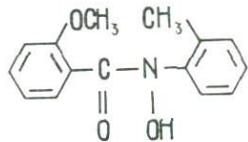
N-*m*-Толил-*n*-метоксибензогидроксамовая кислота



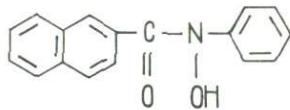
N-*m*-Толил-*o*-метоксибензогидроксамовая кислота



N-*n*-Толил-*o*-метоксибензогидроксамовая кислота

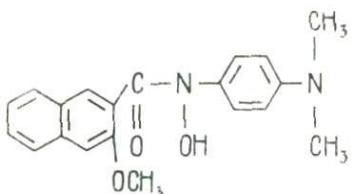


N-*o*-Толил-*o*-метоксибензогидроксамовая кислота

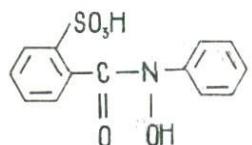


N-Фенил-2-нафтогидроксамовая кислота (ФНГК)

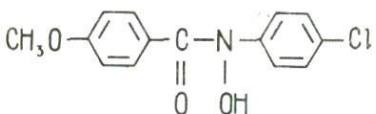
* В литературе встречается и как N-(3-нитробензоил)-N-(3-толил) гидроксиламин.



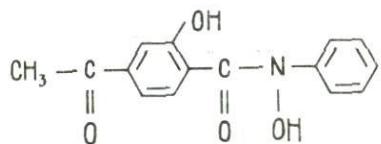
N-(*n*-N', *N'*-диметиланилин)-3-метокси-2-нафтогидроксамовая кислота



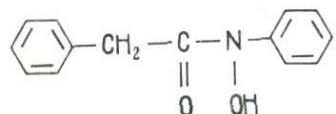
N-(2-Сульфобензоил)-N-фенилгидроксиламин



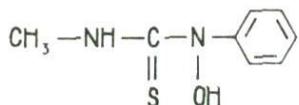
N-*n*-Хлорфенил-*n*-метоксибензогидроксамовая кислота



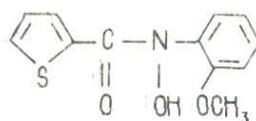
N-Ацетилсалицилоил-N-фенилгидроксиламин



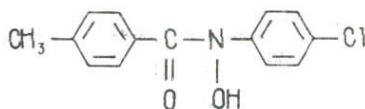
N-Фенилацетилфенил-гидроксиламин



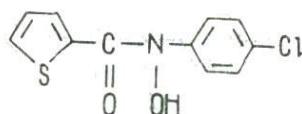
N-Метиламинотиофурмил-N'-фенилгидроксиламин



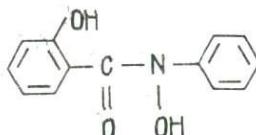
N-*o*-Метоксифенил-2-тиофернгидроксамовая кислота



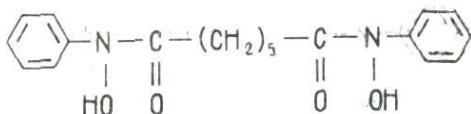
N-*p*-Хлорфенил-*p*-метилбензогидроксамовая кислота



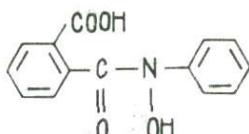
N-*p*-Хлорфенил-2-теноильгидроксамовая кислота



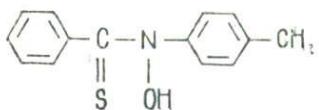
N-Салицилфенилгидроксиламин



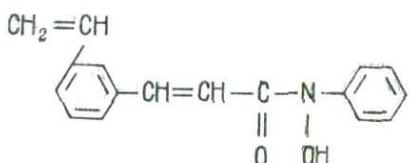
Пимелил-бис-N-фенилгидроксамовая кислота



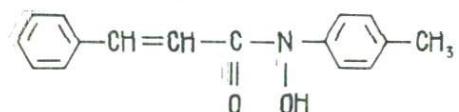
N-(*o*-Карбоксибензоил-N-фенилгидроксиламин



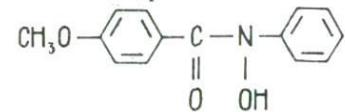
N-Тиобензоил-N-n-толилгидроксиламин
(ТБГА)



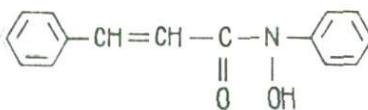
N-3-Стирилакрилоил-N-фенилгидроксиламин
(САФГА)



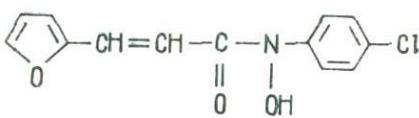
N-Циннамоил-n-толилгидроксиламин



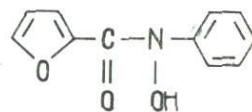
N-Анизоилфенилгидроксиламин



N-Циннамоилфенилгидроксиламин (ЦФГА)



2-Фурилакрилоил-N-n-хлорфенилгидроксиламин



Фуороилфенилгидроксиламин

ПРИМЕНЕНИЕ N-ЦИННАМОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

N-Циннамоилфенилгидроксиламин предложен в качестве гравиметрического реагента для определения и отделения ниобия и tantalа [97], титана [98], циркония [99], галлия [100], железа [101].

Ниобий количественно осаждается ЦФГА из 10% (по объему) сернокислых растворов и из растворов с pH до 7,5; для осаждения tantalа кислотность должна быть между 2,5 и 10% (по объему) серной кислоты [97].

ЦФГА количественно осаждает титан из растворов соляной кислоты 4 N и выше или 10–12 N серной кислоты, цирконий – из кислых растворов не выше 3 N соляной или 1 N серной кислоты, галлий – из соляно- или сернокислых растворов при величине pH не ниже 2, железо (III) – из соляно- или из сернокислых растворов в пределах pH 1,5–6,0. Установлены состав и строение соединений титана, циркония, галлия и железа с ЦФГА; они представляют собой внутрикомплексные соли состава: $\text{TiO}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$, $\text{Zr}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_4$, $\text{Ga}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_3$ и $\text{Fe}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_3$. С помощью ЦФГА возможно отделение титана, циркония, галлия и железа от многих элементов [6,98–101].

Жаровский и Сухомлин [102] изучили некоторые физико-химические свойства ЦФГА, они же проводили изучение качественных реакций ЦФГА со многими ионами металлов.

С целью выяснения возможности применения ЦФГА для определения металлов проведено систематическое изучение взаимодействия его с 46 ионами металлов в широком диапазоне кислотности (от 11 М HCl до pH 12). Выяснено поведение комплексов в растворах хлороформа [103].

ЦФГА исследован для фотометрического определения малых количеств ванадия [104]. Гусакова с сотр. [105], сравнивая ЦФГА и БФГА в качестве реагентов для фотометрического определения ванадия (V), сделала вывод о преимуществе ЦФГА. Предложен метод экстракционно-фотометрического определения ванадия (V) с помощью ЦФГА в сложнолегированных сталях. Разработан экстракционно-спектрофотометрический метод определения микрограммовых количеств ванадия в природных водах, основанный на образовании им в солянокислой среде комплекса с ЦФГА красно-фиолетового цвета, экстрагируемого хлороформом [106].

Изучена экстракция бензолом N-циннамоилфенилгидроксиламинатов металлов и разработаны условия, при которых можно отделить один металл от другого и определить его. Установлено, что из среды $\geq 0,5$ М солной кислоты экстрагируются молибден, вольфрам, ниобий, tantal, титан (IV); при pH 2–3 – галлий, железо (III), ванадий (V); при pH 3–6 – медь, индий, таллий (I); при pH 7–9 – свинец, цинк, кадмий. Определены состав и константы экстракции комплексов ЦФГА с медью, свинцом, индием и галлием [107].

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование титана (IV) с ЦФГА в солянокислых средах с различной концентрацией. Обсуждено возможное строение комплексов с разным соотношением компонентов [108, 109]. Разработан экстракционно-фотометрический метод определения титана в высоколегированных сталях и алюминиевых сплавах [108]. Показана возможность экстракционно-фотометрического определения следовых количеств титана [109].

Описан экстракционно-спектрофотометрический метод определения титана (IV) в виде смешаннолигандного комплекса с ЦФГА и эриохромовым черным T, с которым титан в 0,1 М соляной кислоте образует экстрагируемый хлороформом комплекс зеленого цвета [110].

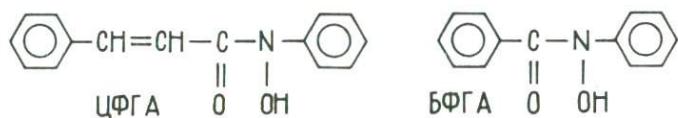
Пилипенко с соавт. [111] спектрофотометрически изучили комплексообразование титана (IV) и ниobia (V) с ЦФГА и фенилфлуороном. Установлено образование комплексов со смешанными лигандами. Разработан метод спектрофотометрического определения титана и ниobia в присутствии ионов двух- и трехвалентных металлов.

Те же авторы [112–115] разработали методы амперометрического титрования ряда элементов N-циннамоилфенилгидроксиламином. Предложен метод амперометрического титрования титана, циркония и гафния $4 \cdot 10^{-2}$ М раствором ЦФГА по току его окисления на графитовом электроде. Найдено соотношение реагирующих компонентов: Hf(Zr): ЦФГА = 1 : 4 и Ti : ЦФГА = 1 : 2 [112]. Изучено полярографическое поведение N-циннамоилфенилгидроксиламинатов ряда металлов в органических растворителях, определены потенциалы полуволн N-циннамоилфенилгидроксиламинатов железа (III), висмута, индия, галлия, таллия (I), свинца, меди (II), кадмия, ванадия (V), молибдена (VI), вольфрама (VI), титана (IV). Показана возможность определения индия и меди (II) в присутствии различных элементов [113].

Изучена растворимость N-циннамоилфенилгидроксиламинатов индия, меди и кадмия в одиннадцати бинарных смесях органических растворителей при различном их соотношении. Найдено, что в одних смесях наблюдается положительный, а в других смесях – отрицательный синергический эффект [115].

Галлай с сотр. [116–119] разработали методы амперометрического титрования скандия, иттрия, галлия, лантана с помощью ЦФГА.

Как уже было отмечено, перспективность исследования ЦФГА как аналитического реагента обусловлена его ценными свойствами, которые в ряде случаев превосходят свойства других реагентов этого класса, в том числе БФГА – одного из наиболее изученных и применяемых производных гидроксиламина



Если сравнить строение ЦФГА и БФГА, то разница между ними состоит в том, что цепочка N-замещения циннамоилом гораздо длиннее, чем цепочка бензоила. Удлинение цепи сопряжения вызывает ослабление кислотных свойств реагентов, что, как правило, ведет к увеличению устойчивости соответствующих хелатов [94]. Подтверждением высказанного предположения явился тот факт, что ненасыщенный аналог БФГА–ЦФГА оказался наиболее чувствительным реагентом из известных аналогов для определения ряда элементов [6, 102, 104, 118, 121].

Гусакова с соавт. [105], изучив молекулярные диаграммы ЦФГА и БФГА, показала перераспределение электронной плотности в молекулах ЦФГА в связи с увеличением цепи сопряжения: в молекулах ЦФГА по сравнению с молекулой БФГА ослабляется взаимодействие π -системы бензольных колец с группами $=\text{C}=\text{O}$ и $=\text{N}-\text{OH}$. Увеличивается электронная плотность на атоме кислорода карбонильной группы, несколько уменьшается прочность двойной связи. Изменение электронной плотности происходит также и в группе $=\text{N}-\text{OH}$: уменьшается электронная плотность на атоме кислорода и увеличивается порядок связи между атомом азота и гидроксильной группой. Все это приводит к ослаблению кислотных свойств оксимной группы. По данным [102, 120] отрицательные логарифмы констант кислотной диссоциации БФГА и ЦФГА равны соответственно 8,2 и 11,1. Влияние длины цепи сопряжения на устойчивость комплексов производных гидроксиламина с ионами металлов было показано в исследованиях [121, 122]. Другим фактором, влияющим на устойчивость хелатов, является большое взаимовлияние ароматического кольца с металлохелатным кольцом в присутствии разделяющей атом углерода и арильный радикал группы $-\text{CH}=\text{CH}-$ [116]. Указанные особенности строения сказываются на химико-аналитических свойствах ЦФГА.

Как видно из указанных выше работ, дальнейшее исследование аналитических свойств ЦФГА является весьма перспективным и целесообразным. Многие авторы отмечают его ценные аналитические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РЕАКТИВЫ И АППАРАТУРА

Для проведения опытов были приготовлены стандартные растворы; растворы вольфрама, молибдена и ванадия готовили из солей $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, олова – растворением металлического олова в соляной кислоте. Навески солей и металла брали с таким расчетом, чтобы полученные растворы содержали ~ 1 мг/мл WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 и SnO_2 соответственно. Титры растворов устанавливали гравиметрически осаждением: вольфрама – β -нафтохинолином [123], молибдена – нитратом свинца, ванадия – 8-оксихинолином [124], олова – N-бензоилфенилгидроксиламином [125].

Растворы алюминия, никеля, цинка, индия, галлия, меди(II), кадмия, сурьмы(III) готовили, растворяя в соляной кислоте соответствующие металлы; железа(III), бериллия, скандия, мышьяка(III) – из оксидов; хрома(III), марганца, кобальта – из хлоридов; урана(VI), висмута, свинца, ртути(II) – из нитратов. Растворы РЗЭ и иттрия готовили из препаратов суммы их оксидов, обогащенных цериевой группой – $\Sigma\text{TR}_{\text{Ce}}$ (полученной из монацита) и обогащенных иттриевой группой – $\Sigma\text{TR}_{\text{Y}}$ (полученной из ксенотитима). Состав их указан в табл. 1. Навески препаратов растворяли в соляной кислоте при нагревании. Все металлы, оксиды и соли были квалификации х.ч. или ч.д.а. Навески брали с таким расчетом, чтобы концентрация раствора была 10 мг/мл, считая на оксиды.

В качестве реагента применяли 2%-ный (0,08 М) этанольный раствор ЦФГА (температура плавления препарата 159°C), который готовят следующим образом. В колбу емкостью ~ 600 мл помещают 10 г ЦФГА, приливают 500 мл этанола и подогревают на водяной бане примерно до 40–50°C, периодически взбалтывая, до полного растворения кристаллов и затем дают охладиться до комнатной температуры. Это пересыщенный раствор (растворимость ЦФГА в этаноле по данным [102] при 18°C составляет 0,97 г в 100 мл), который после охлаждения до комнатной температуры в течение 4–5 ч не выделяет кристаллов. При выделении кристаллического осадка раствор вновь слегка подогревают на водяной бане до разство-

Таблица 1
Состав сумм цериевых и иттриевых земель, %

TR	$\Sigma\text{TR}_{\text{Ce}}$ (из монацита)	$\Sigma\text{TR}_{\text{Y}}$ (из ксенотитима)	TR	$\Sigma\text{TR}_{\text{Ce}}$ (из монацита)	$\Sigma\text{TR}_{\text{Y}}$ (из ксенотитима)
La_2O_3	16,6	5,2	Y_2O_3	12,3	24,4
CeO_2	34,8	6,4	Dy_2O_3	3,7	3,0
Pr_6O_{11}	2,6	3,7	Ho_2O_3	0,5	20,5
Nd_2O_3	13,4	3,4	Er_2O_3	2,3	15,8
Sm_2O_3	4,1	2,9	Tu_2O_3	0,2	4,2
Eu_2O_3	0,9	0,1	Yb_2O_3	1,7	0,8
Gd_2O_3	5,1	2,0	Lu_2O_3	0,2	5,8
Tb_2O_3	1,5	1,9			

рения реагента и используют после охлаждения. Реагент устойчив и для его хранения не требуется особых условий. ЦФГА в достаточном количестве производится объединением "Союзрекатив", в работе использовали реагент, изготовленный Харьковским химическим заводом.

Инфракрасные спектры снимали на ИК-спектрометре УР-20. Оптические плотности растворов измеряли на фотоэлектроколориметре ФЭК-56М. pH растворов измеряли на приборе марки "pH-673".

ОСАЖДЕНИЕ И ОТДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА

Оптимальные условия осаждения

Изучение взаимодействия ЦФГА с вольфрамом показало, что из кислых растворов выделяется осадок желто-оранжевого цвета, интенсивность окраски которого усиливается с увеличением кислотности среды. Чтобы выяснить, выделяется ли при этом вольфрам количественно, мы поставили опыты в следующих условиях: осаждение вели из растворов объемом ~100 мл с одинаковым количеством вольфрама и при различной концентрации серной и соляной кислот. Растворы нагревали до 50–60°C, постоянно помешивая стеклянной палочкой, по каплям прибавляли 15 мл реагента. Раствор с осадком для коагуляции ставили на водянную баню на 15–20 мин, после охлаждения до комнатной температуры (1–1,5 ч) осадки отфильтровывали на фильтре "синяя лента", промывали, высушивали, озолняли и прокаливали в платиновых тиглях до получения постоянной массы WO_3 .

Полученные данные (табл. 2) показывают, что из растворов серной кислоты 8N и выше выделение вольфрама количественное. В фильтратах этих опытов для контроля проводили фотометрическое определение вольфрама. Для этого фильтраты упаривали в кварцевых чашках, разрушали органические вещества смесью серной и азотной кислот, после упаривания до паров серной кислоты и разбавления водой определяли вольфрам фотометрическим методом цинк-дитиолом. Вольфрам в расчете на WO_3 был обнаружен в количествах, не превышающих 0,02–0,03 мг. При промывании осадков 100 мл 5 N серной кислоты с прибавлением 1 мл реагента и 30–40 мл воды вольфрам практически в раствор не переходит. В промывных водах обнаружено 0,02–0,03 мг WO_3 .

Что касается осаждения вольфрама в солянокислых растворах, то при концентрации HCl 5–6 N осаждение максимальное, но не количественное (в фильтратах этих опытов обнаруживали 0,1–0,5 мг WO_3). Неполное осаждение вольфрама из солянокислых растворов, видимо, в этом случае обусловлено образованием полимерных форм вольфрамовой кислоты – метавольфраматов [126–128], которые не полностью реагируют с осадителем.

Для подтверждения сказанного выше мы поставили опыты по осаждению вольфрама из солянокислых растворов в условиях, когда возможность образования метавольфраматов перед осаждением сведена к минимуму: в растворы соляной кислоты различной концентрации объемом ~ 100 мл вводили по 15 мл раствора реагента, нагревали до 50–60°C и по каплям при постоянном помешивании из пипетки приливали по 10 мл стандартного раствора вольфрамата натрия. Осадкам давали коагулировать на водянной бане в течение 15–20 мин, после охлаждения фильтровали на

Таблица 2

Зависимость полноты осаждения вольфрама от концентраций серной и соляной кислот (в каждом опыте взято по 10,6 мг WO_3 , объем раствора ~ 100 мл)

Сернокислые растворы			Солянокислые растворы					
			метод вливания		в присутствии 5 г NH_4Cl			
pH, N	$\text{WO}_3, \text{ мг}$		N	$\text{WO}_3, \text{ мг}$		N	$\text{WO}_3, \text{ мг}$	
	найдено	ошибка		найдено	ошибка		найдено	ошибка
pH 6,26	0,7	-9,9	0,1	10,2	-0,4	0,1	8,6	-2,0
3,00	7,9	-2,7	1,0	10,3	-0,3	1,0	10,3	-0,3
N 0,1	8,6	-2,0	2,0	10,3	-0,3	2,0	10,4	-0,2
0,5	8,7	-1,9	3,0	10,6	0,0	3,0	10,6	0,0
1,0	9,7	-0,9	4,0	10,5	-0,1	4,0	10,7	+0,1
4,0	9,8	-0,8	5,0	10,6	0,0	5,0	10,6	0,0
6,0	10,1	-0,5	6,0	10,7	+0,1	6,0	10,7	+0,1
8,0	10,5	-0,1	7,0	10,6	0,0	7,0	10,6	0,0
9,0	10,6	0,0	8,0	10,4	-0,2	8,0	10,3	-0,3
10,0	10,7	+0,1	9,0	10,2	-0,4	10,0	10,1	-0,5
12,0	10,6	0,0	10,0	9,3	-1,3	12,0	9,8	-0,8

Таблица 3

Зависимость полноты осаждения вольфрама от количества 2%-ного этанольного раствора ЦФГА (в каждом опыте взято по 10,6 мг WO_3 , объем растворов ~ 100 мл)

10 N H_2SO_4			5 N HCl (в присутствии 5 г NH_4Cl)		
объем раствора реагента, мл	$\text{WO}_3, \text{ мг}$		объем раствора реагента, мл	$\text{WO}_3, \text{ мг}$	
	найдено	ошибка		найдено	ошибка
0,5	5,2	-5,4	0,5	4,9	-5,7
1,0	9,3	-1,3	1,0	7,0	-3,6
1,5	10,5	-0,1	1,5	10,5	-0,1
2,0	10,6	0,0	2,0	10,7	+0,1
2,5	10,6	0,0	2,5	10,6	0,0
5,0	10,7	+0,1	5,0	10,6	0,0

фильтре "синяя лента", промывали, высушивали, прокаливали до получения постоянной массы WO_3 .

В результате опытов было установлено, что в указанных условиях из 3–7 N солянокислых растворов вольфрам осаждается количественно (см. табл. 3, метод вливания). В фильтратах этих опытов количество вольфрама не превышало 0,03 мг в расчете на WO_3 .

Однако введение раствора осаждаемого элемента в раствор осадителя

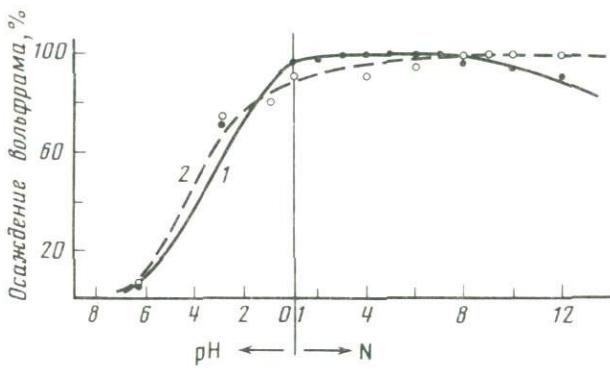
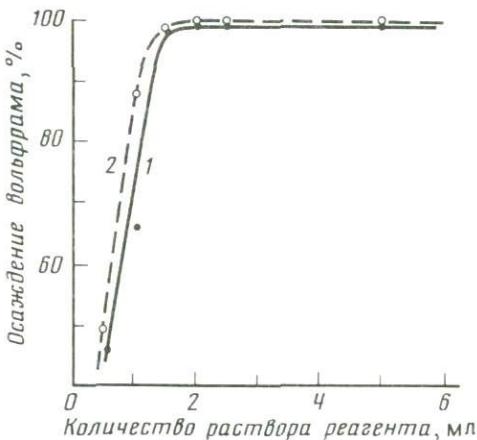


Рис. 1. Зависимость полноты осаждения вольфрама от кислотности среды

1 — в среде HCl ; 2 — в среде H_2SO_4

Рис. 2. Зависимость полноты осаждения вольфрама от количества 2%-ного этанольного раствора ЦФГА

1 — в среде HCl ; 2 — в среде H_2SO_4



не всегда удобно, поэтому было желательно найти условия для осаждения вольфрама из солянокислых растворов обычным путем.

Экспериментально установили, что введение в раствор вольфрамата (до подкисления его) 5–10 г хлорида или сульфата аммония задерживает образование полимерных форм вольфрамовой кислоты, что позволяет количественно выделить вольфрам из солянокислых растворов. Результаты опытов по осаждению вольфрама из среды соляной кислоты в присутствии 5 г хлорида аммония (см. табл. 3.) показали, что количественное осаждение вольфрама происходит при концентрации 3–7 N. Количество вольфрама в фильтратах этих опытов не превышало 0,03 мг. Зависимость полноты осаждения вольфрама от концентрации соляной и серной кислот представлена графически в виде кривых на рис. 1.

В опытах по изучению влияния кислотности раствора на количественное выделение вольфрама на каждые 10 мг WO_3 брали по 15 мл 2%-ного раствора реагента, т.е. вводили его в заведомом избытке. Для установления минимального количества реагента, достаточного для полного осаждения вольфрама, опыты проводили в следующих условиях: в растворах объемом ~ 100 мл при кислотности 10 N H_2SO_4 или 5 N HCl , содержащих 10 мг WO_3 , проводили осаждение различным количеством реагента. Данные опытов (табл. 3) показывают, что для осаждения вольфрама из объема

Таблица 4

Определение вольфрама, мг WO_3 (осаждение из объема ~ 100 мл)

10 N H_2SO_4			5 N HCl					
			метод вливания			в присутствии 5 г NH_4Cl		
взято	найдено	ошибка	взято	найдено	ошибка	взято	найдено	ошибка
1,1	1,0	-0,1	1,1	1,1	0,0	1,1	1,1	0,0
5,3	5,3	0,0	5,3	5,4	+0,1	1,1	1,2	+0,1
10,6	10,6	0,0	10,6	10,6	0,0	5,3	5,5	+0,2
10,6	10,7	+0,1	10,6	10,5	-0,1	5,3	5,3	0,0
21,2	21,4	+0,2	21,2	21,2	0,0	10,6	10,6	0,0
21,2	21,2	0,0	21,2	21,3	+0,1	10,6	10,5	-0,1
26,5	26,5	0,0	26,5	26,5	0,0	21,2	21,2	0,0
26,5	26,5	0,0	26,5	26,5	0,0	26,5	26,5	0,0
31,8	31,4	-0,4	31,8	31,5	-0,3	26,5	26,6	+0,1
31,8	31,3	-0,5	31,8	31,4	-0,4	31,8	31,3	-0,5
53,0	51,7	-1,3	53,0	51,4	-1,6	31,8	31,4	-0,4

~ 100 мл на каждые 10 мг WO_3 как в соляно-, так и в сернокислых растворах необходимо 2 мл 2%-ного этанольного раствора ЦФГА (такое же количество реагента следует применять при осаждении менее 10 мг WO_3 в объеме 100 мл). Зависимость полноты осаждения вольфрама от количества 2%-ного этанольного раствора реагента представлена графически на рис. 2.

Из результатов опытов (табл. 4) по осаждению различного количества вольфрама в оптимальных условиях, как в соляно-, так и в сернокислых растворах, видно, что из объема ~ 100 мл можно осадить 1–25 мг вольфрама в расчете на WO_3 . Фильтраты этих опытов проверялись на содержание вольфрама, его количество не превышало 0,03 мг. При содержании WO_3 выше 25 мг в 100 мл раствора осаждение количественно не происходит, что, видимо, обусловлено образованием в этом случае заметных количеств полимерных форм вольфрамовой кислоты. В таком случае осаждение необходимо вести из большого объема раствора, сохраняя оптимальные условия осаждения.

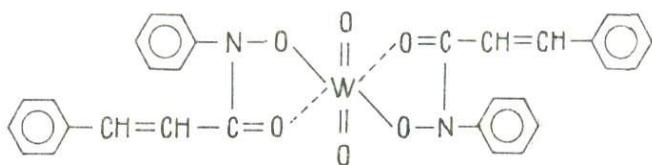
Представляло интерес выяснить влияние некоторых комплексообразующих органических кислот – винной, лимонной и щавелевой – на количественное осаждение вольфрама в оптимальных условиях как в сернокислых, так и в солянокислых растворах, хотя в 5 N HCl и 10 N H_2SO_4 ионизация указанных органических кислот незначительна. В результате опытов было установлено, что в сернокислых растворах при объеме ~ 100 мл количественному осаждению вольфрама не мешают: щавелевая кислота – до 0,5 г; лимонная – до 2 г; винная – до 10 г. При осаждении в солянокислых растворах количественному выделению вольфрама не мешают винная, лимонная и щавелевая кислоты, при содержании их до 0,5 г.

Состав и строение комплекса

Для установления состава образующегося осадка вольфрама с N-цинамоилфенилгидроксиламином были получены препараты по следующей методике: в соляно- и сернокислых растворах проводили осаждение вольфрама эквивалентным количеством реагента, исключая введение в раствор избытка ЦФГА, отмыть который от осадка практически невозможно. Осадки фильтровали на стеклянных фильтрующих тиглях, промывали соляной кислотой и хорошо отсасывали. Для удаления хлористого водорода препарат выдерживали в вакуум-эксикаторе над едким кали в течение 3–4 дней, после чего высушивали при 110 °C. Элементный анализ полученного соединения дает следующие величины, %: W – 26,56–26,65; C – 52,46–52,79; H – 3,41–3,45; N – 3,86–4,06, что соответствует формуле $\text{WO}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$, для которой вычислено, %: W – 26,55; C – 52,04; H – 3,49; N – 4,05.

Соединение хорошо растворимо в бензole, хлороформе, этаноле, ацетоне. Термографическое исследование осадков показало, что до 200 °C соединение устойчиво, с 205 °C начинается его разложение.

Состав осадка, образующегося при осаждении вольфрама ЦФГА, соответствует двузамещенному производному вольфрама (VI), являющемуся внутрикомплексным соединением, строение которого можно представить в виде:



что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Отделение вольфрама от других элементов

Исследованы возможности применения ЦФГА для отделения вольфрама от других элементов, в первую очередь от элементов группы железа, которые наиболее часто сопутствуют вольфраму в природных и технических материалах; по нашим предварительным наблюдениям, при высокой кислотности среды железо, алюминий и хром (III) ЦФГА не осаждаются.

Для этой цели проводили осаждение вольфрама ЦФГА в оптимальных условиях (5 N HCl с прибавлением 5 г NH_4Cl или 10 N H_2SO_4 , объем раствора ~ 100 мл) в присутствии ряда элементов при различных массовых соотношениях их с вольфрамом.

Опыты показали, что из растворов 10 N серной или 5 N соляной кислоты отделение вольфрама от железа (II) проходит вполне удовлетворительно; в случае присутствия железа (III) его необходимо восстановить до железа (II) прибавлением насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Следует отметить, что введение сульфата аммония вместо хлорида аммония в солянокислый раствор перед восстановлением железа в значительной степени улучшает разделение. Это объясняется тем, что FeSO_4 более устойчиво к окислению кислородом воздуха, чем FeCl_2 .

Таблица 5
Отделение вольфрама от железа, алюминия и хрома

Взято, мг	WO ₃ , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
5 N HCl + 5 г NH ₄ Cl			
WO ₃	Fe ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,2	50,0	5,2	0,0
10,4	10,0	10,4	0,0
26,0	1,0	26,0	0,0
WO ₃	Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃
1,1	100,0	1,2	+0,1
5,3	50,0	5,1	-0,2
10,5	10,0	10,5	0,0
26,3	1,0	26,4	+0,1
WO ₃	Cr ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃
1,0	100,0	0,9	-0,1
5,2	50,0	5,1	-0,1
10,4	10,0	10,4	0,0
26,4	1,0	26,5	+0,1
10 N H ₂ SO ₄			
WO ₃	Fe ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,2	50,0	5,3	+0,1
10,4	10,0	10,3	-0,1
26,0	1,0	26,1	+0,1
WO ₃	Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃
1,1	100,0	1,1	0,0
5,3	50,0	5,4	+0,1
10,5	10,0	10,4	-0,1
26,3	1,0	26,5	+0,2
WO ₃	Cr ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃
1,0	100,0	1,0	0,0
5,2	50,0	5,2	0,0
10,5	10,0	10,4	-0,1
26,4	1,0	26,4	0,0

Отделение вольфрама от алюминия в солянокислых растворах проходит достаточно чисто в присутствии в растворе 0,5 г винной или лимонной кислоты; из сернокислых растворов — в присутствии 2 г лимонной кислоты. Отделение от хрома(III) проходит в обычных условиях осаждения. Для контроля чистоты отделения вольфрама от указанных элементов (помимо его весового определения) прокаленные осадки проверяли на содержание примесей отделяемых элементов. Для этого полученный WO₃ сплавляли с KNaCO₃, выщелачивали водой и в ней фотометрическим методом определяли: железо — сульфосалициловой кислотой, алюминий — эриохромцианом.

Таблица 6
Отделение вольфрама от марганца, никеля, кобальта и цинка

Взято, мг	WO ₃ , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
5 N HCl + 5 г NH ₄ Cl			
WO ₃	MnO		MnO
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,2	50,0	5,2	0,0
10,4	10,0	10,4	0,0
26,0	1,0	26,0	0,0
WO ₃	NiO		NiO
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,3	50,0	5,2	-0,1
10,5	10,0	10,4	-0,1
26,3	1,0	26,4	+0,1
WO ₃	CoO		CoO
1,1	100,0	1,2	+0,1
5,3	50,0	5,2	-0,1
10,5	10,0	10,4	-0,1
26,3	1,0	26,3	0,0
WO ₃	ZnO		ZnO
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,2	50,0	5,4	+0,2
10,4	10,0	10,4	0,0
26,0	1,0	26,0	0,0
10 N H ₂ SO ₄			
WO ₃	MnO		MnO
1,1	100,0	1,2	+0,1
5,3	50,0	5,4	+0,1
10,5	10,0	10,4	-0,1
26,3	1,0	26,3	0,0
WO ₃	NiO		NiO
1,1	100,0	1,2	+0,1
5,3	50,0	5,3	0,0
10,5	10,0	10,6	+0,1
26,3	1,0	26,2	-0,1
WO ₃	CoO		CoO
1,1	100,0	1,1	0,0
5,3	50,0	5,1	-0,2
10,5	10,0	10,4	-0,1
26,3	1,0	26,5	+0,2

Таблица 7

Отделение вольфрама от скандия, иттрия и редкоземельных элементов

Взято, мг	WO_3 , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
$5 \text{ N HCl} + 5 \text{ г } \text{NH}_4\text{Cl}$			
WO_3	$\Sigma \text{TR}_{\text{Ce}}$		$\Sigma \text{TR}_{\text{Sc}_2\text{O}_3}$
1,1	100,0	1,3	+0,2
5,4	50,0	5,4	0,0
10,7	10,0	10,7	0,0
26,8	1,0	26,6	-0,2
WO_3	$\Sigma \text{TR}_{\text{Ce}}$		$\Sigma \text{TR}_{\text{Ce}}$
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,2	50,0	5,2	0,0
10,4	10,0	10,3	-0,1
26,0	1,0	26,1	+0,1
WO_3	$\Sigma \text{TR}_{\text{Y}}$		$\Sigma \text{TR}_{\text{Y}}$
1,1	100,0	1,2	+0,1
5,4	50,0	5,4	0,0
10,7	10,0	10,6	-0,1
26,8	1,0	26,7	-0,1
$10 \text{ N H}_2\text{SO}_4$			
WO_3	$\Sigma \text{TR}_{\text{Ce}}$		$\Sigma \text{TR}_{\text{Sc}_2\text{O}_3}$
1,0	100,0	1,0	0,0
5,2	50,0	5,1	-0,1
10,4	10,0	10,4	0,0
26,0	1,0	26,1	+0,1
WO_3	$\Sigma \text{TR}_{\text{Ce}}$		$\Sigma \text{TR}_{\text{Ce}}$
1,0	100,0	0,9	-0,1
5,2	50,0	5,2	0,0
10,4	10,0	10,4	0,0
26,0	1,0	26,2	+0,2
WO_3	$\Sigma \text{TR}_{\text{Y}}$		$\Sigma \text{TR}_{\text{Y}}$
1,1	100,0	1,2	+0,1
5,4	50,0	5,5	+0,1
10,7	10,0	10,7	0,0
26,8	1,0	26,8	0,0

нином Р, хром – дифенилкарбазидом. Загрязнение осадков вольфрама примесью отделяемых элементов не выходит за пределы сотых и тысячных долей миллиграмма (табл. 5).

Отделение вольфрама от марганца, никеля и кобальта как из соляно-, так и из сернокислых растворов проходит вполне удовлетворительно при обычном ходе осаждения вольфрама. Отделение от цинка проходит только в солянокислых растворах в присутствии 0,5 г винной или шавелевой кислоты (при осаждении из сернокислых растворов в осадке вольфрама находили 0,2–0,3 мг ZnO , и в этом случае отделение не улучшается при

Таблица 8
Отделение вольфрама от бериллия, урана и галлия

Взято, мг	WO ₃ , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
5 N HCl + 5 г NH ₄ Cl			
WO ₃	BeO		BeO
1,1	100,0	1,3	+0,2
5,3	50,0	5,2	-0,1
10,5	10,0	10,6	+0,1
26,3	1,0	26,2	-0,1
WO ₃	UO ₃		UO ₃
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,2	50,0	5,2	0,0
10,4	10,0	10,5	+0,1
26,0	1,0	26,0	0,0
10 N H ₂ SO ₄			
WO ₃	BeO		BeO
1,1	100,0	1,2	+0,1
5,3	50,0	5,2	-0,1
10,5	10,0	10,5	0,0
26,3	1,0	26,2	-0,1
WO ₃	UO ₃		UO ₃
1,1	100,0	1,1	0,0
5,3	50,0	5,3	0,0
10,5	10,0	10,7	+0,2
21,1	1,0	21,0	-0,1
WO ₃	Ga ₂ O ₃		Ga ₂ O ₃
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,2	50,0	5,2	0,0
10,4	10,0	10,4	0,0
26,0	1,0	26,1	+0,1

введении в раствор органических кислот или сульфата аммония). В осадках вольфрама проводили фотометрическое определение примесей отделяемых элементов: марганец определяли персульфатным методом, никель — диметилглиоксомом, кобальт — нитрозо-Р-солью, цинк — родамином В. Количество их в осадках вольфрама не выходит за пределы сотых и тысячных долей миллиграмма (табл. 6).

Опыты по отделению вольфрама от скандия, иттрия и РЗЭ показали, что оно проходит вполне удовлетворительно как в среде соляной, так и серной кислоты. В осадках вольфрама фотометрически определяли скандий — ксиленоловым оранжевым, РЗЭ с иттрием — арсеназо III. Количество примесей в осадках вольфрама не превышает сотых и тысячных долей миллиграмма (табл. 7).

Отделение вольфрама от бериллия проходит вполне удовлетворительно как в среде соляной, так и серной кислоты. Что касается урана, то удов-

Таблица 9
Отделение вольфрама от меди, кадмия, висмута и свинца

Взято, мг	WO ₃ , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
5 N HCl + 5 г NH ₄ Cl			
WO ₃	CuO		CuO
1,1	100,0	1,3	+0,2
5,3	50,0	5,2	-0,1
10,5	10,0	10,6	+0,1
26,3	1,0	26,2	-0,1
WO ₃	CdO		CdO
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,2	50,0	5,2	0,0
10,4	10,0	10,5	+0,1
26,0	1,0	26,0	0,0
WO ₃	Bi ₂ O ₃		Bi ₂ O ₃
1,0	100,0	1,0	0,0
5,2	50,0	5,3	+0,1
10,4	10,0	10,4	0,0
26,0	1,0	26,1	+0,1
WO ₃	PbO		PbO
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,2	50,0	5,4	+0,2
10,4	10,0	10,4	0,0
26,0	1,0	25,8	-0,2
10 N H ₂ SO ₄			
WO ₃	CuO		CuO
1,1	100,0	1,2	+0,1
5,3	50,0	5,2	-0,1
10,5	10,0	10,5	0,0
26,3	1,0	26,3	0,0
WO ₃	CdO		CdO
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,2	50,0	5,2	0,0
10,4	10,0	10,2	-0,2
26,0	1,0	25,9	-0,1
WO ₃	Bi ₂ O ₃		Bi ₂ O ₃
1,0	100,0	1,0	0,0
5,2	50,0	5,2	0,0
10,4	10,0	10,5	+0,1
26,0	1,0	25,9	-0,1

Таблица 10
Отделение вольфрама от ртути и мышьяка

Взято, мг	WO ₃ , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
5 N HCl + 5 г NH ₄ Cl			
WO ₃	HgO		
1,0	100,0	1,1	+0,1 <0,01
5,2	50,0	5,2	0,0 <0,01
10,4	10,0	10,2	-0,2 <0,01
26,0	1,0	26,0	0,0 <0,01
WO ₃	As ₂ O ₃		As ₂ O ₃
1,0	100,0	1,1	+0,1 0,02
5,2	50,0	5,2	0,0 0,02
10,4	10,0	10,4	0,0 0,01
26,0	1,0	26,0	0,0 0,03
10 N H ₂ SO ₄			
WO ₃	HgO		
1,0	100,0	0,9	-0,1 <0,01
5,2	50,0	5,2	0,0 <0,01
10,4	10,0	10,5	+0,1 <0,01
26,0	1,0	26,0	0,0 <0,01
WO ₃	As ₂ O ₃		As ₂ O ₃
1,0	100,0	1,1	+0,1 0,02
5,2	50,0	5,2	0,0 <0,01
10,4	10,0	10,4	0,0 <0,01
26,0	1,0	26,0	0,0 <0,01

пльтврительное отделение его проходит из сернокислых растворов, а из солянокислых — при введении в раствор 0,5 г винной или щавелевой кислоты. В обычных условиях осаждения вольфрам не отделяется от галлия (в осадках вольфрама обнаружено 0,5–1,3 мг Ga₂O₃). Отделение проходит достаточно чисто при осаждении вольфрама из 10 N сернокислых растворов в присутствии 1 г щавелевой кислоты. В осадках вольфрама проводили фотометрическое определение примесей отделяемых элементов: бериллий определяли бериллоном II, уран — арсеназо I, галлий — родамином В. В указанных оптимальных условиях осаждения отделение вольфрама от бериллия, урана и галлия проходит вполне удовлетворительно — количество их в осадках вольфрама не выходит за пределы сотых и тысячных долей миллиграмма (табл. 8).

Отделение вольфрама от меди(II), висмута, кадмия проходит вполне удовлетворительно как в среде соляной, так и серной кислоты, отделение от свинца — в среде соляной кислоты. Загрязнение осадков вольфрама указанными элементами не выходит за пределы сотых и тысячных долей миллиграмма примесей. В осадках вольфрама были фотометрически определены: медь — диэтилдитиоfosфатом никеля, висмут и кадмий — ксиленоловым оранжевым, свинец — дитизоном (табл. 9).

Отделение вольфрама от ртути(II) и мышьяка(III) проходит как в соляно-, так и в сернокислых растворах вполне удовлетворительно, и присутствие указанных элементов количественному осаждению вольфрама не мешает. Фотометрическое определение ртути и мышьяка в осадках вольфрама показало, что содержание их не выходит за пределы сотых долей миллиграмма (табл. 10). Однако при озолении фильтров и прокаливании осадков часть ртути и мышьяка, захваченных осадком, могла улетучиваться. Для установления истинной величины сорбции осадками вольфрама ртути и мышьяка в параллельных опытах с теми же соотношениями элементов, ртуть и мышьяк определяли после непосредственной обработки осадков концентрированной серной кислотой при нагревании для разрушения органических веществ, затем определяли фотометрически ртуть дифенилкарбазидом, а мышьяк — по Гутцайту.

ОСАЖДЕНИЕ И ОТДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА

Оптимальные условия осаждения

Продолжая дальнейшее исследование ЦФГА как аналитического реагента, мы провели изучение осаждения молибдена(VI) и возможности отделения его от ряда других металлов.

В кислых растворах при действии ЦФГА молибден(VI) выделяется в виде осадка желтого цвета. Необходимо было выяснить влияние кислотности среды на полноту осаждения молибдена. Для этого были поставлены опыты в следующих условиях: в растворах, имеющих объем ~ 100 мл, содержащих по 10,2 мг молибдена в расчете на MoO_3 , устанавливали определенную концентрацию соляной или серной кислоты, нагревали до $\sim 50^\circ\text{C}$.

Таблица 11

Зависимость полноты осаждения молибдена
от концентрации серной и соляной кислот
(в каждом опыте взято по 10,2 мг MoO_3 , объем растворов ~ 100 мл)

Сернокислые растворы			Солянокислые растворы				
рН, N	MoO_3 , мг		рН; N	MoO_3 , мг			
	найдено	ошибка		найдено	ошибка		
pH	6,0	0,5	-9,7	pH	6,0	0,6	
	3,0	8,3	-1,9		4,0	10,2	0,0
	2,0	9,9	-0,3		2,0	10,3	+0,1
	1,0	10,2	0,0		1,0	10,2	0,0
N	1,0	10,2	0,0	N	1,0	10,1	-0,1
	3,0	10,3	+0,1		3,0	10,2	0,0
	5,0	10,3	+0,1		5,0	10,3	+0,1
	8,0	10,2	0,0		6,0	10,1	-0,1
	10,0	10,1	-0,1		8,0	6,1	-4,1
	12,0	10,2	0,0		9,0	0,0	-10,2
					11,0	0,0	-10,2

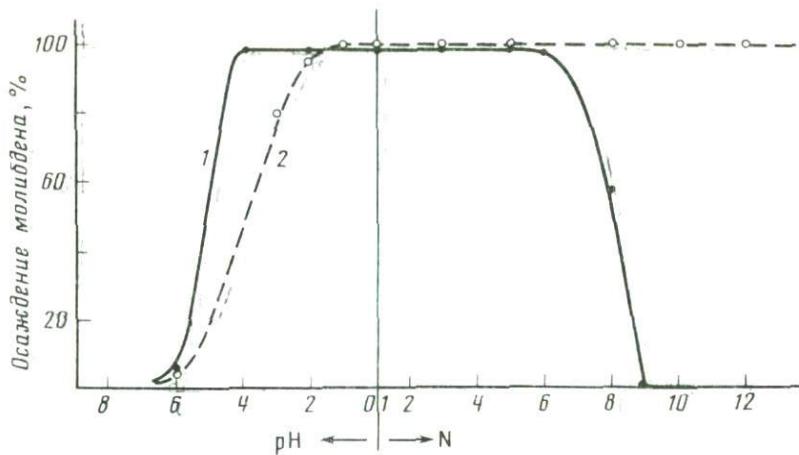


Рис. 3. Зависимость полноты осаждения молибдена от кислотности среды

1 — в среде HCl ; 2 — в среде H_2SO_4

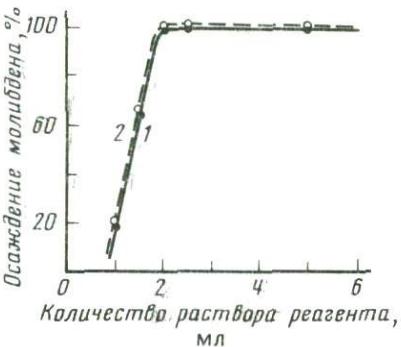


Рис. 4. Зависимость полноты осаждения молибдена от количества 2%-ного этанольного раствора ЦФГА

1 — в среде HCl ; 2 — в среде H_2SO_4

и проводили осаждение молибдена, прибавляя по каплям при непрерывном помешивании 10 мл реагента. Раствор с осадком для коагуляции ставили на водянную баню на 10–15 мин, после охлаждения до комнатной температуры (~ 1 ч) осадок отфильтровывали на фильтре "синяя лента", промывали 100 мл 3N HCl или H_2SO_4 с прибавлением 0,5 мл реагента, затем — 100 мл воды, после промывания осадок осторожно озолили в фарфоровом тигле и затем прокаливали в муфельной печи при 400–450°С до получения постоянной массы MoO_3 . Результаты опытов приведены в табл. 11.

Как видно из приведенных данных, ЦФГА осаждает молибден количественно в растворах соляной кислоты при кислотности от pH 4,0 до 5N; в 9–12N соляной кислоте осаждение молибдена не происходит, что, видимо, обусловлено образованием в растворе полимерных форм молибдено-вой кислоты [127, 129, 130], достаточно устойчивых в данных условиях и мешающих реакции молибдена с ЦФГА. В сернокислых растворах количественное осаждение молибдена происходит при кислотности растворов 0,1–12 N H_2SO_4 . В опытах, где весовым методом получали результаты, показывающие количественное осаждение молибдена, для контроля проводили определение молибдена, остающегося в фильтратах и промывных водах. Для этого фильтраты упаривали в кварцевых чашках до малого

Таблица 12

Зависимость полноты осаждения молибдена
от количества 2%-ного этанольного раствора ЦФГА
(в каждом опыте взято по 10,2 мг MoO_3 , объем растворов ~ 100 мл)

объем реагента, мл	3 N H_2SO_4		объем реагента, мл	3 N HCl		
	MoO_3 , мг			найдено	ошибка	
	найдено	ошибка				
1,0	6,1	-4,1	1,0	6,0	-4,2	
1,5	8,5	-1,7	1,5	8,4	-1,8	
2,0	10,2	0,0	2,0	10,3	+0,1	
2,5	10,2	0,0	2,5	10,2	0,0	
5,0	10,3	+0,1	5,0	10,2	0,0	

Таблица 13

Определение молибдена, мг MoO_3 (осаждение из объема ~ 100 мл)

взято	3 N H_2SO_4		взято	3 N HCl	
	найдено	ошибка		найдено	ошибка
1,0	0,9	-0,1	1,0	1,0	0,0
1,0	1,0	0,0	5,1	5,3	+0,2
5,1	5,2	+0,1	5,1	5,2	+0,1
5,1	5,0	-0,1	10,2	10,1	-0,1
10,2	10,2	0,0	10,2	10,2	0,0
10,2	10,2	0,0	25,5	25,5	0,0
10,2	10,2	0,0	25,5	25,7	+0,2
25,5	25,5	0,0	25,5	25,5	0,0
25,5	25,6	+0,1	30,6	30,3	-0,3
30,6	30,1	-0,5	30,6	30,2	-0,4
51,0	50,0	-1,0	51,0	50,5	-0,5

объема, разрушали органические вещества смесью серной и азотной кислот и определяли молибден фотометрически роданидным методом. Содержание молибдена как в фильтратах, так и в промывных водах не превышало 0,01 мг в расчете на MoO_3 . Зависимость полноты осаждения молибдена от концентрации соляной и серной кислот представлена графически в виде кривых на рис. 3.

В предыдущих опытах для осаждения 10,2 мг MoO_3 из объема ~ 100 мл мы применяли 10 мл 2%-ного раствора реагента, т.е. вводили его в заведомом избытке. Для установления минимального количества реагента, необходимого для полного осаждения молибдена, был поставлен ряд опытов в следующих условиях. В растворах, содержащих 10,2 мг MoO_3 при объеме ~ 100 мл с кислотностью 3N HCl или H_2SO_4 , проводили осаждение молибдена как указано выше, применяя для осаждения точно отмеренные раз-

личные количества реагента. Из полученных данных (табл. 12) видно, что для количественного осаждения молибдена в этих условиях на каждые 10 мг MoO_3 как в соляно-, так и в сернокислых растворах необходимо 2 мл 2%-ного этанольного раствора реагента (такое же количество реагента следует применять при осаждении менее 10 мг MoO_3 из объема ~ 100 мл).

Зависимость полноты осаждения молибдена от количества 2%-ного этанольного раствора реагента представлена графически на рис. 4.

Экспериментально установлено, что из растворов объемом ~ 100 мл, как в соляно-, так и в сернокислой среде, возможно осадить от 1 до 25 мг MoO_3 (табл. 13). Осаджение более 25 мг MoO_3 нецелесообразно, так как в раствор вместе с реагентом приходится вводить значительное количество этанола, что влияет на растворимость осадка.

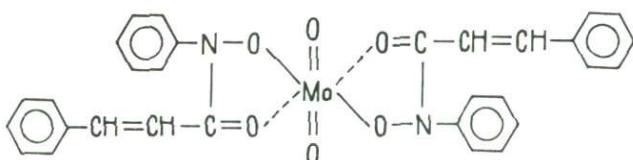
Представляло интерес выяснить влияние некоторых комплексообразующих органических кислот – винной, лимонной и щавелевой – на осаждение молибдена в оптимальных условиях, т.е. в растворах 3N соляной или серной кислоты. В результате опытов было установлено, что в солянокислых растворах при объеме раствора ~ 100 мл качественному осаждению молибдена не мешает присутствие до 5 г винной, лимонной и щавелевой кислот; в сернокислых растворах – до 10 г винной, 5 г лимонной и 3 г щавелевой кислот.

Состав и строение комплекса

Для установления состава образующегося осадка молибдена с ЦФГА был получен препарат по следующей методике: из раствора 3N соляной кислоты проводили осаждение молибдена; во избежание загрязнения осадка избытком осадителя применяли минимальное количество реагента, необходимое для осаждения. Осадок фильтровали на стеклянном фильтрующем тигле, промывали ~ 100 мл 1 N раствора соляной кислоты и хорошо отсасывали. Препарат выдерживали в вакуум-экссикаторе над едким кали в течение четырех дней (для удаления хлористого водорода), после чего высушивали при 110°C .

В полученном препарате определяли молибден, углерод, водород и азот. Найдено, %: Mo – 15,48–15,45; C – 59,69–59,88; H – 4,06–4,16; N – 4,56–4,67, что практически соответствует формуле $\text{MoO}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$, для которой вычислено, % : Mo – 15,87; C – 59,60; H – 4,01; N – 4,64.

Состав образующегося осадка соответствует двузамещенному производному молибдена (VI); это внутрикомплексное соединение, строение которого можно представить в виде



что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Термографическое исследование полученного соединения показало, что оно устойчиво до 184°С; при более высокой температуре плавится с разложением. Соединение желтого цвета, хорошо растворяется в этаноле, ацетоне, бензоле, хлороформе.

Отделение молибдена от других элементов

Изучена возможность отделения молибдена от других элементов и в первую очередь от элементов третьей аналитической группы (группы железа).

Для этой цели проводили осаждение молибдена ЦФГА в оптимальных условиях (3 N HCl или H₂SO₄, объем раствора ~100 мл) в присутствии ряда элементов при различных массовых соотношениях их с молибденом.

При отделении молибдена от железа (II) последнее предварительно восстанавливали до железа (II) при помощи Na₂S₂O₄. Отделение молибдена от алюминия происходит достаточно удовлетворительно из сернокислых растворов в присутствии 3 г щавелевой кислоты; в солянокислых растворах отделение происходит менее чисто. Отделение молибдена от хрома (III) проходит вполне удовлетворительно при обычном осаждении молибдена. Для установления чистоты отделения молибдена от отделяемых элементов (помимо его весового определения) прокаленные осадки проверяли на содержание примесей отделяемых элементов. Для этого полученный MoO₃ сплавляли с K₂S₂O₇ или KNaCO₃, выщелачивали водой и в ней определяли фотометрическим методом: железо — сульфосалициловой кислотой, алюминий — эриохромцианином Р, хром — дифенилкарбазидом. Загрязнение осадков молибдена примесями отделяемых элементов не выходит за пределы сотых и тысячных долей миллиграмма. Результаты опытов приведены в табл. 14.

Отделение молибдена от марганца, никеля, кобальта и цинка проходит вполне удовлетворительно при обычных условиях осаждения молибдена как в солянно-, так и в сернокислой среде. В осадках определяли примеси фотометрическим методом: марганец — персульфатным методом, никель — диметилглиоксисом, кобальт — нитрозо-Р-солью и цинк — родамином В. Загрязнение осадков молибдена не выходит за пределы сотых и тысячных долей миллиграмма примесей (табл. 15).

Отделение молибдена от скандия проходит достаточно удовлетворительно в сернокислых растворах в присутствии 3 г щавелевой кислоты. В солянокислых растворах удовлетворительные результаты по отделению молибдена от скандия получены только при отношении MoO₃ : Sc₂O₃ = 1:1 и выше в присутствии 5 г щавелевой кислоты. Отделение молибдена от редкоземельных элементов с иттрием проходит при обычных условиях осаждения вполне удовлетворительно. В осадках молибдена определяли примеси отделяемых элементов фотометрическим методом: скандий — ксиленоловым оранжевым, РЗЭ с иттрием — арсеназо III. Результаты опытов приведены в табл. 16.

Отделение молибдена от бериллия и урана проходит вполне удовлетворительно и загрязнение осадка молибдена указанными элементами не выходит за пределы тысячных и только в отдельных случаях — сотых долей миллиграмма. Что касается галлия, то отделение молибдена от него происходит как в солянокислых, так и в сернокислых растворах в присутствии

Таблица 14
Отделение молибдена от железа, алюминия и хрома

Взято, мг	MoO ₃ , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
3 N H ₂ SO ₄			
MoO ₃	Fe ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃
1,0	100,0	1,2	+0,2
5,1	50,0	5,2	+0,1
10,2	10,0	10,2	0,0
25,5	1,0	25,5	0,0
MoO ₃	Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃
1,0	100,0	0,9	-0,1
5,1	50,0	5,2	+0,1
10,2	10,0	10,2	0,0
25,5	1,0	25,6	+0,1
MoO ₃	Cr ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃
1,0	100,0	1,0	0,0
5,1	50,0	5,2	+0,1
10,2	10,0	10,2	0,0
25,5	1,0	25,5	0,0
3 N HCl			
MoO ₃	Fe ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃
1,0	100,0	1,2	+0,2
5,1	50,0	5,2	+0,1
10,2	10,0	10,2	0,0
25,5	1,0	25,5	0,0
MoO ₃	Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,1	50,0	5,0	-0,1
10,2	10,0	10,2	0,0
25,5	1,0	25,5	0,0
MoO ₃	Cr ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃
1,0	100,0	1,0	0,0
5,1	50,0	5,0	-0,1
10,2	10,0	10,2	0,0
25,5	1,0	25,4	-0,1

3 г щавелевой кислоты. Отделение молибдена от индия в сернокислых растворах проходит менее чисто, вполне удовлетворительное отделение достигается в солянокислых растворах с введением перед осаждением 5 г щавелевой или 3 г лимонной или винной кислоты. В осадках молибдена проводили фотометрическое определение примесей: бериллия — бериллоном II; урана и индия — арсеназо I, галлия — родамином В. Результаты по отделению приведены в табл. 17.

Изучался вопрос отделения молибдена от элементов четвертой аналитической группы (группы меди). Опыты показали, что в оптимальных усло-

Таблица 15

Отделение молибдена от марганца, никеля, кобальта и цинка

Взято, мг	MoO ₃ , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
3 N H ₂ SO ₄			
MoO ₃	MnO		MnO
1,0	100,0	1,0	0,0
5,1	50,0	5,0	-0,1
10,2	10,0	10,2	0,0
25,5	1,0	25,7	+0,2
MoO ₃	NiO		NiO
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,1	50,0	5,1	0,0
10,2	10,0	10,2	0,0
25,5	1,0	25,6	+0,1
MoO ₃	CoO		CoO
1,0	100,0	1,0	0,0
5,1	50,0	5,1	0,0
10,2	10,0	10,3	+0,1
25,5	1,0	25,5	0,0
MoO ₃	ZnO		ZnO
1,0	100,0	1,0	0,0
5,1	50,0	5,2	+0,1
10,2	10,0	10,4	+0,2
25,5	1,0	25,4	-0,1
3 N HCl			
MoO ₃	MnO		MnO
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,1	50,0	5,1	0,0
10,2	10,0	10,0	-0,2
25,5	1,0	25,5	0,0
MoO ₃	NiO		NiO
1,0	100,0	0,9	-0,1
5,1	50,0	5,1	0,0
10,2	10,0	10,4	+0,2
25,5	1,0	25,5	0,0
MoO ₃	CoO		CoO
1,0	100,0	1,2	+0,2
5,1	50,0	5,2	+0,1
10,2	10,0	10,1	-0,1
25,5	1,0	25,6	+0,1
MoO ₃	ZnO		ZnO
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,1	50,0	5,1	0,0
10,2	10,0	10,3	+0,1
25,5	1,0	25,6	+0,1

Таблица 16

Отделение молибдена от скандия, иттрия и редкоземельных элементов

Взято, мг	MoO ₃ , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
3 N H ₂ SO ₄			
MoO ₃	Sc ₂ O ₃		Sc ₂ O ₃
1,0	100,0	1,0	0,06
5,1	50,0	5,2	0,07
10,2	10,0	10,1	0,06
25,5	1,0	25,4	0,03
MoO ₃	ΣTR _{Ce}		ΣTR _{Ce}
1,0	100,0	1,0	0,005
5,1	50,0	5,2	<0,005
10,2	10,0	10,2	<0,005
25,5	1,0	25,5	<0,005
MoO ₃	ΣTR _Y		ΣTR _Y
1,0	100,0	1,1	0,03
5,1	50,0	5,1	0,02
10,2	10,0	10,2	<0,01
25,5	1,0	25,4	<0,01
3 N HCl			
MoO ₃	Sc ₂ O ₃		Sc ₂ O ₃
1,0	100,0	—	—
5,1	50,0	—	—
10,2	10,0	10,2	0,06
25,5	1,0	25,5	0,05
MoO ₃	ΣTR _{Ce}		ΣTR _{Ce}
1,0	100,0	0,9	<0,005
5,1	50,0	5,2	<0,005
10,2	10,0	10,2	<0,005
25,5	1,0	25,4	<0,005
MoO ₃	ΣTR _Y		ΣTR _Y
1,0	100,0	1,0	0,02
5,1	50,0	5,3	0,02
10,2	10,0	10,2	0,01
25,5	1,0	25,5	<0,01

виях осаждения молибдена ЦФГА, отделение его от меди(II), висмута и кадмия как в соляно-, так и в сернокислых растворах, а свинца в соляно-кислых растворах проходит вполне удовлетворительно. В осадках молибдена примеси отделяемых металлов определяли фотометрическим методом: медь — диэтилдитиофосфатом никеля, кадмий и висмут — ксиленоловым оранжевым и свинец — дитизоном. Загрязнение осадков не выходит за пределы сотых и тысячных долей миллиграмма примесей (табл. 18).

Отделение молибдена от ртути(II) и мышьяка(III) проходит как в соляно-, так и в сернокислых растворах вполне удовлетворительно, и при-

Таблица 17

Отделение молибдена от бериллия, урана, галлия и индия

Взято, мг		MoO ₃ , мг		Найдено примеси в осадке, мг
		найдено	ошибка	
3 N H ₂ SO ₄				
MoO ₃	BeO			BeO
1,0	100,0	1,0	0,0	0,001
5,1	50,0	5,2	+0,1	0,001
10,2	10,0	10,2	0,0	0,002
25,5	1,0	25,5	0,0	<0,001
MoO ₃	UO ₃			UO ₃
1,0	100,0	1,0	0,0	0,010
5,1	50,0	5,1	0,0	0,010
10,2	10,0	10,3	+0,1	0,008
25,5	1,0	25,6	+0,1	0,005
MoO ₃	Ga ₂ O ₃			Ga ₂ O ₃
1,0	100,0	1,0	0,0	0,005
5,1	50,0	5,2	+0,1	0,005
10,2	10,0	10,2	0,0	<0,005
25,5	1,0	25,5	0,0	<0,005
MoO ₃	In ₂ O ₃			In ₂ O ₃
1,0	100,0	1,2	+0,2	0,10
5,1	50,0	5,2	+0,1	0,10
10,2	10,0	10,2	0,0	0,03
25,5	1,0	25,5	0,0	0,08
3 N HCl				
MoO ₃	BeO			BeO
1,0	100,0	1,1	+0,1	0,003
5,1	50,0	5,1	0,0	0,003
10,2	10,0	10,2	0,0	0,002
25,5	1,0	25,5	0,0	0,001
MoO ₃	UO ₃			UO ₃
1,0	100,0	1,0	0,0	0,010
5,1	50,0	5,0	-0,1	0,010
10,2	10,0	10,2	0,0	0,005
25,5	1,0	25,5	0,0	0,005
MoO ₃	Ga ₂ O ₃			Ga ₂ O ₃
1,0	100,0	0,9	-0,1	0,007
5,1	50,0	5,1	0,0	0,005
10,2	10,0	10,2	0,0	<0,005
25,5	1,0	25,6	+0,1	<0,005
MoO ₃	In ₂ O ₃			In ₂ O ₃
1,0	100,0	1,0	0,0	0,07
5,1	50,0	5,0	-0,1	0,05
10,2	10,0	10,3	+0,1	0,04
25,5	1,0	25,5	0,0	0,01

Таблица 18

Отделение молибдена от меди, кадмия, висмута и свинца

Взято, мг	MoO ₃ , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
3 N H ₂ SO ₄			
MoO ₃	CuO		CuO
1,0	100,0	1,2	+0,2
5,1	50,0	5,2	+0,1
10,2	10,0	10,2	0,0
25,5	1,0	25,6	+0,1
MoO ₃	CdO		CdO
1,0	100,0	1,0	0,0
5,1	50,0	5,2	+0,1
10,2	10,0	10,1	-0,1
25,5	1,0	25,5	0,0
MoO ₃	Bi ₂ O ₃		Bi ₂ O ₃
1,0	100,0	1,2	+0,2
5,1	50,0	5,1	0,0
10,2	10,0	10,2	0,0
25,5	1,0	25,5	<0,01
3 N HCl			
MoO ₃	CuO		CuO
1,0	100,0	1,0	0,0
5,1	50,0	5,1	0,0
10,2	10,0	10,3	+0,1
25,5	1,0	25,3	-0,2
MoO ₃	CdO		CdO
1,0	100,0	0,9	-0,1
5,1	50,0	5,0	-0,1
10,2	10,0	10,2	0,0
25,5	1,0	25,5	0,0
MoO ₃	Bi ₂ O ₃		Bi ₂ O ₃
1,0	100,0	1,0	0,0
5,1	50,0	5,0	-0,1
10,2	10,0	10,2	0,0
25,5	1,0	25,6	+0,1
MoO ₃	PbO		PbO
1,0	100,0	1,0	0,0
5,1	50,0	5,2	+0,1
10,2	10,0	10,3	+0,1
25,5	1,0	25,5	0,0

Таблица 19
Отделение молибдена от ртути и мышьяка

Взято, мг	MoO ₃ , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
3 N H ₂ SO ₄			
MoO ₃	HgO		HgO
1,0	100,0	1,0	<0,005
5,1	50,0	5,2	<0,005
10,2	10,0	10,2	<0,005
25,5	1,0	25,6	<0,005
MoO ₃	As ₂ O ₃		As ₂ O ₃
1,0	100,0	1,1	0,004
5,1	50,0	5,1	0,001
10,2	10,0	10,1	0,0003
25,5	1,0	25,5	0,0002
3 N HCl			
MoO ₃	HgO		HgO
1,0	100,0	0,9	<0,005
5,1	50,0	5,2	<0,005
10,2	10,0	10,3	<0,005
25,5	1,0	25,5	<0,005
MoO ₃	As ₂ O ₃		As ₂ O ₃
1,0	100,0	1,0	0,002
5,1	50,0	5,0	0,001
10,2	10,0	10,2	<0,0002
25,5	1,0	25,7	<0,0002

существие указанных элементов количественному осаждению молибдена не мешает. Фотометрическое определение ртути и мышьяка в осадках молибдена показало, что содержание их не выходит за пределы тысячных долей миллиграмма (табл. 19). Однако при озолении фильтров и прокаливании осадков часть ртути и мышьяка, захваченных осадком, могла улетучиваться. Для установления истинной величины сорбции осадками молибдена ртути и мышьяка в параллельных опытах с теми же соотношениями элементов, ртуть и мышьяк определяли после непосредственной обработки осадков концентрированной серной кислотой при нагревании для разрушения органических веществ, затем определяли фотометрически ртуть дифенилкарбазидом, а мышьяк — по Гутцайту.

ОСАЖДЕНИЕ И ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ

Оптимальные условия осаждения

Н-Циннамоилфенилгидроксиламин ранее был применен в качестве реагента для фотометрического определения малых количеств ванадия [104—106]. Представляло интерес изучить возможность гравиметрического оп-

Таблица 20
Зависимость полноты осаждения ванадия
от концентрации соляной кислоты
(в каждом опыте взято по 10,5 мг V_2O_5 , объем раствора ~ 100 мл)

рН	V_2O_5 , мг		N	V_2O_5 , мг	
	найдено	ошибка		найдено	ошибка
10,0	Не осаждается	—	0,2	10,6	+0,1
9,0	3,8	-6,7	0,4	10,0	-0,5
8,0	9,6	-0,9	0,6	9,8	-0,7
7,5	10,5	0,0	0,8	9,5	-1,0
7,0	10,6	+0,1	1,0	8,8	-1,7
6,5	10,4	-0,1	3,0	6,2	-4,3
6,0	10,5	0,0	5,0	2,0	-8,5
5,5	10,6	+0,1	10,0	Не осаждается	—
5,0	9,6	-0,9			
4,0	2,6	-7,9			
3,5	4,0	-6,5			
3,0	5,6	-4,9			
2,5	6,7	-3,8			
2,0	10,5	0,0			
1,5	10,6	+0,1			
1,0	10,5	0,0			

пределения более значительных количеств ванадия и отделения его от других элементов, наиболее часто сопутствующих ему.

Предварительные опыты по осаждению ванадия ЦФГА показали, что из нейтральных и слабокислых растворов выделяется осадок сине-черного цвета; необходимо было выяснить, осаждается ли ванадий количественно и в какой степени полнота осаждения зависит от кислотности среды. Опыты, поставленные с этой целью, проводили в следующих условиях: в стаканы на ~ 150 мл отбирали точно отмеренные объемы стандартного раствора ванадия (10,5 мг V_2O_5), доводили водой до ~ 100 мл и устанавливали различную кислотность. Растворы нагревали до $50\text{--}60^\circ\text{C}$ и по каплям при помешивании добавляли по 10 мл 2%-ного раствора реагента, стаканы переносили на водянную баню и после полной коагуляции (10–15 мин) снимали с бани и давали охладиться до комнатной температуры. Следует отметить, что при осаждении из растворов с pH 3,5–9,0 осадок не коагулирует и при фильтровании проходит через фильтр. Введение в раствор 2 г хлорида аммония способствовало коагуляции и образованию плотной формы осадка, который можно легко отфильтровать. При pH 3,0 и более высокой кислотности среды осадок коагулирует хорошо без введения хлорида аммония и даже без нагревания на водянной бане. Осадки отфильтровывали на фильтре "синяя лента", промывали водой, фильтры с осадками переносили в платиновые тигли и после высушивания и озоления прокаливали при $\sim 650\text{--}700^\circ\text{C}$ до получения постоянной массы V_2O_5 .

Данные опытов показали (табл. 20, рис. 5), что из растворов с pH 5,5–

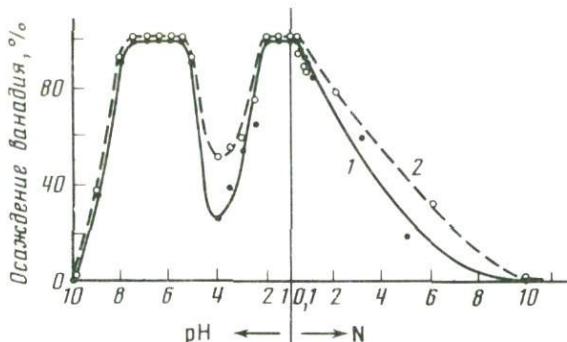


Рис. 5. Зависимость полноты осаждения ванадия от кислотности среды
1 — в среде HCl ; 2 — в среде H_2SO_4

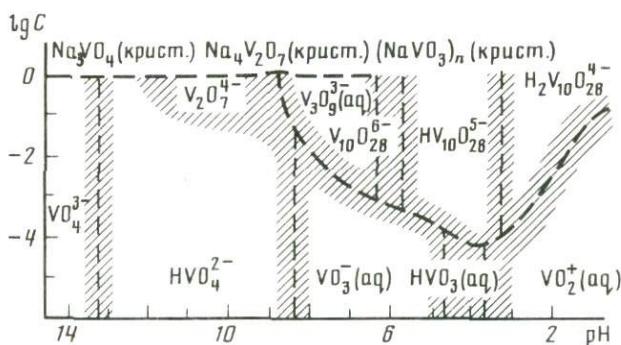


Рис. 6. Формы существования ванадия в растворе в зависимости от pH и его концентрации (по Шиллеру и Тило [132])

7,5 осаждение ванадия проходит количественно; по мере повышения pH растворов степень осаждения ванадия снижается и при $\text{pH} \sim 10$ ванадий не осаждается; при повышении кислотности до $\text{pH} \sim 4$ (солянокислая среда) осаждение ванадия минимальное. При повышении pH в интервале от 0,7 до 2,0 осаждение проходит количественно, при дальнейшем повышении степени осаждения ванадия падает. Аналогичная картина наблюдается при осаждении ванадия из сернокислых растворов (табл. 21, рис. 5). В опытах, в которых взвешивание осажденного ванадия подтверждало его количественное выделение, в фильтратах для контроля определяли ванадий фотометрическим методом. Для этого фильтраты упаривали в кварцевых чашках и после разрушения органических веществ обработкой серной и азотной кислотами определяли ванадий БФГА [131]. В фильтратах этих опытов обнаружено 0,005–0,03 мг V_2O_5 . При промывании осадков 100 мл 0,1 N соляной или серной кислоты и 100 мл воды ванадий в раствор практически не переходит (в промывных водах обнаружено < 0,005 мг V_2O_5).

Своеобразное поведение ванадия при осаждении его ЦФГА при различной кислотности объясняется нахождением в растворе, в зависимости от величины pH , различных форм соединений ванадия, способных образовывать

Таблица 21

Зависимость полноты осаждения ванадия
от концентрации серной кислоты
(в каждом опыте взято по 10,5 мг V_2O_5 , объем раствора ~ 100 мл)

pH	V_2O_5 , мг		N	V_2O_5 , мг	
	найдено	ошибка		найдено	ошибка
10,0	Не осаждается	—	0,2	10,4	-0,1
9,0	3,8	-6,7	0,4	10,0	-0,5
8,0	9,6	-0,9	0,6	9,4	-1,1
7,5	10,5	0,0	0,8	9,2	-1,3
7,0	10,6	+0,1	2,0	8,2	-2,3
6,5	10,4	-0,1	6,0	3,4	-7,1
6,0	10,4	-0,1	10,0	Не осаждается	—
5,5	10,6	+0,1			
5,0	9,6	-0,9			
4,0	5,4	-5,1			
3,5	5,8	-4,7			
3,0	6,2	-4,3			
2,5	7,9	-2,6			
2,0	10,5	0,0			
1,5	10,6	+0,1			
1,0	10,5	0,0			

Таблица 22

Зависимость полноты осаждения ванадия
от количества 2%-ного этанольного раствора ЦФГА
(в каждом опыте взято по 10,3 мг V_2O_5 , объем растворов ~ 100 мл)

объем реагента, мл	0,1 N HCl		объем реагента, мл	0,1 N H_2SO_4	
	найдено	ошибка		найдено	ошибка
1,0	3,0	-7,3	1,0	3,5	-6,8
2,0	6,3	-4,0	2,0	6,5	-3,8
3,0	9,7	-0,6	3,0	10,0	-0,3
3,5	10,3	0,0	3,5	10,3	0,0
4,0	10,3	0,0	4,0	10,4	+0,1
6,0	10,4	+0,1	6,0	10,3	0,0

ряд полимерных соединений, отношение которых к действию ЦФГА различно.

Состояние ванадия в растворах в зависимости от кислотности среды и концентрации ванадия в растворе изучено в обстоятельной работе [132]; полученные авторами результаты приведены на рис. 6.

Если сравнить кривые осаждения ванадия ЦФГА из растворов при различной кислотности, полученные нами (см. рис. 5), с кривыми представлена-

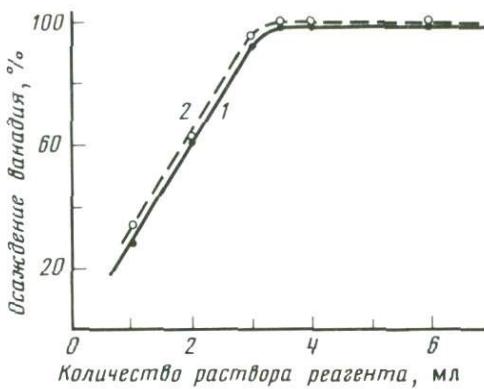


Рис. 7. Зависимость полноты осаждения ванадия от количества 2%-ного этанольного раствора ЦФГА

1 — в среде HCl ; 2 — в среде H_2SO_4

ными рис. 6, то видно, что наиболее низкая степень осаждения ванадия в пределах $\text{pH } 3,8\text{--}4,2$ соответствует области, в которой основное количество ванадия находится в полимерной форме в виде декаванадат-иона $\text{HV}_{10}\text{O}_2^-$, который при $\text{pH } 4,1$ имеет максимальную устойчивость. Ванадий в этой форме практически не взаимодействует с ЦФГА.

В предыдущих опытах для осаждения 10 мг V_2O_5 из объема ~ 100 мл мы применяли 10 мл 2%-ного раствора реагента, т.е. заведомый избыток его; нужно было установить минимальное количество реагента, необходимое в этих же условиях для количественного осаждения. В опытах брали одинаковые количества стандартного раствора ванадия, соответствующие 10,5 мг V_2O_5 , доводили объемы до ~ 100 мл и устанавливали $\text{pH } \sim 1$ соляной или серной кислотой. Осаждение ванадия проводили точно отмеченными различными объемами 2%-ного раствора реагента. Как показали опыты (табл. 22), для количественного осаждения на 10 мг V_2O_5 необходимо 3,5 мл 2%-ного этанольного раствора ЦФГА (при осаждении меньших

Таблица 23
Определение ванадия (осаждение из объема ~ 100 мл)

0,1 N HCl			0,1 N H_2SO_4			
взято	V_2O_5 , мг		найдено в фильтрате V_2O_5 , мг	V_2O_5 , мг		найдено в фильтрате V_2O_5 , мг
	найдено	ошибка		взято	найдено	
1,0	1,0	0,0	<0,005	1,0	1,1	+0,1
10,3	10,3	0,0	<0,005	10,3	10,3	0,0
15,5	15,6	+0,1	0,005	15,5	15,5	0,0
25,8	25,7	-0,1	0,010	25,8	25,8	0,0
36,1	36,0	-0,1	0,030	36,1	36,1	0,0
51,6	51,6	0,0	0,030	51,6	51,8	+0,2

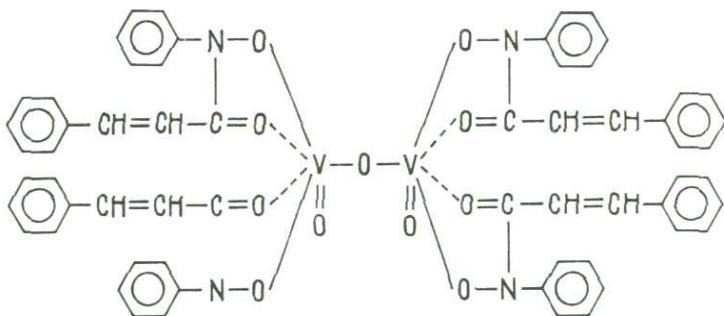
количеств ванадия из объема \sim 100 мл количество реагента не уменьшают, необходимо применять те же 3,5 мл реагента). Зависимость полноты осаждения ванадия от количества 2%-ного этанольного раствора реагента представлена графически на рис. 7.

Опыты по осаждению различных количеств ванадия показали (табл. 23), что из объема \sim 100 мл при величине pH 1 (среда HCl или H_2SO_4) можно выделить от 1 до 50 мг V_2O_5 (при контрольной проверке фильтратов содержание V_2O_5 не превышало 0,02 мг). Осаждение более 50 мг V_2O_5 из объема \sim 100 мл нецелесообразно, так как в раствор вместе с реагентом вносится относительно большое количество этанола, что может повысить растворимость осадка. Качественному осаждению ванадия не мешают аммонийные соли (сульфат, хлорид), мешают винная, лимонная и щавлевая кислоты.

Состав и строение комплекса

Для установления состава соединения, образующегося при осаждении ванадия ЦФГА, был получен препарат следующим образом. Из раствора с pH 1, нагретого примерно до $50\text{--}60^\circ C$, осаждали ванадий, избегая избытка реагента. После коагуляции осадок отфильтровывали на стеклянном фильтрующем тигле, промывали горячей 0,1 N соляной кислотой и водой. Осадок высушивали в вакуум-эксикаторе над едким кали до постоянной массы. В полученном препарате определяли ванадий, углерод, водород и азот; среднее содержание, %: V – 9,41, C – 65,20, H – 4,30, N – 5,10; состав соединения отвечает формуле $V_2O_3(C_{15}H_{12}O_2N)_4$, теоретическое содержание, %: V – 9,24, C – 65,34, H – 4,39, N – 5,08. Соединение черно-синего цвета, растворимо в органических растворителях.

Строение соединения можно представить в виде:



что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Термографическое исследование полученного соединения показало, что оно осмоляется при $98\text{--}100^\circ C$, плавится с разложением при $117\text{--}118^\circ C$.

Следует отметить, что ванадий в четырехвалентном состоянии также осаждается ЦФГА количественно из растворов с величиной pH 1. В этих условиях был получен препарат ванадия(IV) с ЦФГА, в котором было определено содержание ванадия, углерода, водорода и азота, %: V – 4,85–4,96; C – 68,13–68,32, H – 4,68–4,94, N – 4,87–5,03. Состав соединения

отвечает формуле $V(C_{15}H_{12}O_2N)_4 \cdot 3H_2O$, для которой вычислено, %: V – 4,81, C – 68,11, H – 5,14, N – 5,30. Соединение черного цвета, растворимо в органических растворителях.

Отделение ванадия от других элементов

В дальнейшем было необходимо выяснить возможность отделения ванадия от элементов, которые при pH 1 N-циннамоилфенилгидроксиламином не осаждаются. Опыты были поставлены в следующих условиях. Растворы, имеющие объем ~100 мл, содержащие ванадий и исследуемый на отделение металлы в различных весовых отношениях, подкисляли до величины pH 1 (среда HCl или H_2SO_4) и осаждали ванадий, как было указано выше. После коагуляции и охлаждения осадки отфильтровывали, промывали ~100 мл 0,1 N соляной или серной кислотой и ~100 мл воды. Осадки высушивали, озоляли и прокаливали до постоянной массы V_2O_5 . Опыты показали (табл. 24), что как в среде соляной, так и серной кислоты отделение ванадия от марганца, никеля, кобальта и цинка проходит вполне удовлетворительно. Для контроля чистоты отделения ванадия от указанных элементов (помимо его весового определения) прокаленные осадки проверяли на содержание примесей отделяемых элементов. Для этого в V_2O_5 после его растворения в соляной кислоте проводили фотометрическое определение: никеля – диметилглиоксимом, кобальта – нитрозо-Р-солью, цинка – родамином В. При определении марганца его предварительно отделяли от ванадия соосаждением на $Fe(OH)_3$, после чего определяли марганец персульфатным методом. Загрязнение осадков ванадия примесями отделяемых элементов не выходит за пределы сотых и тысячных долей миллиграмма.

Опыты по отделению ванадия от хрома(III), бериллия и урана проводили в условиях, указанных выше. В V_2O_5 , полученном прокаливанием осадка, проводили определение количества примесей отделяемых элементов. Хром предварительно отделяли от ванадия соосаждением на $Fe(OH)_3$, после чего определяли хром фотометрическим методом с дифенилкарбазидом. Далее проводили фотометрические определения: бериллия – бериллоном II, урана – арсеназо I. Как показали опыты (табл. 25), отделение ванадия от хрома, бериллия и урана проходит достаточно чисто, и степень загрязнения осадков ванадия примесями отделяемых элементов не выходит за пределы сотых и тысячных долей миллиграмма.

Отделение ванадия от иттрия и РЗЭ проходит удовлетворительно в сернокислых растворах. Примеси РЗЭ с иттрием в осадках ванадия определяли фотометрическим методом с арсеназо III; найденное количество не выходит за пределы сотых долей миллиграмма. При отделении ванадия от РЗЭ в солянокислой среде при их отношении 1:1 в осадке ванадия задерживаются десятые доли миллиграмма редких земель (табл. 26).

Следует также отметить, что отделение ванадия от алюминия (результаты опытов в таблице не приведены) проходит неудовлетворительно, при осаждении ванадия в присутствии алюминия в осадках ванадия обнаружено 0,1–0,4 мг Al_2O_3 . Примеси алюминия в осадках ванадия определяли фотометрическим методом с эриохромцианином Р. Отделение ванадия от железа, а также от меди(II) при помощи ЦФГА не представляется возможным.

Таблица 24
Отделение ванадия от марганца, никеля, кобальта и цинка

Взято, мг	V_2O_5 , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
$0,1 \text{ N HCl}$			
V_2O_5	MnO		MnO
1,0	100,0	1,2	+0,2
10,5	50,0	10,4	-0,1
26,3	25,0	26,3	0,0
52,5	10,0	52,4	-0,1
V_2O_5	NiO		NiO
1,0	100,0	1,0	0,0
10,5	50,0	10,4	-0,1
26,3	25,0	26,3	0,0
52,5	10,0	52,5	0,0
V_2O_5	CoO		CoO
1,0	100,0	1,0	0,0
10,5	50,0	10,6	+0,1
26,3	25,0	26,3	0,0
52,5	10,0	52,7	+0,2
V_2O_5	ZnO		ZnO
1,0	100,0	0,9	-0,1
10,5	50,0	10,5	0,0
26,3	25,0	26,4	+0,1
52,5	10,0	52,5	0,0
$0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$			
V_2O_5	MnO		MnO
1,0	100,0	1,0	0,0
10,5	50,0	10,6	+0,1
26,3	25,0	26,5	+0,2
52,5	10,0	52,5	0,0
V_2O_5	NiO		NiO
1,0	100,0	1,1	+0,1
10,5	50,0	10,5	0,0
26,3	25,0	26,1	-0,2
52,5	10,0	52,3	-0,2
V_2O_5	CoO		CoO
1,0	100,0	1,0	0,0
10,5	50,0	10,3	-0,2
26,3	25,0	26,3	0,0
52,5	10,0	52,6	+0,1
V_2O_5	ZnO		ZnO
1,0	100,0	1,0	0,0
10,5	50,0	10,7	+0,2
26,3	25,0	26,2	-0,1
52,5	10,0	52,4	-0,1

Таблица 25
Отделение ванадия от хрома, бериллия и урана

Взято, мг	V_2O_5 , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
$0,1\text{ N HCl}$			
V_2O_5	Cr_2O_3		Cr_2O_3
1,0	100,0	1,2	+0,2
10,5	50,0	10,4	-0,1
26,3	25,0	26,2	-0,1
52,5	10,0	52,5	0,0
V_2O_5	BeO		BeO
1,0	100,0	1,1	+0,1
10,3	50,0	10,1	-0,2
25,7	25,0	25,7	0,0
51,5	10,0	51,7	+0,2
V_2O_5	UO_3		UO_3
1,0	100,0	1,1	+0,1
10,3	50,0	10,3	0,0
25,7	25,0	25,9	+0,2
51,5	10,0	51,3	-0,2
$0,1\text{ N H}_2SO_4$			
V_2O_5	Cr_2O_3		Cr_2O_3
1,0	100,0	1,0	0,0
10,5	50,0	10,8	+0,3
26,3	25,0	26,3	0,0
52,5	10,0	52,5	0,0
V_2O_5	BeO		BeO
1,0	100,0	1,1	+0,1
10,3	50,0	10,3	0,0
25,7	25,0	25,6	-0,1
51,5	10,0	51,4	-0,1
V_2O_5	UO_3		UO_3
1,0	100,0	1,0	0,0
10,3	50,0	10,3	0,0
25,7	25,0	25,7	0,0
51,5	10,0	51,4	-0,1

Опыты по отделению ванадия от кадмия из растворов соляной и серной кислот и свинца из растворов соляной кислоты (табл. 27) показали, что отделение ванадия от указанных элементов проходит вполне удовлетворительно, в осадках ванадия определяли фотометрически: кадмий — с роданином В, свинец — с дитизоном; найденное количество их не выходит за пределы сотых и тысячных долей миллиграмма, что свидетельствует о достаточной чистоте разделения. Ртуть (II) осаждению ванадия не мешает (см. табл. 27).

Таблица 26
Отделение ванадия от иттрия и редкоземельных элементов

Взято, мг	V_2O_5 , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
$0,1\text{ N HCl}$			
V_2O_5	ΣTR_{Ce}		ΣTR_{Ce}
1,0	100,0	1,1	+0,1
10,3	50,0	10,1	-0,2
25,7	25,0	25,7	0,0
51,5	10,0	51,6	+0,1
V_2O_5	ΣTR_Y		ΣTR_Y
1,0	100,0	1,1	+0,1
10,3	50,0	10,4	+0,1
25,7	25,0	25,8	+0,1
51,5	10,0	51,5	0,0
$0,1\text{ N }H_2SO_4$			
V_2O_5	ΣTR_{Ce}		ΣTR_{Ce}
1,0	100,0	0,9	-0,1
10,3	50,0	10,3	0,0
25,7	25,0	25,7	0,0
51,5	10,0	51,6	+0,1
V_2O_5	ΣTR_Y		ΣTR_Y
1,0	100,0	0,9	-0,1
10,3	50,0	10,3	0,0
25,7	25,0	25,6	-0,1
51,5	10,0	51,5	0,0

Таблица 27
Отделение ванадия от кадмия, свинца и ртути

Взято, мг	V_2O_5 , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
1	2	3	4
$0,1\text{ N HCl}$			
V_2O_5	CdO		CdO
1,0	100,0	1,0	0,02
10,5	50,0	10,6	+0,1
26,3	25,0	26,3	0,0
52,5	10,0	52,4	-0,1
V_2O_5	PbO		PbO
1,0	100,0	1,0	0,02
10,3	50,0	10,3	0,0
25,7	25,0	25,6	-0,1
51,5	10,0	51,7	+0,2

Таблица 27 (окончание)

1		2	3	4
V_2O_5	HgO			
1,0	100,0	1,0	0,0	—
10,3	50,0	10,5	+0,2	—
25,7	25,0	25,9	+0,2	—
51,5	10,0	51,5	0,0	—
		0,1 N H_2SO_4		
V_2O_5	CdO			CdO
1,0	100,0	1,2	+0,2	0,01
10,5	50,0	10,5	0,0	<0,01
26,3	25,0	26,2	-0,1	<0,01
52,5	10,0	52,5	0,0	<0,01
V_2O_5	HgO			
1,0	100,0	0,9	-0,1	—
10,3	50,0	10,3	0,0	—
25,7	25,0	25,7	0,0	—
51,5	10,0	51,7	+0,2	—

ОСАЖДЕНИЕ И ОТДЕЛЕНИЕ ОЛОВА

Оптимальные условия осаждения

В работе по изучению реакции ЦФГА с металлами [102] в отношении олова указания нет. Продолжая дальнейшее исследование аналитических возможностей ЦФГА, мы изучили реакции взаимодействия его с оловом.

Предварительные опыты показали, что из кислых растворов, содержащих олово (II) или олово (IV) при действии ЦФГА выделяется осадок светло-желтого цвета. Необходимо было установить, осаждается ли олово количественно и как зависит полнота его осаждения от кислотности среды. Для этой цели проводили опыты в следующих условиях. В стаканы помещали одинаковые количества солянокислого раствора олова (II) (~ 10 мг в расчете на SnO_2) разбавляли водой до ~ 100 мл и прибавляли по каплям соляную кислоту или аммиак, создавая различную кислотность среды. Растворы нагревали до $\sim 60\text{--}70^\circ C$ и по каплям при постоянном перемешивании приливали по 15 мл реагента. Растворы с осадком переносили на водяную баню до полной коагуляции (10–15 мин), затем снимали с бани и после охлаждения до комнатной температуры осадки отфильтровывали на фильтре "синяя лента", промывали водой до полного удаления хлорид-ионов, фильтры с осадками переносили в фарфоровые тигли, высушивали, обугливали, смачивали несколькими каплями серной кислоты (1:1), озолили и прокаливали в муфельной печи при $900^\circ C$ до получения постоянной массы SnO_2 .

Результаты опытов (табл. 28) показывают, что из солянокислых растворов (pH от 1,0 до 0,3) при действии ЦФГА осаждение олова количественное. В менее кислой среде ($pH > 1,0$) начинается гидролиз солей олова, растворы становятся мутными и осаждение ЦФГА смысла не имеет. При

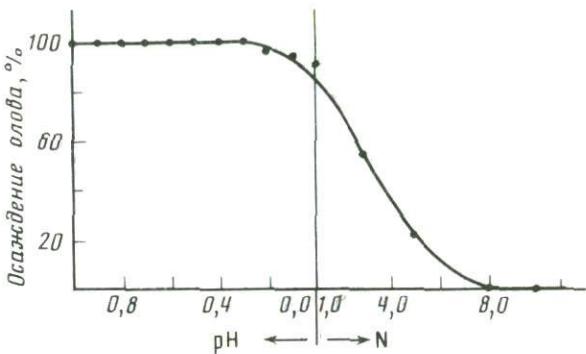


Рис. 8. Зависимость полноты осаждения олова от кислотности среды (солянокислые растворы)

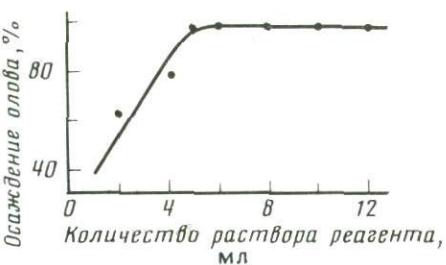


Рис. 9. Зависимость полноты осаждения олова от количества 2%-ного этанольного раствора ЦФГА

более высокой кислотности осаждение олова не количественное и в среде 8N соляной кислоты осаждение вовсе не происходит.

Если весовое определение олова давало количественные результаты (в интервале pH от 1,0 до 0,3), то для контроля в фильтратах проводили определение остаточного количества олова. С этой целью фильтраты упаривали в кварцевых чашках, разрушали органические вещества смесью серной и азотной кислот, после упаривания до паров серной кислоты и разбавления водой определяли олово фотометрическим методом с цинк-дитиолом. Содержание олова в фильтратах указанных опытов не превышало сотых долей миллиграмма, следовательно, осаждение олова в пределах указанной кислотности количественное. Было также определено количество олова в промывных водах и установлено, что при промывании осадков ~ 100 мл 0,4 N соляной кислоты и 200 мл воды олово в раствор практически не переходит (в промывных водах обнаружено $< 0,01$ мг SnO_2). Зависимость полноты осаждения олова от кислотности среды представлена графически в виде кривой на рис. 8.

В предыдущих опытах для осаждения из объема ~ 100 мл на каждые ~ 10 мг SnO_2 брали по 15 мл 2%-ного этанольного раствора ЦФГА; необходимо было установить зависимость полноты осаждения олова от количества прибавляемого реагента. Для этого брали одинаковые количества олова, объем доводили до ~ 100 мл, создавали pH $\sim 0,5$ и проводили осаждение олова, как это указано выше, различным количеством реагента. Данные эксперимента показали (табл. 29), что для осаждения из объема ~ 100 мл на каждые 10 мг олова в расчете на SnO_2 необходимо не менее 6 мл 2%-ного этанольного раствора ЦФГА.

Таблица 28

Зависимость полноты осаждения олова от кислотности среды
(солянокислые растворы, в каждом опыте взято по 9,6 мг SnO_2 ,
объем раствора ~ 100 мл)

рН, N	SnO ₂ , мг			рН, N	SnO ₂ , мг			
	найдено	ошибка	найдено в фильтратах		найдено	ошибка	найдено в фильтратах	
pH	1,0	9,6	0,0	0,02	pH	0,2	-0,4	-
	0,9	9,7	+0,1	0,01		0,1	9,0	-0,6
	0,8	9,5	-0,1	0,01	N	1,0	8,7	-0,9
	0,7	9,6	0,0	0,01		3,0	5,2	-4,4
	0,6	9,6	0,0	0,01		5,0	2,1	-7,5
	0,5	9,7	+0,1	0,01		8,0	Не осажда- ется	
	0,4	9,6	0,0	0,03			То же	
	0,3	9,6	0,0	0,07		10,0	"	
						12,0		

Таблица 29

Зависимость полноты осаждения олова
от количества 2%-ного этанольного раствора ЦФГА
(в каждом опыте взято по 10,2 мг SnO_2 , объем раствора ~ 100 мл, рН $\sim 0,4$)

Объем реагента, мл	SnO ₂ , мг		Объем реа- гента, мл	SnO ₂ , мг	
	найдено	ошибка		найдено	ошибка
2,0	6,5	-3,7	8,0	10,2	0,0
4,0	8,1	-2,1	10,0	10,4	+0,2
5,0	10,1	-0,1	12,0	10,2	0,0
6,0	10,3	+0,1			

Таблица 30

Определение олова, мг SnO_2 (осаждение из объема ~ 100 мл, рН $\sim 0,4$)

Взято	Найдено	Ошибка	Взято	Найдено	Ошибка
1,0	1,0	0,0	10,2	10,2	0,0
1,0	1,1	+0,1	20,4	20,3	-0,1
1,0	1,0	0,0	20,4	20,3	-0,1
5,1	5,3	+0,2	20,4	20,5	+0,1
5,1	5,1	0,0	30,6	30,6	0,0
5,1	5,1	0,0	30,6	30,5	-0,1
10,2	10,2	0,0	30,6	30,6	0,0
10,2	10,1	-0,1			

Зависимость полноты осаждения олова от количества 2%-ного этанольного раствора реагента представлена графически на рис. 9.

Из объема ~100 мл можно осадить от 1 до 30 мг SnO_2 (табл. 30), осаждение из указанного объема более 30 мг SnO_2 нецелесообразно по двум причинам: во-первых, в раствор вместе с реагентом приходится вводить значительное количество этанола, что влияет на растворимость осадка; во-вторых, получаются большие осадки и отмыть их от хлорид-ионов трудно, следовательно, поскольку хлориды олова при прокаливании летучи, результаты определения будут занижены.

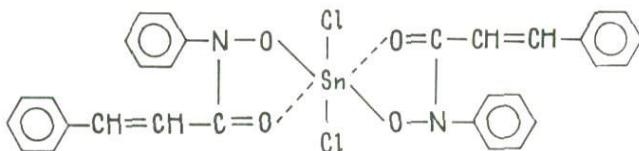
Осаждению олова не мешают аммонийные соли (сульфат, хлорид, нитрат); в присутствии винной, лимонной и щавелевой кислот олово не осаждается.

Состав и строение комплекса

Для установления состава образующегося соединения олова с ЦФГА были получены чистые препараты осаждением олова из горячих растворов ($\text{pH} \sim 0,4$) минимальным количеством осадителя (исключая загрязнение осадка избытком осадителя, отмыть который практически невозможно), осадки отсасывали в стеклянных фильтрующих тиглях, промывали горячей 0,4 N соляной кислотой и высушивали в вакуум-эксикаторе над едким кали до постоянной массы.

При определении состава препарата найдено, %: Sn – 17,80, 17,87; C – 54,22, 54,10; H – 4,00, 4,27; N – 3,99, 3,98; Cl – 10,27, 10,35, что соответствует формуле $\text{Sn}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2$, для которой теоретическое содержание элементов, %: Sn – 17,82; C – 54,09; H – 3,63; N – 4,20; Cl – 10,64.

Строение соединения можно представить в виде:



что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Таким образом, ЦФГА образует с оловом двузамещенное внутрикомплексное соединение светло-желтого цвета, которое хорошо растворяется в этаноле, ацетоне, бензоле, хлороформе и других растворителях, температура плавления 112°C .

Отделение олова от других элементов

Представляло интерес выяснить возможность отделения олова от других элементов. Для этой цели в солянокислых растворах ($\text{pH} \sim 0,4 \div 0,5$), содержащих олово и отделяемый элемент в различных весовых соотношениях, осаждали и определяли олово при помощи ЦФГА.

Опыты показали, что отделение олова от железа(II) проходит вполне удовлетворительно; в случае присутствия железа(III) его необходимо восстановить до железа(II) прибавлением 2–3 мл свежеприготовленного

Таблица 31

Отделение олова от железа, алюминия, хрома, марганца, никеля, кобальта и цинка ($\text{pH} \sim 0,4$)

Взято, мг	SnO_2 , мг		Найдено примесей в осадке, мг
	найдено	ошибка	
SnO_2	Fe_2O_3		Fe_2O_3
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,1	50,0	5,1	0,0
10,2	10,0	10,1	-0,1
30,6	1,0	30,6	0,0
SnO_2	Al_2O_3		Al_2O_3
1,0	100,0	1,0	0,0
5,1	50,0	5,2	+0,1
10,2	10,0	10,3	+0,1
30,6	1,0	30,5	-0,1
SnO_2	Cr_2O_3		Cr_2O_3
1,0	100,0	1,1	+0,1
5,1	50,0	5,1	0,0
10,2	10,0	10,2	0,0
29,4	1,0	29,4	0,0
SnO_2	MnO		MnO
1,0	100,0	1,2	+0,2
5,1	50,0	5,1	0,0
10,2	10,0	10,2	0,0
30,6	1,0	30,5	-0,1
SnO_2	NiO		NiO
1,0	100,0	1,0	0,0
5,1	50,0	5,1	0,0
10,2	10,0	10,3	+0,1
30,6	1,0	30,6	0,0
SnO_2	CoO		CoO
1,0	100,0	0,9	-0,1
5,1	50,0	5,3	+0,2
10,2	10,0	10,1	-0,1
30,6	1,0	30,6	0,0
SnO_2	ZnO		ZnO
1,0	100,0	1,0	0,0
5,1	50,0	5,0	-0,1
10,2	10,0	10,2	0,0
30,6	1,0	30,6	0,0

1%-ного раствора аскорбиновой кислоты. Отделение олова от алюминия, хрома(III), марганца, никеля, кобальта и цинка проходит в обычных условиях осаждения вполне удовлетворительно. Для контроля чистоты отделения олова от указанных элементов (помимо его весового определения), прокаленные осадки проверяли на содержание примесей отделяемых

Таблица 32
Отделение олова от бериллия, урана, иттрия,
редкоземельных элементов, скандия ($pH \sim 0,4$)

Взято, мг	SnO_2 , мг		Найдено примеси в осадке, мг
	найдено	ошибка	
SnO_2	BeO		BeO
1,0	100,0	1,0	0,008
4,9	50,0	4,9	0,004
9,8	10,0	9,9	0,002
29,4	1,0	29,4	0,002
SnO_2	UO_3		UO_3
1,0	100,0	0,9	-0,005
4,9	50,0	5,0	<0,005
9,8	10,0	9,8	<0,005
29,4	1,0	29,4	<0,005
SnO_2	$\Sigma \text{TR}_{\text{Ce}}$		$\Sigma \text{TR}_{\text{Ce}}$
1,0	100,0	1,0	0,010
4,9	50,0	4,9	0,005
9,8	10,0	9,7	<0,005
29,4	1,0	29,5	<0,005
SnO_2	$\Sigma \text{TR}_{\text{Y}}$		$\Sigma \text{TR}_{\text{Y}}$
1,0	100,0	0,9	0,005
4,9	50,0	4,9	0,005
9,8	10,0	9,8	0,005
29,4	1,0	29,2	<0,005
SnO_2	Sc_2O_3		Sc_2O_3
1,0	100,0	1,1	+0,003
4,9	50,0	4,9	0,003
9,8	10,0	9,8	0,002
29,4	1,0	29,3	0,002

элементов (кроме ртути и мышьяка). Для этой цели диоксид олова восстанавливали при нагревании в токе водорода до металла, растворяли его в соляной кислоте и после соответствующей подготовки определяли фотометрически: железо — сульфосалициловой кислотой, алюминий — эриохромцианином-Р, хром — дифенилкарбазидом, марганец — персульфатным методом, никель — диметилглиоксимом, кобальт — нитрозо-Р-солью, цинк — дитизоном. Загрязнение осадков олова примесью отделяемых элементов не выходит за пределы сотых и тысячных долей миллиграмма (табл. 31).

Отделение олова от бериллия, урана (VI), иттрия, РЗЭ и скандия проходит вполне удовлетворительно. В осадках олова проводили фотометрическое определение примесей отделяемых элементов: бериллий, уран, РЗЭ с иттрием определяли арсеназо I, скандий — ализариновым красным. Количество их в осадках олова не выходит за пределы сотых и тысячных долей миллиграмма (табл. 32).

Таблица 33
Отделение олова от меди, свинца, висмута, кадмия ($pH \sim 0,4$)

Взято, мг		SnO_2 , мг		Найдено примеси в осадке, мг
		найдено	ошибка	
SnO_2	CuO			CuO
1,0	100,0	1,1	+0,1	0,005
4,9	50,0	5,0	+0,1	0,010
9,8	10,0	9,8	0,0	0,020
29,4	1,0	29,3	-0,1	0,005
SnO_2	PbO			PbO
1,0	25,0	1,0	0,0	0,015
4,9	15,0	4,9	0,0	0,015
9,8	10,0	9,7	-0,1	0,010
29,4	1,0	29,4	0,0	0,005
SnO_2	Bi_2O_3			Bi_2O_3
1,0	25,0	0,9	-0,1	0,050
4,9	15,0	4,9	0,0	0,025
9,8	10,0	9,8	0,0	0,010
29,4	1,0	29,2	-0,2	0,010
SnO_2	CdO			CdO
1,0	100,0	0,9	-0,1	0,005
4,9	50,0	4,9	0,0	0,010
9,8	10,0	9,8	0,0	0,005
29,4	1,0	29,5	+0,1	<0,005

Таблица 34
Отделение олова от сурьмы, ртути и мышьяка ($pH \sim 0,4$)

Взято, мг		SnO_2 , мг		Найдено примеси в осадке, мг
		найдено	ошибка	
SnO_2	Sb_2O_3			Sb_2O_3
1,0	25,0	0,9	-0,1	0,010
4,9	15,0	4,9	0,0	0,010
9,8	10,0	9,9	+0,1	0,010
29,4	1,0	29,5	+0,1	0,010
SnO_2	HgO			-
1,0	100,0	1,0	0,0	-
4,9	50,0	5,0	+0,1	-
9,8	10,0	9,9	+0,1	-
29,4	1,0	29,3	-0,1	-
SnO_2	As_2O_3			-
1,0	100,0	1,1	+0,1	-
4,9	50,0	5,0	+0,1	-
9,8	10,0	9,8	0,0	-
29,4	1,0	29,2	-0,2	-

Опыты по отделению олова от меди(II), свинца, висмута и кадмия показали, что оно проходит вполне удовлетворительно. Загрязнение осадков олова указанными элементами не выходит за пределы сотых и тысячных долей миллиграммма. В осадках олова были фотометрически определены: медь — диэтилдитиофосфатом никеля, свинец — ксиленоловым оранжевым, висмут — иодидом калия, кадмий — родамином Б (табл. 33).

Опыты показали, что сурьма(III), ртуть(II) и мышьяк(III) определению олова ЦФГА не мешают (табл. 34). Для контроля в осадках олова проводили фотометрическое определение сурьмы(III) иодидом калия. Количество его не выходит за пределы сотых долей миллиграммма.

ПРАКТИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Осаждение вольфрама, молибдена, ванадия и олова необходимо проводить из горячих растворов; образующиеся осадки имеют постоянный состав, однако отфильтровывать осадки из горячих растворов нельзя, так как комплексы ЦФГА с осаждаемыми металлами при температуре 50–60°С частично растворяются.

При осаждении металлов ЦФГА в осадке вместе с комплексом находится и частично сорбированный избыток осадителя, который промыванием не удаляется. Поэтому использовать осадок в виде весовой формы для прямого гравиметрического определения не представляется возможным; в качестве весовой формы используют оксиды металлов, полученные прокаливанием осадков.

Определение вольфрама

Количественное осаждение и определение вольфрама(VI) N-циннамоил-фенилгидроксиламином можно проводить из 3–7 N солянокислых растворов в присутствии 5 г хлорида или сульфата аммония, а также из 8–12 N сернокислых растворов. В объеме раствора ~100 мл содержание вольфрама не должно превышать 25 мг WO_3 , и на каждые ~10 мг WO_3 для осаждения следует применять по 2 мл 2%-ного этанольного раствора ЦФГА (при содержании менее 10 мг WO_3 для полного осаждения необходимы те же 2 мл реагента).

Для отделения вольфрама от других элементов осаждение его следует вести из растворов 5–6 N соляной кислоты (в присутствии аммонийных солей) или 10 N серной кислоты. Это оптимальная кислотность среды, при которой вольфрам отделяется от множества элементов, присутствие которых определению не мешает.

При оптимальных условиях осаждения (объем раствора ~100 мл, кислотность 10 N H_2SO_4 или 5–6 N HCl с прибавлением 5–10 г хлорида или сульфата аммония) вольфрам можно отделить от хрома(III), марганца, никеля, кобальта, бериллия, иттрия, редкоземельных элементов, скандия, меди(II), висмута, кадмия, ртути(II), мышьяка(III).

Для отделения вольфрама от железа последнее должно находиться в растворе в виде Fe(II). При наличии в растворе железа(III) его предварительно восстанавливают до железа(II) прибавлением свежеприготовленного насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Отделение ведут из 10 N серной или

5–6 N соляной кислоты, в последнем случае в присутствии 5–10 г сульфата аммония.

Отделение вольфрама от алюминия ведут из растворов 10 N серной кислоты в присутствии 2 г лимонной кислоты, или из растворов 5–6 N соляной кислоты в присутствии 5 г хлорида аммония и 0,5 г винной или лимонной кислоты. Отделение от цинка идет только в солянокислых растворах в присутствии 5 г хлорида аммония и 0,5 г винной или щавелевой кислоты.

Отделение вольфрама от урана проходит как в сернокислых, так и в солянокислых растворах, в последнем случае в присутствии 5 г хлорида аммония и 0,5 г винной или щавелевой кислоты. Отделение от свинца проходит из 5 N соляной кислоты в присутствии 5 г хлорида аммония. Отделение вольфрама от галлия проходит только в сернокислых растворах в присутствии 1 г щавелевой кислоты.

Выполнение определения.

С е р н о к и с л ы й р а с т в о р . Раствор, имеющий объем \sim 100 мл с кислотностью 10 N H_2SO_4 и содержащий до 25 мг вольфрама в расчете на WO_3 , нагревают до 50–60°C и проводят осаждение вольфрама прибавлением по каплям при помешивании 2%-ного этанольного раствора ЦФГА. Стакан переносят на водянную баню на 10–15 мин для коагуляции осадка, после чего дают охладиться до комнатной температуры. Осадки отфильтровывают на фильтре "синяя лента", промывают \sim 100 мл 5 N серной кислотой с прибавлением 0,5 мл реагента, затем – 30–40 мл воды. Фильтр с осадком помещают в платиновый или фарфоровый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 800°C; полученный WO_3 взвешивают.

С о л я н о к и с л ы й р а с т в о р . Раствор объемом \sim 100 мл с кислотностью 5–6 N HCl , содержащий до 25 мг вольфрама в расчете на WO_3 и 5–10 г хлорида или сульфата аммония, нагревают до 50–60°C, затем проводят осаждение вольфрама, как это указано для сернокислых растворов. Осадок промывают \sim 100 мл 5 N соляной кислоты с прибавлением 0,5 мл реагента и затем 30–40 мл воды. Определение заканчивают, как указано выше.

Определение молибдена

Количественное осаждение молибдена(VI) при помощи ЦФГА можно проводить в широких пределах кислотности от pH 4,0 до 5 N HCl или от pH 1,0 до 12 N H_2SO_4 . В объеме раствора \sim 100 мл содержание молибдена не должно превышать 25 мг MoO_3 и на каждые \sim 10 мг MoO_3 для осаждения следует применять по 2 мл 2%-ного этанольного раствора ЦФГА (при содержании менее 10 мг MoO_3 для полного осаждения необходимы те же 2 мл реагента).

Для отделения молибдена от других элементов осаждение его следует вести из растворов 3N соляной или серной кислоты; при такой кислотности среди многих элементы не мешают определению молибдена. Отделение молибдена от хрома(III), марганца, никеля, кобальта, цинка, бериллия, урана(VI), иттрия, РЗЭ, меди(II), висмута, кадмия, ртути(II), мышьяка(III) идет при обычном ходе осаждения как в среде соляной, так и сер-

ной кислоты. Отделение от свинца возможно из растворов соляной кислоты.

Для отделения молибдена от железа последнее должно быть в форме железа(II); железо(III) восстанавливают прибавлением по каплям при помешивании свежеприготовленного насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Отделение молибдена от алюминия, скандия, индия и галлия ведут из растворов, содержащих 3 г щавелевой кислоты, причем отделение от галлия можно проводить как в соляно-, так и сернокислых растворах; отделение от алюминия и скандия — из сернокислых, от индия — из солянокислых растворов.

Выполнение определения.

Раствор, объемом ~ 100 мл с кислотностью 3 N HCl или H_2SO_4 , содержащий не более 25 мг молибдена в расчете на MoO_3 , нагревают до 50–60°C и проводят осаждение молибдена, прибавляя по каплям при помешивании 2%-ный этанольный раствор ЦФГА. Для коагуляции осадка стакан переносят на водянную баню на 10–15 мин. После охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывают на фильтре "синяя лента". Осадок промывают ~ 100 мл 3 N соляной или серной кислоты с прибавлением 0,5 мл реагента, затем ~ 100 мл воды. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, подсушивают, озолят и осторожно прокаливают в муфеле при 400–450°C до получения MoO_3 , который взвешивают.

Определение ванадия

Количественное осаждение ванадия из кислых растворов происходит в относительно узком интервале pH — от 2,0 до 0,7. В объеме раствора ~ 100 мл содержание ванадия не должно превышать 50 мг V_2O_5 и на каждые ~ 10 мг V_2O_5 для осаждения следует применять по 3,5 мл 2%-ного этанольного раствора ЦФГА (при содержании менее 10 мг V_2O_5 для полного осаждения необходимы те же 3,5 мл реагента).

Для отделения ванадия от других элементов осаждение его следует вести из растворов с pH 1. При осаждении ванадия в указанных ниже условиях его можно отделить от марганца, никеля, кобальта, цинка, хрома(III), иттрия, РЗЭ, бериллия, урана, кадмия, ртути(II) как из соляно-, так и из сернокислых растворов и от свинца — из солянокислых растворов.

Выполнение определения.

Раствор, имеющий объем ~ 100 мл, содержащий не более 50 мг ванадия в расчете на V_2O_5 , подкисляют соляной или серной кислотой до pH ~ 1 , нагревают до 50–60°C и проводят осаждение ванадия, прибавляя по каплям при постоянном помешивании 2%-ный этанольный раствор ЦФГА. Затем стакан переносят на водянную баню, временами помешивая до полной коагуляции осадка (10–15 мин), стакан снимают с бани и после охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывают на фильтре "синяя лента", промывают ~ 100 мл 0,1 N соляной или серной кислоты и ~ 100 мл воды. Фильтр с осадком переносят во взвешенный фарфоровый или платиновый тигель, высушивают, озолят и прокаливают при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$ до получения V_2O_5 , которую взвешивают.

Определение олова

Осаждение олова(II) и олова(IV) следует вести из солянокислых растворов в интервале pH от 1,0 до 0,3. В объеме раствора \sim 100 мл содержание олова не должно превышать 30 мг SnO₂ и на каждые \sim 10 мг SnO₂ для осаждения следует применять по 6 мл 2%-ного этанольного раствора ЦФГА (при содержании менее 10 мг SnO₂ для полного осаждения необходимы те же 6 мл реагента).

При осаждении олова в указанных ниже условиях его можно отделить от алюминия, хрома(III), марганца, никеля, кобальта, цинка, бериллия, урана(VI), иттрия, РЗЭ, скандия, меди(II), висмута, свинца, кадмия, сурьмы(III), ртути(II), мышьяка(III).

Для отделения олова от железа последнее должно быть в форме железа(II); железо(III) восстанавливают прибавлением 2–3 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты.

Выполнение определения.

Раствор, содержащий от 1 до 30 мг SnO₂, разбавляют водой до \sim 100 мл, устанавливают pH \sim 0,4–0,5, нагревают до \sim 60–70°C и по каплям при постоянном перемешивании приливают реагент; для коагуляции образующегося осадка стакан переносят на водянную баню на 10–15 мин. Затем стакан снимают с бани и после охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывают на фильтре "синяя лента", промывают \sim 100–150 мл \sim 0,4 N соляной кислоты и водой до удаления хлорид-ионов. Фильтр с осадком переносят во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, обугливают, смачивают несколькими каплями серной кислоты (1:1), озолят и прокаливают при \sim 900°C до постоянной массы SnO₂.

ПРИМЕНЕНИЕ Н-ЦИННАМОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА, ВАНАДИЯ И ОЛОВА В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Определение вольфрама

Шеелитовая руда (стандартный образец № 171а). Образец по данным паспорта содержит 2,00% WO₃. Навески \sim 1 г обрабатывали HF и H₂SO₄. После удаления всей кремневой кислоты остаток сплавляли с Na₂CO₃ с прибавлением (малого количества) KClO₃, выщелачивали водой, отфильтровывали и в фильтрате после подкисления проводили осаждение вольфрама ЦФГА. При этом найдено WO₃, %: 2,00; 2,06; 2,00; 2,01 (среднее 2,02).

Ферровольфрам. Навески \sim 0,1 г разлагали сплавлением с Na₂O₂, выщелачивали водой, осадок отфильтровывали. В фильтрате из аликвотной части после подкисления осаждали вольфрам ЦФГА и параллельно β -нафтохинолином. Найдено W, %:

Осаждение ЦФГА	67,50	67,18	67,48	67,16	67,54	67,22
	(среднее 67,33)					

Осаждение β -нафтохинолином	—	—	67,50	67,16	67,54	—
	(среднее 67,40)					

Вольфрамит. Навески ~0,1 г обрабатывали HF и H₂SO₄. После удаления всей кремневой кислоты остаток сплавляли с KNaCO₃ с прибавлением (малого количества) KClO₃, выщелачивали водой, отфильтровывали и в фильтрате из аликвотной части после подкисления проводили осаждение вольфрама ЦФГА и параллельно β-нафтохинолином. Найдено WO₃, %:

Осаждение ЦФГА	72,86	72,86	72,75	72,98	72,77	73,00
(среднее 72,87)						
Осаждение нафтохинолином	-	72,64	-	72,75	73,00	-
(среднее 72,80)						

Определение молибдена

Молибденовый концентрат (сульфидный минерал, стандартный образец № 180). Образец по данным паспорта содержит 46,8% Mo. Навески ~0,1 г разлагали сплавлением с Na₂O₂, выщелачивали водой, осадок отфильтровывали. В фильтрате из аликвотной части после подкисления осаждали молибден ЦФГА. Найдено Mo, %: 46,86; 46,86; 46,60 (среднее 46,78).

Молибденовый концентрат. Навески ~0,2 г сплавляли с Na₂O₂, выщелачивали водой, отфильтровывали. В фильтрате из аликвотной части после подкисления осаждали молибден ЦФГА и параллельно выделяли в виде PbMoO₄. При этом найдено Mo, %:

Осаждение ЦФГА	24,20	24,07	24,20	23,95	24,08
(среднее 24,10)					
Осаждение Pb(NO ₃) ₂	-	-	24,20	24,08	-
(среднее 24,14)					

Сплав № 4. Никель-рений-молибден-алюминиевый сплав, основа – алюминий, содержащий Ni – 10,06%, Re – 14,06%, Mo – 2,84%. Навески ~0,5 г растворяли в смеси HCl и HNO₃ после упаривания до влажных солей и растворения в 3N соляной кислоте проводили осаждение и определение молибдена ЦФГА. Найдено Mo, %: 2,88; 2,86; 2,85 (среднее 2,86).

Сплав № 7. Никель-рений-хром-молибденовый сплав, основа – никель, содержащий 10,25% Re, 10,20% Cr. Навески ~0,5 г растворяли в смеси HCl и HNO₃; после упаривания до влажных солей остаток растворяли в соляной кислоте, доводили до определенного объема; в аликвотной части устанавливали соответствующие условия и проводили определение молибдена ЦФГА и параллельно 8-оксихинолином. Найдено Mo, %:

Осаждение ЦФГА	14,34	14,34	14,12
(среднее 14,27)			
Осаждение 8-оксихинолином	14,38	14,38	14,35
(среднее 14,37)			

Определение ванадия

Феррованадий. Навески ~0,2 г сплавляли с Na₂O₂, выщелачивали водой, осадок отфильтровывали. Фильтрат разбавляли до определенного объема, брали аликвотные части и после установления соответствующих условий

Таблица 35
Результаты определения вольфрама и молибдена в стандартных образцах ($P = 0,95$)

Образец	Содержание по паспорту	Навеска, г	Доля рабочей навески	n	$S, \%$	S_f	$\bar{C} \pm \delta, \%$	Относительная погрешность, %
Шеелитовая руда, № 171а	2,00% WO_3	1	1	4	0,03	0,0143	$2,02 \pm 0,05$	1,00
Сульфидный минерал, № 180	46,8% Mo	0,1	0,25	3	0,15	0,0032	$46,78 \pm 0,37$	0,04
Ni-Re-Mo-Al-сплав, № 4	2,84% Mo	0,5	1	3	0,02	0,0056	$2,86 \pm 0,04$	0,70

Таблица 36
Результаты определений вольфрама, молибдена и ванадия в природных и технических материалах ($P = 0,95$)

Объект анализа	Определяемый компонент	Навеска, г	Доля навески	Найдено								Относительная погрешность, %	
				осаждением ЦФГА				контрольным методом					
				n	$S, \%$	S_f	$\bar{C} \pm \delta, \%$	n	$S, \%$	S_f	$\bar{C} \pm \delta, \%$		
Ферровольфрам	W	0,1	0,25	6	0,18	0,0027	$67,33 \pm 0,19$	3	0,21	0,0031	$67,40 \pm 0,52$	0,10	
Вольфрамит	WO_3	0,1	0,1	6	0,14	0,0019	$72,87 \pm 0,15$	3	0,18	0,0024	$72,80 \pm 0,45$	0,10	
Молибденовый концентрат	Mo	0,2	0,25	5	0,10	0,0042	$24,10 \pm 0,12$	2	0,08	0,0034	$24,14 \pm 0,70$	0,17	
Сплав № 7	Mo	0,5	0,125	3	0,13	0,0091	$14,27 \pm 0,32$	3	0,02	0,0012	$14,37 \pm 0,04$	0,70	
Феррованадий	V	0,2	0,25	8	0,24	0,0060	$39,76 \pm 0,19$	6	0,12	0,0030	$39,89 \pm 0,13$	0,33	
Тюямунит	V_2O_5	0,7	1	4	0,03	0,0093	$3,23 \pm 0,05$	2	0,02	0,0062	$3,25 \pm 0,18$	0,62	

определяли ванадий ЦФГА и 8-оксихинолином. Найдено V, %:

Осаждение ЦФГА	39,88	39,66	39,88	39,92	39,48	39,83	40,12	39,31
(среднее 39,76)								
Осаждение 8-оксихи- нолином	—	39,97	40,03	39,92	39,87	39,87	39,68	
(среднее 39,89)								

Тюямунит. Навески ~0,7 г разлагали спеканием с KNaCO₃ с прибавлением (малого количества) KClO₃, выщелачивали водой, осадок отфильтровывали, в фильтрате создавали соответствующие условия и проводили осаждение ванадия ЦФГА и 8-оксихинолином. Найдено V₂O₅, %:

Осаждение ЦФГА	3,24	3,27	3,19	3,22
(среднее 3,23)				
Осаждение 8-окси- хинолином	—	3,28	3,23	—
(среднее 3,25)				

Метрологические характеристики, рассчитанные на основании результатов определения вольфрама, молибдена и ванадия в природных и технических материалах, приведены в табл. 35 и 36. Как видно, разработанные методы определения вольфрама, молибдена и ванадия N-циниамоилфенилгидроксиламином характеризуются достаточной точностью и воспроизводимостью.

Определение олова в бронзах (стандартных образцах медных сплавов)

Образцы сплавов содержат 4–10% олова, а также цинк, никель, железо, алюминий, свинец, сурьму, висмут, фосфор и др., основа — медь.

Навеску сплава 0,1–0,4 г в стакане под часовым стеклом растворяли при слабом нагревании в ~10 мл соляной кислоты (1:1) с несколькими каплями концентрированной азотной кислоты. После растворения смывали часовое стекло, разбавляли водой до ~80 мл (в случае присутствия железа прибавляли 2–3 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты), устанавливали pH ~0,4–0,5 и проводили осаждение и определение олова ЦФГА.

Таблица 37

Результаты определения олова в стандартных образцах
медных сплавов (*n* = 4, *P* = 0,95)

Образец	Содержание олова по паспорту, %	<i>S</i> , %	<i>S_f</i>	<i>C</i> ± <i>δ</i> , %	Относительная погрешность, %
БрОФ 8,0–0,3					
М 147х	8,11	0,19	0,0243	8,02 ± 0,20	0,11
БрОЦ 4–3	—	—	—	—	—
М 246х	4,37	0,10	0,0235	4,38 ± 0,16	0,23
БрОЦ 8–4	—	—	—	—	—
М 253х	10,13	0,07	0,0073	10,05 ± 0,12	0,79
БрОНФ 9,0–0,5–0,3	—	—	—	—	—
М 866х	8,16	0,16	0,0194	8,18 ± 0,15	0,25

Математически обработанные результаты определения олова в силиках при помощи ЦФГА представлены в табл. 37. Точность и воспроизводимость метода отвечают всем требованиям, предъявляемым к гравиметрическим методам.

ХИМИЗМ РЕАКЦИЙ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА, ВАНАДИЯ И ОЛОВА С ЦФГА

Осаждение вольфрама, молибдена и ванадия N-циннамоилфенилгидроксиламином производится как из солянокислых, так и из сернокислых растворов, а олова — из солянокислых растворов.

Как известно, состояние ионов вольфрама(VI), молибдена(VI), ванадия(V), олова(II) и олова(IV) в растворах изменяется в зависимости от кислотности раствора, концентрации ионов, температуры и времени стояния раствора. Как было уже отмечено ранее, указанные ионы в растворах склонны образовывать различные ионные формы, в том числе полимерные ионы, реакционная способность которых неодинакова. При каждой заданной кислотности раствора существует равновесная система с преобладающим количеством ионов определенного типа. Поэтому регулирование кислотности реакционной среды имеет большое значение при комплексообразовании с участием этих ионов.

Вольфрам(VI) в щелочных растворах существует в виде анионов WO_4^{2-} . При подкислении раствора в нем образуются сложные комплексные ионы — акванаполивольфраматы: при pH 4,0–6,6 устойчивы паравольфраматы — $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$, которые при понижении pH до 3,5–4,5 переходят в метавольфраматы — $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}]^{3-}$, $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. Дальнейшее повышение кислотности раствора (pH < 1,0) способствует смещению равновесия в сторону образования соединений, содержащих WO_2^{2+} . В условиях высокой кислотности раствора вольфрам в основном находится в виде указанной катионной формы и при определенной концентрации серной (8 N и выше) и соляной (3–7 N в присутствии аммонийных солей) кислот ЦФГА связывает весь вольфрам, образуя комплексное соединение $\text{WO}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$. Следует отметить, что из 5–6 N солянокислых растворов осаждение вольфрама максимальное, но не количественное; неполное осаждение вольфрама, видимо, в этом случае обусловлено образованием полимерных форм вольфрамовой кислоты — метавольфраматов [126–128], которые не полностью реагируют с осадителем. Низкую реакционную способность метавольфраматов отмечают также Платунов и Дейч [133], которые указывают, что метавольфрамовая кислота наиболее трудно осаждается реагентами. Введение в раствор вольфрамата (до подкисления его соляной кислотой) 5–10 г хлорида или сульфата аммония смешает равновесие в сторону образования хлоридных или сульфатных комплексов вольфрама [134–135], которые при кислотности раствора 3–7 N HCl способствуют количественному выделению вольфрама ЦФГА.

Аналогично вольфраму(VI) молибден(VI) в растворах образует различные полимерные ионы [127, 129, 130]. При pH > 7 в водной фазе преобладают ионы MoO_4^{2-} . Повышение кислотности раствора вызывает образование полимерных соединений — ионов парамолибдата $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ и метамолибдата $[\text{H}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. При дальнейшем увеличе-

нии кислотности раствора ($\text{pH} \sim 0.9$) равновесие смещается в сторону образования катионных форм – молибденила. В условиях высокой кислотности раствора указанные ионы входят в реакцию с ЦФГА с образованием комплексного соединения $\text{MoO}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$. В слабокислых растворах ЦФГА взаимодействует с молибденом также в форме катионов MoO_2^{2+} , которые в небольших количествах находятся в равновесии наряду с анионами парамолибдата $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$; по мере осаждения $\text{MoO}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$ происходит смещение равновесия, анионы парамолибдата переходят в ионы MoO_2^{2+} , аналогично взаимодействию молибдена(VI) с 8-оксихинолином [136]. Из растворов соляной кислоты 9 N и выше осаждение молибдена ЦФГА не происходит, что, видимо, обусловлено образованием в растворе нереакционноспособных форм молибдена [127, 129, 130], достаточно устойчивых в данных условиях и мешающих реакции молибдена с ЦФГА.

Состояние ванадия в растворах в зависимости от кислотности среды и концентрации ванадия в растворе изучено Шиллером и Тило [132], результаты, полученные ими, приведены на рис. 6.

В щелочных растворах ванадатов существуют анионы VO_4^{3-} , HVO_4^{2-} , пирамиданадат-ионы $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$. При уменьшении pH до 7,2 образуются метаванадаты. При pH ниже 7,2 в концентрированных растворах образуются декаванадат-ионы $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$, а в разбавленных растворах – ионы VO_3^- . В сильнокислых растворах содержание ионов VO_2^+ быстро увеличивается до установления равновесия между декаванадат-ионами и ионами ванадила, которое определяется концентрацией ванадия и кислотностью раствора. Ионы ванадила в растворах соляной и серной кислот образуют комплексные ионы с анионами Cl^- и SO_4^{2-} .

Если сравнить кривую осаждения ванадия ЦФГА из растворов при различной кислотности, полученную нами (см. рис. 5), с кривой, изображенной на рис. 6, то видно, что наиболее низкая степень осаждения ванадия в пределах pH 3,8–4,2 соответствует области, в которой основное количество ванадия находится в полимерной форме в виде декаванадата $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$, имеющего при pH 4,1 максимальную устойчивость. Ванадий в этой форме практически не взаимодействует с ЦФГА. Некоторое различие в количестве осаждающегося ванадия в пределах pH 2,5–4,5 из сильнокислых и сернокислых растворов обусловлено тем, что сульфат-ион по отношению к иону VO_2^+ является более сильным комплексообразователем, чем хлорид-ион [137–139] и сульфатные комплексы ванадия задерживают образование полимерных форм – декаванадатов, количество которых ограничивается устанавливающимся равновесием.

Для соединений олова как двух-, так и особенно четырехвалентного состояний, характерна большая склонность к гидролизу. Гидролитическое осаждение начинается с pH ~ 1 и выше, при этом образуются не только гидроксиды, но и основные соли различного состава. Нами изучено взаимодействие олова(II) (в виде стандартного раствора) с N-циннамоилфенилгидроксиламином в пределах кислотности от pH 1 до 12 N HCl. В таких растворах олово(II) может существовать как в виде простых ионов, так и в виде комплексных $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ и $[\text{SnCl}_3]^-$. Тенденция к образованию комплексных соединений у двухвалентного олова не особенно сильна, вместе с тем олово(II), являясь сильным восстановителем, очень легко окисляется до олова(IV) даже при действии кислорода воздуха. У оло-

ва (IV) способность к комплексообразованию выражена в большей степени, чем у олова (II).

ЦФГА взаимодействует в депротонизированной форме с оловом (II) или оловом (IV), образуя положительно заряженные хелатные ионы; в среде соляной кислоты указанные ионы образуют с анионами Cl^- соединение состава $\text{Sn}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2$. Для олова комплексных соединений аналогичного типа (SnL_2Cl_2) известно довольно много. Таким образом, взаимодействие олова, как двух-, так и четырехвалентного, с ЦФГА сводится к образованию внутрикомплексной соли $\text{Sn}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2$, в которой олово четырехвалентно.

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ

Нами были получены чистые препараты соединений вольфрама, молибдена, ванадия и олова с ЦФГА: $\text{WO}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$, $\text{MoO}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$, $\text{V}_2\text{O}_3(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_4$ и $\text{Sn}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2$; эти формулы установлены на основании данных элементного анализа.

Соединения вольфрама, молибдена, ванадия и олова с ЦФГА были исследованы термографическим методом. Соединение вольфрама (VI) с ЦФГА устойчиво до 200°C , молибдена – до 184°C , олова – до 112°C , после чего они плавятся с разложением. Соединение ванадия (V) с ЦФГА осмоляется при $98\text{--}100^\circ\text{C}$, плавится с разложением при $117\text{--}118^\circ\text{C}$. Разложение соединений заканчивается около 400°C с переходом в оксиды металлов.

Рентгеноструктурное исследование показало, что указанные соединения рентгеноаморфны. Для подтверждения предполагаемой структуры комплексов N-циннамоилфенилгидроксиламина с металлами использо-

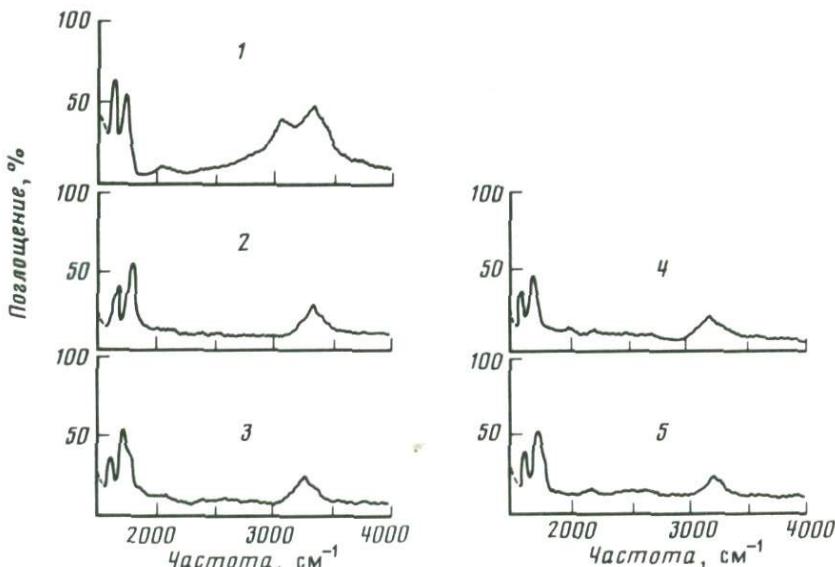


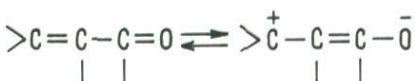
Рис. 10. ИК-спектры ЦФГА (1) и его комплексов с вольфрамом (2), молибденом (3), ванадием (4) и оловом (5)

вали данные ИК-спектроскопии. Были сняты спектры свободного лиганда, а также его комплексов с металлами. Чистые препараты $C_{15}H_{13}O_2N$, $WO_2(C_{15}H_{12}O_2N)_2$, $MoO_2(C_{15}H_{12}O_2N)_2$, $V_2O_3(C_{15}H_{12}O_2N)_4$ и $Sn(C_{15}H_{12}O_2N)_2Cl_2$ растирали с бромистым калием и прессовали в таблетки.

Из сравнения ИК-спектров свободного лиганда и комплекса можно получить данные о строении комплекса. Как известно [140, 141], различные функциональные группы органических соединений имеют поглощение, характеристическое не только по положению ($\nu_{\text{макс}}$), но и по интенсивности ($\epsilon_{\text{макс}}$).

Карбонильная группа обычно поглощает в области 1680–1820 cm^{-1} с высокой интенсивностью, тогда как валентным колебаниям C=C-связи несопряженных соединений соответствует лишь слабая полоса поглощения в области $1650 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$.

Сопряжение карбонильной группы с углерод-углеродной двойной связью приводит к резкому смещению обоих валентных колебаний в сторону меньших частот, при этом наблюдается сильное увеличение интенсивности поглощения C=C-связи. В этих случаях может быть трудно сделать правильное отнесение из-за близости поглощений $\nu(C=C)$ и $\nu(C=O)$, но важным является то, что в обычной области карбонильного поглощения нет никаких полос. Указанные изменения в спектре объясняются образованием резонансного гибрида и снижением кратности связи C=O-группы [140]:



В спектре свободного лиганда (рис. 10, кривая 1) в области валентного колебания C=O- и C=C-связей наблюдаются соответственно две интенсивные полосы 1596 и 1637 cm^{-1} , в области валентных колебания OH-группы наблюдаются две интенсивные широкие полосы 3120 и 2900 cm^{-1} . В спектрах комплексов (кривые 2, 3, 4, 5) интенсивность полосы валентных колебаний C=O- и C=C-связей хотя и снижена из-за координации с металлом, все же она качественно явно сохраняется, что показывает наличие в комплексе C=O- и C=C-связей. Интенсивные полосы, характерные для колебания группы OH исчезают; группа OH отсутствует.

Указанные выше данные позволяют сделать вывод о том, что присоединение металла к лиганду происходит за счет замещения иона водорода в оксимной группе и возникновения координационной связи металла с кислородом карбонильной группы. При этом образуются пятичленные циклы, что обусловливает высокую стабильность комплексов.

Методы определения вольфрама, молибдена, ванадия и олова ЦФГА охарактеризованы статистически. Правильность их проверена при анализе стандартных образцов (CO), сопоставлением результатов анализа природных и технических материалов с данными других методов. Вольфрам был определен в шеелитовой руде (CO № 171а), ферровольфраме и вольфрамите; молибден – в сульфидном минерале (CO № 180), молибденовом концентрате, сплаве (CO № 4), сплаве № 7; ванадий – в феррованадии и в урано-ванадиевом минерале тюяуните; олово – в бронзах (CO мед-

ных сплавов). Данные, характеризующие правильность и воспроизводимость полученных результатов, представлены в табл. 36–38.

Предлагаемые методы обеспечивают точные результаты при анализе объектов сложного химического состава, позволяют определить большие и малые количества металлов с относительной погрешностью определения $\pm 0,1 \div \pm 1,0\%$ для вольфрама; $\pm 0,04 \div \pm 0,70\%$ для молибдена; $\pm 0,33 \div \pm 0,62\%$ для ванадия; $\pm 0,11 \div \pm 0,79\%$ для олова, в зависимости от содержания их в пробе. Воспроизводимость результатов определения удовлетворительная, при определении вольфрама, молибдена, ванадия и олова относительные стандартные отклонения (S_r) составляют соответственно: 0,0019–0,0143; 0,0032–0,0091; 0,0060–0,0093; 0,0073–0,0243. Погрешности определений лежат в пределах, принятых для гравиметрических методов анализа.

СРАВНЕНИЕ ЦФГА С ДРУГИМИ РЕАГЕНТАМИ – ОСАДИТЕЛЯМИ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА, ВАНАДИЯ И ОЛОВА

Экспериментальные данные по исследованию новых аналитических свойств ЦФГА подтвердили его высокую избирательность как реагента для отделения вольфрама, молибдена, ванадия и олова от других элементов.

При помощи ЦФГА возможно отделение вольфрама, молибдена, ванадия и олова от большинства элементов третьей и четвертой аналитических групп, а также от свинца. Особый интерес представляет отделение их от хрома, что весьма важно при анализе сталей, а также – отделение ванадия от урана (VI) и олова от сурьмы (III), что не всегда удается с применением других осадителей. Достаточно чистое отделение достигается при однократном осаждении, поэтому прибегать к переосаждению осадка с целью его дополнительной очистки не требуется.

Ряд органических кислот (щавелевая, винная, лимонная), а также аммонийные соли, присутствующие в достаточно больших количествах, определению вольфрама и молибдена не мешают; это открывает дополнительные возможности отделения вольфрама и молибдена от других элементов путем связывания их указанными комплексообразователями.

В отличие от некоторых органических реагентов (купферон, 8-оксихинолин) ЦФГА как в кристаллическом, так и виде этанольного раствора устойчив и не разлагается под воздействием света, воздуха, изменения температуры, устойчив в концентрированных растворах HCl , H_2SO_4 , $< 0,5\text{ N }HNO_3$, растворы реагента могут сохраняться длительное время. Осадки вольфрама, молибдена, ванадия и олова с ЦФГА хорошо коагулируют и легко могут быть отфильтрованы.

Исследование ЦФГА в объеме выполненной нами работы [142–145] показало, что реагент не уступает и во многих случаях превосходит другие реагенты, в том числе и БФГА, применимые для определения вольфрама, молибдена, ванадия и олова.

Осаждение вольфрама (VI) и молибдена (VI) БФГА [146, 147] рекомендуется при кислотности не более 2,5–3 N HCl , а ЦФГА, как уже указывали, осаждает вольфрам и молибден при более высокой кислотности, что позволяет отделить их от значительно большего количества металлов без добав-

лений маскирующих агентов, которые обычно в дальнейшем ходе анализа мешают. Границы кислотности, при которых возможно количественное осаждение олова ЦФГА и БФГА, примерно одинаковы, однако, избирательность этих реагентов далеко не одинакова: определению олова БФГА не мешают только медь, свинец и цинк [125], тогда как ЦФГА дает возможность отделить олово от большого числа элементов. Мы лишиены возможности сравнить степень чистоты отделения вольфрама и молибдена от элементов третьей аналитической группы с применением ЦФГА и БФГА. Такие исследования мы проводили (фотометрические определения в осадках вольфрама и молибдена примесей отделяемых металлов), но аналогичных данных для БФГА мы в литературе не нашли.

Сравнение N-циннамоилфенилгидроксиламина с органическими осадителями, которые включены в рациональный ассортимент органических реагентов на вольфрам, молибден и ванадий [1–3], позволяет судить о преимуществах ЦФГА для определения указанных металлов в различных объектах с различными сочетаниями элементов. Как известно, в рациональный ассортимент органических реагентов для гравиметрического определения вольфрама входят: β -нафтохинолин, 8-оксихинолин и пирамидон [1]; для молибдена – 8-оксихинолин и α -бензоиноксим [2]; для ванадия – диантамилфенилметан и купферон [3]. Хотя указанные реагенты выбраны из довольно большого числа органических реагентов как самые специфические, определение с их помощью вольфрама, молибдена и ванадия часто затруднено; например, при определении вольфрама β -нафтохинолином в случае большого содержания в образце железа и хрома осадок необходимо пересадить; 8-оксихинолин не отличается высокой избирательностью для определения вольфрама – мешают алюминий, марганец, железо, никель, медь и другие элементы. Также не отличаются специфичностью органические осадители ванадия, так как подавляющее большинство их является групповым реагентом, и поэтому отделение ванадия путем его осаждения возможно только в относительно простых случаях. Так, большинство элементов, сопутствующих ванадию в различных объектах, мешает определению ванадия купфероном, при осаждении ванадия диантамилфенилметаном хром (VI) должен отсутствовать.

Несмотря на высокую реакционную способность олова, органических реагентов для его осаждения и гравиметрического определения предложено сравнительно мало: купферон, 8-оксихинолин, БФГА, *n*-окси-*m*-нитрофениларсоновая кислота и некоторые другие. В связи с тем, что все они обладают недостаточной селективностью, ни один из них не рекомендован для эффективного применения при гравиметрическом определении олова. N-Бензоилфенилгидроксиламин и *n*-окси-*m*-нитрофениларсоновая кислота хотя и имеют бесспорные преимущества перед другими реагентами, все же не рекомендованы для включения в рациональный ассортимент органических реагентов на олово [4]. Отсутствие надлежащих методов анализа часто вызывает затруднение при анализе олова в различных объектах. Так, например, в бронзах, содержащих 0,5–12% олова, для его определения по Государственному стандарту рекомендован гравиметрический метод [148], который основан на выделении метаоловянной кислоты из азотнокислого раствора. При выделении метаоловянной кислоты вместе с оловом соосаждается ряд присутствующих элементов, осадки загрязнены

примесями, и прямое определение олова взвешиванием прокаленного осадка невозможно; приходится из осадка удалять олово двукратной отгонкой, обработкой осадка иодидом аммония с последующим прокаливанием. Указанное обстоятельство удлиняет и усложняет ход анализа и отрицательно оказывается на точности и воспроизводимости результатов. Предлагаемый нами метод с применением ЦФГА менее трудоемкий, он дает возможность непосредственно определять олово без его предварительного отделения от основы — отделение от присутствующих элементов и определение олова происходят при однократном осаждении. Метод в настоящее время применяется для определения олова при аттестационных анализах сплавов цветных металлов.

Разработанные методы определения вольфрама, молибдена, ванадия и олова с помощью ЦФГА опробованы и применены на практике в ряде аналитических лабораторий. Дальнейшее изучение ЦФГА как аналитического реагента позволит значительно расширить возможность применения его в химическом анализе.

ВЫВОДЫ

Впервые систематически изучены аналитические свойства N-циннамоил-фенилгидроксиламина как реагента для осаждения вольфрама, молибдена, ванадия и олова.

Разработаны новые методы гравиметрического определения вольфрама, молибдена, ванадия и олова с выделением их в виде N-циннамоилфенилгидроксиламинатов из растворов соответствующей кислотности.

ЦФГА образует с вольфрамом, молибденом, ванадием и оловом индивидуальные соединения. Элементным анализом и по данным ИК-спектроскопии установлены состав и строение указанных соединений, которые представляют собой внутрекомплексные соли состава $\text{WO}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$, $\text{MoO}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$, $\text{V}_2\text{O}_3(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_4$ и $\text{Sn}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2$.

Осаждение N-циннамоилфенилгидроксиламином позволяет отделить: вольфрам от железа (II), алюминия, хрома (III), марганца, никеля, кобальта, цинка, бериллия, урана (VI), иттрия, редкоземельных элементов, скандия, галлия, меди (II), висмута, свинца, кадмия, ртути (II), мышьяка (III); молибден от железа (II), алюминия, хрома (III), марганца, никеля, кобальта, цинка, бериллия, урана (VI), иттрия, редкоземельных элементов, скандия, индия, галлия, меди (II), висмута, свинца, кадмия, ртути (II), мышьяка (III); ванадий от хрома (III), марганца, никеля, кобальта, цинка, иттрия, редкоземельных элементов, бериллия, урана (VI), кадмия, свинца, ртути (II); олово от железа (II), алюминия, хрома (III), марганца, никеля, кобальта, цинка, бериллия, урана (VI), иттрия, РЗЭ, скандия, меди (II), висмута, свинца, кадмия, сурьмы (III), ртути (II), мышьяка (III).

Изучена сорбция отделяемых элементов осадками вольфрама, молибдена, ванадия и олова и установлено, что разделение проходит вполне удовлетворительно при однократном осаждении. Величина сорбции, как правило, не выходит за пределы сотых и тысячных долей миллиграмма.

Новые методы определения вольфрама, молибдена, ванадия и олова охарактеризованы статистически. Правильность их проверена при анализе стандартных образцов, сопоставлением результатов анализа природных

и технических материалов с данными других методов. Погрешности определений лежат в пределах, принятых для гравиметрических методов.

Разработанные методы определения обладают рядом преимуществ по сравнению с существующими методами. Они опробованы при анализе природных и технических материалов (морские шлаки, руды, минералы, сплавы) и приняты в практике ряда аналитических лабораторий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пятницкий И.В., Сухан В.В., Горлач В.Ф. Органические реактивы для определения неорганических ионов. Ассортимент реактивов на вольфрам. М.: НИИТЭХИМ, 1969. 60 с.
2. Титов В.И., Кофман М.Д. Ассортимент органических реактивов для определения неорганических ионов. Ассортимент органических реактивов на молибден. М.: НИИТЭХИМ, 1975. 51 с.
3. Мустафин И.С., Нехаенко Т.М., Фрумина Н.С. Органические реактивы на неорганические ионы. Ассортимент реактивов на ванадий. М.: НИИТЭХИМ, 1969. 85 с.
4. Титов В.И., Шевко В.А. Реактивы и особо чистые вещества. Ассортимент органических реактивов на олово. М.: НИИТЭХИМ, 1975. 94 с.
5. Shendrikar A.D. // Talanta. 1969. Vol. 16, N 1. P. 51–63.
6. Кудумбегашвили В.А. // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1977. С. 55–128.
7. Agrawal Y.K., Roshania R.D. // Bull. Soc. chim. belg. 1980. Vol. 89, N 3. P. 159–174.
8. Агравал И.К. // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 10. С. 1773–1803.
9. Das M.K., Majumdar M., Shome S.C. // Anal. chim. acta. 1972. Vol. 60, N 2. P. 439–441.
10. Bag S.P., Lahiri S. // Curr. Sci. (India). 1974. Vol. 43, N 10. P. 307–308.
11. Bag S.P., Lahiri S. // J. Ind. Chem. Soc. 1975. Vol. 52, N 7. P. 593–595.
12. Agrawal Y.K. // Talanta. 1973. Vol. 20, N 11. P. 1213–1215.
13. Shirguppi M.K., Haldar B.C. // J. Ind. Chem. Soc. 1976. Vol. 53, N 8. P. 848–849.
14. Lahiri S. // Curr. Sci. (India). 1974. Vol. 43, N 5. P. 148–149.
15. Das M.K., Chakraborti D. // Ind. J. Chem. 1974. Vol. 12, N 7. P. 773–774.
16. Lahiri S. // Ibid. 1974. Vol. 12, N 11. P. 1206–1207.
17. Lahiri S. // J. Ind. Chem. Soc. 1974. Vol. 51, N 10. P. 903–904.
18. Bag S.P., Lahiri S. // Ind. J. Chem. 1975. Vol. 13, N 4. P. 415–417.
19. Ghosk N.N., Siddranta G. // Ind. J. Appl. Chem. 1971. Vol. 34, N 6. P. 288–290.
20. Agrawal Y.K., Kapoor H.L. // Talanta. 1976. Vol. 23, N 3. P. 235–237.
21. Agrawal Y.K., Kapoor H.L. // Analusis. 1977. Vol. 5, N 2. P. 62–69.
22. Agrawal Y.K., Kapoor H.L. // J. Ind. Chem. Soc. 1976. Vol. 53, N 2. P. 174–177.
23. Kapoor H.L., Agrawal Y.K. // Ind. J. Chem. 1975. Vol. 13, N 9. P. 975–976.
24. Verma P.C., Maru P.C., Khadikar P.V. // J. Ind. Chem. Soc. 1976. Vol. 53, N 2. P. 204–205.
25. Verma P.C., Khadikar P.V., Agrawal Y.K. // Ind. J. Chem. A. 1976. Vol. 14, N 8. P. 637–638.
26. Kapoor H.L., Agrawal Y.K., Verma P.C. // Talanta. 1975. Vol. 22, N 2. P. 193–196.
27. Хикиму Сэцитиро // Karaky = Chemistry (Jap.). 1977. Vol. 32, N 10. С. 833–835.
28. Agrawal Y.K., Kapoor H.L. // Analusis. 1975. Vol. 3, N 8. P. 424–426.
29. Verma P.C., Agrawal Y.K., Khadikar P.V. // J. Ind. Chem. Soc. 1975. Vol. 52, N 2. P. 176–177.
30. Agrawal Y.K., Sharma T.P. // Ibid. 1977. Vol. 54, N 8. P. 771–773.
31. Agrawal Y.K. // Ind. J. Chem. A. 1976. Vol. 14, N 12. P. 1024.
32. Khadikar P.V., Maru P.C., Verma P.C. // Curr. Sci. (India). 1975. Vol. 44, N 20. P. 736.
33. Khadikar P.V., Verma P.C., Maru P.C. // Sci. and Cult. 1976. Vol. 42, N 4. P. 219–221.
34. Gupta V.K., Tandor S.G. // J. Ind. Chem. Soc. 1975. Vol. 52, N 3. P. 267–268.
35. Chandravanshi B.S., Gupta V.K. // Mikrochim. acta. 1978. Vol. 2, N 5/6. P. 511–517.
36. Agrawal Y.K., Rao V., Shashimokan A.L. // Talanta. 1974. Vol. 21, N 6. P. 626–629.

37. Mukerji S.K., Sogani N.C. // Ind. J. Chem. A. 1977. Vol. 15, N 4. P. 366–367.
38. Majumdar A.K., Bhattacharyya B.C., Roy B.C. // Anal. chim. acta. 1971. Vol. 57, N 2, P. 425–428.
39. Paul K.R., Gupta V.K. // Croat. chem. acta. 1980. Vol. 53, N 3. P. 465–469.
40. Chwastowska J., Kosciarska E., Macioco G. // Chem. anal. (PRL). 1977. Vol. 22, N 5. P. 927–934.
41. Chwastowska J., Lissowska K., Sherlinska E. // Ibid. 1974. Vol. 19, N 3. P. 671–677.
42. Пилипенко А.Т., Шнак Э.А., Зульфигаров О.С. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30, № 5. С. 1009–1011.
43. Shukla J.P., Agrawal Y.K., Bhatt K. // Separ. Sci. 1973. Vol. 8, N 3. P. 387–393.
44. Ohta Naonichi, Kume Yoshiko, Terai Minoru, Araki Tadashi // Bunseki kagaku. 1975. Vol. 24, N 3. P. 206–208.
45. Гордеева М.Н., Рындина А.М., Белякина Л.Н. // Инструментальные и химические методы анализа. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. С. 30–34.
46. Гордеева М.Н., Рындина А.М. // Вестн. ЛГУ. 1972. № 16. С. 147–148.
47. Agrawal Y.K. // Anal. Lett. 1975. Vol. 8, N 4. P. 257–267.
48. Agrawal Y.K. // Ztschr. anal. Chem. 1977. Bd. 285, N 3/4. S. 258.
49. Agrawal Y.K., Kapoor H.L. // Ann. chim. (Ital.). 1976. Vol. 66, N 3/4. P. 117–126.
50. Agrawal Y.K. // Chem. anal. (PRL). 1977. Vol. 22, N 2. P. 215–220.
51. Agrawal Y.K. // Ann. Soc. sci. Bruxelles. Sér. 1. 1977. Vol. 91, N 4. P. 255–263.
52. Gupta V.K., Tandon S.G. // Anal. chim. acta. 1973. Vol. 66, N 1. P. 39–48.
53. Agrawal Y.K., Tandon S.G. // Croat. chem. acta. 1981. Vol. 54, N 1. P. 115–120.
54. Cholse S.B., Kharat R.B. // J. Ind. Chem. Soc. 1978. Vol. 55, N 9. P. 894–896.
55. Agrawal Y.K., Gandhe S.P. // Metals and Miner. Rev. 1979. Vol. 18, N 4. P. 11–12.
56. Bag S.P., Khastagir A.K. // Curr. sci. (India). 1976. Vol. 45, N 23. P. 823–824.
57. Bag S.P., Khastagir A.K. // Mikrochem. J. 1977. Vol. 22, N 4. P. 434–441.
58. Mathur S.P., Bhandari M.R. // Ind. J. Technol. 1976. Vol. 14, N 7. P. 359–360.
59. Mathur S.P., Bhandari M.R. // Chem. and Ind. 1975. N 17. P. 745–746.
60. Mathur S.P., Thakur R.S., Bhandari C.S., Sogani N.C. // Talanta. 1978. Vol. 25, N 10. P. 592.
61. Majumdar A.K., Chakraborti D. // Ztschr. anal. Chem. 1971. Bd. 257, N 1. S. 33–36.
62. Chakraborti D. // Anal. chim. acta. 1974. Vol. 70, N 1. P. 207–212.
63. Agrawal Y.K. et al. // Ztschr. anal. Chem. 1976. Bd. 280, N 1. S. 30.
64. Agrawal Y.K. // Vishwakarma. 1975. Vol. 16, N 8. P. 21–23.
65. Agrawal Y.K. // Chem. Era. 1975. Vol. 11, N 10. P. 21–23.
66. Agrawal Y.K. // J. Ind. Chem. Soc. 1977. Vol. 54, N 5. P. 451–453.
67. Agrawal Y.K. et al. // Ztschr. anal. Chem. 1975. Bd. 276, N 4. S. 300.
68. Pal C.K., Chakraburty A.K. // J. Ind. Chem. Soc. 1975a. Vol. 52, N 2. P. 138–140.
69. Pal C.K., Chakraburty A.K. // Ibid. 1975b. Vol. 52, N 9. P. 869–871.
70. Артеменко А.И. и др. // Тр. Белгород. технол. ин-та строит. материалов. 1976. № 22. С. 84–86.
71. Agrawal Y.K. et al. // J. Ind. Chem. Soc. 1976. Vol. 53, N 6. P. 617–619.
72. Agrawal Y.K. // Ann. Soc. sci. Bruxelles. Sér. 1. 1978. Vol. 92, N 4. P. 287–292.
73. Гибало И.М., Восков В.С., Каменев В.Ф., Лобанов Ф.И. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27, № 1. С. 2405–2408.
74. Liu Chuen-Ying, Sun Peng-Joung // J. Chin. Chem. Soc. 1976. Vol. 23, N 4. P. 219–227.
75. Bag S.P., Khastagir A.K. // Ind. J. Chem. A. 1977. Vol. 15, N 3. P. 233–235.
76. Agrawal Y.K., Jain R.K. // Bull. Soc. chim. belg. 1981. Vol. 90, N 5. P. 437–443.
77. Маклакова В.П. // Сб. науч. тр. Магнитогор. горно-металлург. ин-та. 1971. Вып. 87. С. 27–28.
78. Маклакова В.П. // Тр. ин-та химии УНЦ АН СССР. 1974. Вып. 27. С. 113–115.
79. Подчайнова В.Н., Маклакова В.П. // Там же. С. 121–125.
80. Пилипенко А.Т., Шнак Э.А., Самчук А.И. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30, № 6. С. 1086–1090.
81. Donoso N.G., Chadwick W.J., Santa Ana V.M.A. // Anal. chim. acta. 1975. Vol. 77, N 1. P. 1–8.
82. Докукина Л.Г., Багдасаров К.Н., Кимстач В.А. // Физико-химические методы анализа и контроля производства. Махачкала, 1973. С. 132–135.

83. Боеva Л.В., Багдасаров К.Н., Кимстач В.А. // Завод. лаб., 1976. Т. 42, № 5. С. 515–516.
84. Bhowal S.K., Umland F. // Ztschr. anal. Chem. 1976. Bd. 283, N 3. S. 197–200.
85. Bhowal S.K. // Ibid. 1977. Bd. 285, N 3/4. S. 226–232.
86. Галлай З.А., Поликарпова Н.В., Шеина Н.М., Диттрих Н.В. // Завод. лаб. 1972. Т. 38, № 9. С. 1063–1066.
87. Галлай З.А., Шеина Н.М., Поликарпова Н.В., Плещакова Т.В. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30, № 6. С. 1148–1152.
88. Галлай З.А., Шеина Н.М., Поликарпова В.Н., Илюшина А. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1974. Т. 15, № 5. С. 582–584.
89. Галлай З.А., Шеина Н.М., Поликарпова Н.В., Вилкова О.М. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31, № 5. С. 921–924.
90. Галлай З.А., Шеина Н.М., Поликарпова Н.В., Вилкова О.М. // РЖ. Химия. 1977. 14Г 185.
91. Галлай З.А., Шеина Н.М., Шведене Н.В., Олиференко Г.Л. // РЖ. Химия. 1978. 20Г 168.
92. Шведене Н.В., Галлай З.А., Шеина Н.М. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 1. С. 60–64.
93. Галлай З.А., Шеина Н.М., Шведене Н.В., Олиференко Г.Л. // Там же. 1975. Т. 30, № 10. С. 1947–1950.
94. Галлай З.А., Шеина Н.М., Шведене Н.В., Олиференко Г.Л. // Там же. 1977. Т. 32, № 9. С. 1722–1726.
95. Галлай З.А., Шеина Н.М., Шведене Н.В., Усанова-Фелеш Ю. // Завод. лаб. 1978. Т. 44, № 10. С. 1120–1122.
96. Шведене Н.В., Галлай З.А., Абанина Е.Н., Мелехина Л.В. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 8. С. 1451–1454.
97. Majumdar A.K., Mukherjee A.K. // Anal. chim. acta. 1960. Vol. 22, N 6. P. 514–519.
98. Остроумов Э.А., Кулембагашвили В.А. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26, № 1. С. 91–97.
99. Остроумов Э.А., Кулембагашвили В.А. // Там же. 1971б. Т. 26, № 6. С. 1111–1116.
100. Кулембагашвили В.А., Остроумов Э.А. // Там же. 1972. Т. 27, № 10. С. 1929–1933.
101. Кулембагашвили В.А., Остроумов Э.А., Сагарадзе Р.Г. // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 90–96.
102. Жаровский Ф.Г., Сухомлин Р.И. // Укр. хим. журн. 1964. Т. 30, № 7. С. 750–753.
103. Бакърджиева Д., Пилипенко А., Шпак Е. // Годишн. Висш. хим.-технол. ин-т. София. 1978 (1979). Т. 25, № 3. С. 98–106.
104. Priyadarshini U., Tandon S.G. // Analyst. 1961. Vol. 86, N 1025. P. 544–547.
105. Гусакова Н.Н., Еременко С.Н., Муштакова С.П., Фрумина Н.С. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30, № 4. С. 721–724.
106. Uhrrova M., Kabrt L. // Sb. VŠCHT Praze. N. 1976. Sv. 11. С. 91–100.
107. Пилипенко А.Т., Шпак Э.А., Самчук А.И. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34, № 1. С. 76–80.
108. Пилипенко А.Т., Шпак Э.А., Бакарджиева Д.И. // Укр. хим. журн. 1975. Т. 41, № 9. С. 998–1000.
109. Bag S.P., Khastagir A.K. // J. Ind. Chem. Soc. 1977. Vol. 54, N 6. P. 611–614.
110. Бакърджиева Д., Панова А., Ангелова Г. // Металлургия. 1979. Т. 34, № 11. С. 14–16.
111. Pilipenko A.T., Bakardzhieva D.J., Shpak E.A. // II Nat. Conf. Anal. Chem. Intern. Participation, Golden Sands. Varna. 1976. P. 128.
112. Пилипенко А.Т., Шпак Э.А., Самчук А.И. // Укр. хим. журн. 1974. Т. 40, № 3. С. 266–268.
113. Шпак Э.А., Самчук А.И., Пилипенко А.Т. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29, № 5. С. 938–941.
114. Пилипенко А.Т., Шпак Э.А., Дунаев О.П. // Там же. 1975. Т. 30, № 9. С. 1701–1703.
115. Пилипенко А.Т., Шпак Э.А., Самчук А.И. // Там же. 1976. Т. 31, № 2. С. 244–249.
116. Галлай З.А., Шеина Н.М., Шведене Н.В., Олиференко Г.Л. // Там же. 1975. Т. 30, № 12. С. 2346–2349.

117. Scheina H.M., Gallai S.A., Schwedene H.W., Dittrich N.W. // Anal. Lett. 1974. Vol. 7, N 2. P. 125–132.
118. Шеина Н.М., Галлай З.А., Шведене Н.В. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29, № 10. С. 1924–1928.
119. Олиференко Г.Л., Галлай З.А., Шеина Н.М., Шведене Н.В. Применение N-цианамоилфенилпидроксиламина для амперометрического определения лантана / Ред. журн. Вестн. МГУ. 1979. 11 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 6.06.79. № 2015–79 Деп.
120. Dyrssen D. // Acta chem. scand. 1956. Vol. 10, N 3. P. 353–359.
121. Bhura D.C., Tandon S.G. // Anal. chim. acta. 1971. Vol. 53, N 2. P. 379–386.
122. Жаровский Ф.Г., Сухомлин Р.И., Островская М.С. // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14, № 1. С. 249–251.
123. Голубцова Р.Б. // Журн. аналит. химии. 1951. Т. 6, № 6. С. 357–363.
124. Цинберг С.Л. // Завод. лаб. 1933. Т. 2, № 1. С. 18–20.
125. Алимарин И.П., Судаков Ф.П., Головкин Б.Г. // Успехи химии. 1962. Т. 31, № 8. С. 989–1003.
126. Спицын В.И., Торченкова Е.А. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 95, № 2. С. 289–292.
127. Кабанов В.А., Спицын В.И. // Там же. 1963. Т. 148, № 1. С. 109–112.
128. Каримова Л.К., Шульц А.Л. // Химия и химическая технология редких и цветных металлов. Ташкент: ФАН, 1974. С. 59–70.
129. Kiba N., Takeuchi T. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1974. Vol. 36, N 4. P. 847–852.
130. Kiba N., Takeuchi T. // Ibid. 1975. Vol. 37, N 1. P. 159–162.
131. Shome S.C. // Anal. Chem. 1951. Vol. 23, N 8. P. 1186–1188.
132. Schiller K., Thilo E. // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1961. Bd. 310, N 4/6. S. 261–285.
133. Платунов Б.А., Дейч А.Е. // Вестн. ЛГУ. 1950. № 6. С. 45–63.
134. Geyer R., Henze G. // Ztschr. anal. Chem. 1960. Bd. 172, N 6. S. 409–413.
135. Geyer R., Henze G. // Ibid. Bd. 177, N 3. S. 185–190.
136. Rao D.V.R. // Anal. chim. acta. 1957. Vol. 17, N 6. P. 538–540.
137. Золотавин В.Л., Безруков И.Я., Санников Ю.И. // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6, № 3. С. 581–586.
138. Ивакин А.А. // Журн. прикл. химии. 1966. Т. 39, № 1. С. 277–283.
139. Филиппов А.П., Хярсинг И.В. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23, № 6. С. 1523–1528.
140. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967. 279 с.
141. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
142. Кулембагашвили В.А., Остроумов Э.А., Тетрашвили М.С. // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1977. С. 128–139.
143. Кулембагашвили В.А., Остроумов Э.А., Тетрашвили М.С. // Там же. С. 140–149.
144. Кулембагашвили В.А., Остроумов Э.А., Тетрашвили М.С. // Там же. 1980. С. 73–83.
145. Кулембагашвили В.А., Остроумов Э.А., Тетрашвили М.С. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35, № 10. С. 1931–1938.
146. Kaimal V.R., Shome S.C. // Anal. chim. acta. 1964. Vol. 30, N 3. P. 268–271.
147. Sinha S.R., Shome S.C. // Ibid. 1961. Vol. 24, N 1. P. 33–36.
148. ГОСТ 1953. 3–79. Бронзы оловянные. Методы анализа. М.: Изд-во стандартов, 1983. С. 27.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

А.Г. Марунков, Т.В. Реутова, Н.В. Чекалин, И.С. Сироткина

ВВЕДЕНИЕ

Контроль за содержанием тяжелых металлов признается приоритетным направлением в деле охраны окружающей среды [1]. Свинец – один из наиболее токсичных тяжелых металлов, соединения которого способны накапливаться в живых организмах.

Соединения свинца поступают в речные воды в результате процессов растворения эндогенных (галенит PbS) и экзогенных (англезит $PbSO_4$, церуссит $PbCO_3$ и др.) минералов, естественными источниками поступления этих соединений являются также силикатная пыль почв, вулканические галогенные аэрозоли, атмосферные осадки [2, 3]. Обычно содержание свинца в речных водах невелико и находится в пределах 0,1–10 мкг/л, его ПДК составляет 0,1 мг/л. Невысокое содержание свинца обусловлено малой растворимостью его соединений. Лимитируется содержание соединений свинца в речных водах адсорбцией взвешенными веществами, обменом с донными отложениями. Соединения свинца могут также извлекаться из воды и накапливаться гидробионтами.

В последнее время в связи с развитием промышленности, транспорта возрастает поступление свинца в речные воды от техногенных источников: со стоками химических производств, обогатительных фабрик, шахт, от сжигания углей, в результате применения тетраэтилсвинца в моторном топливе, противоградовых мероприятий и др. [4, 5].

В речных водах свинец находится в растворенном состоянии в виде простых или комплексных ионов и во взвешенном – в виде сульфидов, карбонатов, сульфатов.

В природных водах свинец обычно определяется фотометрическим (с дитизоном, диэтилдитиокарбаминатом натрия, сульфарсаном), полярографическим или атомно-абсорбционным методами. Пределы обнаружения соответственно от сотых до целых, от сотых до сотен и от 0,05 до 2,0 мг/л [2, 3]. В связи с недостаточной чувствительностью все эти методы применяют после концентрирования свинца ионным обменом или экстракцией. Наиболее распространен атомно-абсорбционный метод, который имеет ряд преимуществ: определение свинца в растворе не требует отделения других элементов, относительное стандартное отклонение не более 0,02–0,05. Но имеются определенные трудности: необходимо учитывать состав проб в связи с неселективным поглощением и другими эффектами, нелинейность градуировочного графика в области низких и высоких концентраций. Предварительное концентрирование также усложняет анализ и служит дополнительным источником погрешностей. Поэтому важное значение имеет разработка и применение прямых методов определения свинца в природных водах. Особенно актуальным это является при анализе маломинерализованных, малозагрязненных речных вод, атмосферных осадков, отложений льда и снега.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для прямого определения свинца в природных водах в ГЕОХИ АН СССР был использован лазерный атомно-ионизационный метод [6]. Идея метода заключается в селективном ступенчатом импульсном возбуждении атомов свинца в высоколежащие электронные состояния, из которых они могут быть ионизованы при столкновении с тяжелыми частицами. Образующиеся заряженные частицы легко регистрируются с вероятностью, близкой к 1. Основные элементы экспериментальной установки описаны в [7].

В качестве атомизатора использовали пламя ацетилен–воздух, создаваемое с помощью стандартной щелевой горелки от прибора AAS-1. Атомы свинца, образующиеся в пламени горелки, возбуждались в состояние $8p^3D_2$ с энергией 6,44 эВ. Для ступенчатого возбуждения атомов свинца использовали два импульсных перестраиваемых лазера на красителях, их лучи распространялись соосно.

Исследуемый раствор поступал в горелку со скоростью 1,5 мл/мин, коэффициент его использования – 0,13. Образующиеся в пламени в результате воздействия лазерного излучения ионы собирались на охлаждаемый отрицательно заряженный (-800 В) коллектор, помещенный в пламени на высоте 13 мм над горелкой. Возникающий на коллекторе импульс напряжения поступал на стробируемый усилитель–накопитель сигналов и регистрировался цифровым вольтметром.

Для возбуждения состояния $8p^3D_2$ использовалась двухступенчатая схема $6p^2^3P_0 \rightarrow 7s^3P_1 \rightarrow 8p^3D_2$, где $\lambda_1 = 283,3$ нм, $\lambda_2 = 600,2$ нм, при этом коэффициент столкновительной ионизации с уровня $8p^3D_2$ составляет $\sim 0,55$. Плотности энергии лазеров на красителях выбирались по кривым насыщения и составляли: $W_1 = 0,02 \div 0,1$, $W_2 = 5 \div 15$ мДж/см² [6].

Для исследования аналитических возможностей выбранной схемы был получен градуировочный график для стандартных растворов. Стандартные растворы готовили из $Pb(NO_3)_2$ квалификации ч.д.а. Исходный раствор с концентрацией Pb 1 г/л подкислялся несколькими каплями азотной кислоты. Рабочие растворы с концентрациями от 0,2 до 100 нг/мл готовили последовательным разбавлением бидистиллированной дезионизованной водой. Раствор, содержащий 100 нг Pb /мл, использовался для стандартных добавок.

При построении градуировочных графиков для стандартных растворов необходимо учитывать факторы, вызывающие отклонения от линейности: наличие высокочастотной помехи от лазера накачки, совпадающей по времени с аналитическим сигналом; селективный сигнал от свинца, содержащегося в виде примеси в ацетилене. Высокочастотная помеха сводилась к минимуму экранировкой электронных блоков лазера и установкой фильтров на выходе блоков. Сигнал от примесей свинца в ацетилене уменьшался при помощи очистки ацетилена на фильтрах из гератоля и серной кислоты, а также регулирования состава горючей смеси. При расходах C_2H_2 и воздуха 50 и 850 л/ч соответственно, сигнал от примеси уменьшается в 35 раз по сравнению с сигналом при использовании стехиометрического состава горючей смеси, аналитический же сигнал падает только в 2 раза.

С учетом этих факторов был получен градуировочный график, линейный в интервале концентраций 0,2–100 нг/мл, при пределе обнаружения 0,05 нг/мл и стандартном отклонении 0,002–0,005.

В отличие от стандартных растворов при анализе природных вод могут возникать трудности, связанные с влиянием матрицы на аналитический сигнал. Работа с образцами дождевых и снеговых вод не вызывает проблем, так как они мало минерализованы. В образцах речной воды, содержащих примеси кальция, калия, натрия, магния в количествах, на 4–5 порядков превышающих содержание свинца, появляются неселективные фоновые сигналы, сравнимые с сигналом от определяемого элемента. Наибольший вклад в фоновый сигнал дают атомы кальция [6]. Этот сигнал связан, по-видимому, с образованием в пламени молекул CaOH, имеющих широкие полосы поглощения в видимом и УФ-диапазонах и легко ионизирующихся в сильном лазерном поле.

Специальные эксперименты показали, что это влияние матрицы сводится к появлению неселективных фоновых сигналов, которые легко учесть.

Учет фоновых сигналов проводился следующим образом. Длины волн лазеров λ_1 и λ_2 отстраивались в обе стороны от возбуждаемых линий свинца на 0,1 нм. Такая отстройка уменьшает сигнал от свинца более чем на 2 порядка на каждой ступени и дает возможность точно измерить фон. Усредненный по двум измерениям (с обоих сторон от линии поглощения) сигнал фона вычитался из общего сигнала от образца. С учетом фона стандартное отклонение при анализе слабоминерализованных вод (фон в аналитическом сигнале составляет 10–20%) достигает 0,02–0,04; при анализе более минерализованных вод (фон 60–90%) стандартное отклонение достигает 0,11–0,12 при $n = 4\div 5$. Определения проводились как методом градуировочного графика, так и методом добавок. Результаты, полученные обоими методами, хорошо коррелируют.

ХОД АНАЛИЗА

После включения лазерного атомно-ионизационного спектрометра и юстировки (выставления длин волн лазера на красителях $\lambda_1 = 283,3$ и $\lambda_2 = 600,2$ нм), направить лучи лазера на красителях в пламя горелки и совместить их в пространстве. Включить системы подачи газа и установить рабочие расходы ацетилена и воздуха – 850 л/ч для воздуха и 50 л/ч для ацетилена. Подать высокое напряжение на коллектор и питание на систему регистрации.

Исследуемые растворы свинца распыляются в пламени щелевой горелки. При этом на цифровом вольтметре через каждые 6 с регистрируются аналитические сигналы – напряжение, пропорциональное концентрации свинца в пробе. Учет фонового сигнала производится остройкой длин волн ЛК λ_1 и λ_2 в обе стороны от используемых линий на величину 0,1 нм. За величину фонового сигнала берется среднее из этих двух значений. Фоновый сигнал вычитается из аналитического, а затем по калибровочному графику определяется концентрация свинца в исследуемой пробе. (Калибровочный график строят с использованием стандартных растворов нитрата свинца 0,1–100 нг Pb/мл.)

РЕЗУЛЬТАТЫ

Лазерный метод был с успехом применен для определения содержания свинца в водах рек Кабардино-Балкарской АССР, атмосферных осадков, растаявших снега и льда. Изученные реки гидрокарбонатного типа, мало минерализованы. В основном питание рек идет от таяния ледников, снежников и атмосферных осадков. В верховьях рек поступление тяжелых металлов происходит преимущественно с водами от таяния ледников и снежников, в низовьях возрастает вклад грунтового и дождевого питания, увеличивается антропогенное загрязнение.

Содержание свинца определяли в растворе после фильтрования проб через ядерные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм и во взвесях после "мокрого" сожжения. Надо отметить, что атомно-абсорбционным методом на отечественном приборе "Сатурн" не удалось определить свинец в пробах атмосферных осадков, снега и льда, за исключением взвесей атмосферных осадков, отобранных в августе 1983 г. в районе пос. Кызыбурун и станции "Мир", где содержание свинца составляло 41,0 и 37,0 мкг/г соответственно. В зависимости от количества взвешенных веществ в литре дождевой воды это соответствовало 12 мкг/л для проб пос. Кызыбурун и 4,3 мкг/л для проб со станции "Мир". Во взвеси речных вод, отобранных в летний период, атомно-абсорбционным методом свинец определили лишь в небольшом количестве проб, взятых ниже населенных пунктов. В пробах, отобранных в весенний период, содержание свинца было на пределе обнаружения атомно-абсорбционным методом, в то время как лазерный метод дал хорошо воспроизводимые результаты, приведенные в таблице.

Как видно из таблицы, содержание свинца в водах Кабардино-Балкарской АССР нигде не превышает ПДК. В местах ниже населенных пунктов содержание свинца значительно повышается.

Результаты определения содержания свинца в водах Кабардино-Балкарской АССР лазерным методом (время отбора – май 1984 г.), мкг/л

Место отбора	Содержание свинца		Место отбора	Содержание свинца	
	в растворе	во взвеси		в растворе	во взвеси
р. Баксан выше г. Тырныауза	0,9	9,3	р. Тызыл, р. Малка	22,5	3,2
ниже г. Тырныауза	1,0	190,4	с. Каменномостское	1,2	1,1
ниже пос. Былым	1,0	1,4	с. Малка	3,0	0,1
ниже пос. Жанхотехо	1,1	1,3	ниже г. Прохладный	5,0	0,01
с. Заюково	3,5	6,4	перед впадением	6,5	0,7
пос. Кызыбурун	3,4	10,1	в. р. Терек		
хут. Курский	4,6	1,6	р. Терек		
г. Баксан	3,4	19,8	с. Терское	1,6	0,03
с. Октябрьское	0,4	0,6	с. Урожайное	3,0	0,1
р. Нальчик.	4,6	2,6	р. Чегем, выше водопадов		
с. Белая речка			р. Чегем, с. Со- ветское	1,0	1,7
р. Гунделен, пос. Гунделен	1,7	0,5		1,1	3,1

В летнюю межень свинец мигрирует в основном во взвешенном состоянии. Весною же содержание свинца во взвесях значительно меньше, что связано с разным их составом в летний и весенний периоды.

ВЫВОДЫ

Применение лазерного атомно-ионизационного метода определения свинца особенно перспективно при анализе маломинерализованных вод атмосферных осадков, отложений снега и льда, высокогорных рек. Предел обнаружения 0,05 нг/мл. Стандартное отклонение 0,002–0,005 для стандартных растворов, 0,02–0,04 для слабоминерализованных вод и 0,11–0,12 для вод с более высокой минерализацией.

Определение содержания свинца в пробах речных вод показало, что ниже населенных пунктов содержание свинца повышается, это связано с техногенным загрязнением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 269 с.
2. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа. М.: СЭВ, 1977. 830 с.
3. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 540 с.
4. Перельман А.И. Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982. 149 с.
5. Бурцев И.И. и др. // Тр. ВГИ. 1973. Вып. 22. С. 201–213.
6. Марунков А.Г., Рягутова Т.В., Чекалин Н.В. // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 16. № 4. С. 681–685.
7. Bykov I.V. et al. // J. Phys (France) 1983. Vol. 44. P. 7–345.

УДК 543.21; 213; 214; 553; 215

ОТДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА ОТ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ПРИ ПОМОЩИ ТИОАЦЕТАМИДА ПРИ АНАЛИЗЕ МОРСКИХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

Э.А. Остроумов, С.В. Храмов

ВВЕДЕНИЕ

Железомарганцевые конкреции океана имеют чрезвычайно сложный состав. Помимо основных компонентов – железа и марганца, находящихся в различных соотношениях, они содержат как примесь кремний, алюминий, титан, цирконий, медь, никель, кобальт, цинк, кальций, магний, а также ряд микроэлементов – молибден, вольфрам, ванадий, индий, галлий, таллий, редкоземельные элементы, германий (микроэлементов в сотых, тысячных и менее долях процента). Полный и точный химический анализ конкреций весьма сложен, но он необходим при изучении химии генезиса, когда приходится вести анализ отдельных прослоев; система-

тический анализ часто необходим ввиду малого количества исследуемого материала.

Полный систематический химический анализ конкреций описан в работе [1]. Метод предусматривает разделение и определение многих элементов из одной навески, при этом используются пиридин и коричнокислый аммоний. Отделение марганца от кальция и магния проводится осаждением марганца сероводородом в виде кристаллического сульфида красной модификации в присутствии гексаметилентетрамина [2, 3, 4]. Приводимый автором работы [1] метод весьма надежен и используется в настоящее время в лабораториях. Применение сероводорода с гексаметилентетрамином для отделения марганца от кальция и магния часто весьма затруднительно и поэтому желательно вести анализ без сероводорода.

Мы провели исследование, направленное на разработку метода отделения марганца от кальция и магния без применения сероводорода за один прием, не прибегая к необходимости переосаждения осадка. В конкрециях содержание марганца примерно на порядок больше, чем кальция и магния, поэтому для точного определения последних навески исследуемого материала должны быть достаточными. Следует рассчитывать на осаждение ~ 200 мг MnO , при этом осадки марганца должны быть небольшого объема, легко промываемыми и должны обладать возможно меньшей адсорбционной способностью в отношении кальция и магния.

В свое время в качестве заменителя сероводорода в анализе был предложен тиоацетамид CH_3CSNH_2 . В монографии [5], посвященной этому вопросу, дан весьма обстоятельный обзор литературы, приведены результаты работ различных исследователей, а также результаты собственных исследований авторов. Как известно, в водном растворе тиоацетамид, как и все прочие тиоамиды, подвержен гидролизу, в результате которого образуется сероводород. Скорость гидролиза, т.е. скорость образования в растворе S^{2-} , зависит от концентрации тиоацетамида, с повышением температуры увеличивается, при этом гидролиз в щелочных растворах протекает значительно быстрее, чем в кислых.

В ряду металлов третьей аналитической группы сульфид марганца по своей растворимости занимает первое место. По приведенным данным в [5], растворимость MnS при pH 9 составляет $3,2 \cdot 10^{-5}$, а при pH 11 $3,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Несмотря на обширные исследования по осаждению сульфидов металлов при помощи тиоацетамида, вопросу осаждения марганца уделено мало внимания. Как известно, в нейтральных растворах солей марганца тиоацетамид не осаждает MnS даже при кипячении; в присутствии амиака и хлористого аммония тиоацетамид через 10–15 мин вызывает помутнение раствора, и далее с возрастающей скоростью происходит образование MnS . При нагревании MnS выделяется в розовой модификации; в зависимости от содержания в растворе амиака и хлористого аммония розовая модификация MnS переходит в зеленую [6, 7]. При осаждении MnS рекомендуется применение пятикратного по отношению к марганцу количества тиоацетамида в виде 2%-ного водного раствора и кипячение не более трех минут.

В работе [8] описан ускоренный метод определения кальция и магния с применением тиоацетамида в полупродуктах цветной металлургии (концентратах, руде, шлаках), состав которых в работе не указан. При изуче-

нии осаждения тиоацетамидом свинца, цинка, меди и железа авторы пришли к выводу, что при pH 8–10 тиоацетамидом можно одновременно провести количественное выделение свинца, цинка, меди и железа, а также марганца с целью отделения их от кальция и магния, хотя отдельно осаждение марганца ими не проверялось и содержание его в исследуемых материалах не указано. Осаждение велось при нагревании до кипения, при этом отмечено, что кипятить раствор нельзя, так как из-за улетучивания аммиака pH раствора понижается. Осадок промывался холодной водой, содержащей немного тиоацетамида, аммиака и хлористого аммония.

Учитывая указанные сведения, мы поставили экспериментальное исследование осаждения марганца тиоацетамидом и отделения его таким образом от кальция и магния. Необходимо было выяснить количественную сторону отделения, т.е. определить величины сорбции кальция и магния осадком сульфида марганца, так как этих данных мы в литературе не нашли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения опытов были изготовлены стандартные растворы марганца, кальция, магния, цинка, никеля, кобальта, меди. Для приготовления растворов марганца использовался $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ квалификации х.ч.; кальция — $CaCO_3$ квалификации о.с.ч., растворением его в HCl; магния — металлический магний, перегнанный в вакууме, растворением его в HCl; цинка — металлический цинк чистоты 99,99%, растворением его в HCl; кобальта, никеля и меди — металлы чистоты 99,99%, растворением их в HCl в присутствии окислителя. Были приготовлены растворы двух типов: с концентрацией 1 и 10 мг/мл в расчете на оксиды. Титр растворов 1 мг/мл был установлен гравиметрическим методом: марганец — в виде 5-бромантанилата [9], кальций — осаждением в виде оксалата с прокаливанием до CaO , магний — взвешиванием пирофосфата; никель — осаждением диметилглиоксимом; кобальт — в виде антракинолата [10]; цинк и медь — в виде хинальдинатов [11]. Титр растворов 10 мг/мл на оксид принимался по расчету. Остальные применяющиеся реагенты были квалификации х.ч. или ч.д.а. Водный раствор тиоацетамида требуемой концентрации готовили из препарата (Гливице, Польша), жидкости давали отстояться ~ 12 ч, затем отфильтровывали на фильтре "синяя лента". Раствор сохраняли в склянке со стеклянной пробкой.

Величина pH измерялась на приборе "Иономер универсальный ЭВ-74". Определения кальция и магния, адсорбированных осадками марганца, производились на атомно-абсорбционном спектрофотометре "Сатурн" в пламени ацетилен—воздух, без добавления лантана.

Предварительные опыты показали, что осаждение марганца удобнее всего вести в конической колбе объемом ~250–300 мл, накрытой часовым стеклом, что в известной степени сокращает улетучивание аммиака, связанное с нагреванием, при объеме раствора ~100 мл. Перед тем, как отфильтровывать сульфид марганца жидкость надо охладить до комнатной температуры (~3 ч) в противном случае небольшие количества марганца (до 0,5 мг) пройдут в фильтрат. При использовании 2%-ного раствора тиоацетамида в пятикратном избытке по отношению к марганцу в присутст-

вии аммиака при кратком кипячении раствора не всегда удавалось получить устойчивые результаты: при проверке фильтратов в ряде случаев было найдено до 0,2 мг MnO. Введение в раствор перед осаждением маргарца до 0,5 мл насыщенного раствора $HgCl_2$ приводило к выделению HgS , что в значительной степени улучшило полноту выделения марганца (в фильтратах до 0,02 мг MnO). Однако применение $HgCl_2$ было нежелательно.

Как отмечено выше, скорость гидролиза тиоацетамида и образования ионов S^{2-} в щелочных растворах больше и увеличивается с повышением pH, температуры и концентрации тиоацетамида. Исходя из этого, мы поставили опыты по осаждению марганца с применением увеличенного количества тиоацетамида, используя для осаждения его 4%-ный раствор, что должно было бы привести к более полному осаждению марганца, при этом можно избежать применения $HgCl_2$ для образования HgS , являющегося хорошим соосадителем.

Опыты были поставлены следующим образом: к слабокислому раствору хлорида марганца, взятому в различных количествах, прибавляли 2 г NH_4Cl и нейтрализовали его 2 N раствором NH_4OH по метиловому красному, далее прибавляли 30 мл 4%-ного раствора тиоацетамида, 10 мл концентрированного раствора аммиака ($\sim 25\%$), доводили объем до ~ 100 мл и, накрыв колбу часовым стеклом, нагревали до кипения. Затем колбу переносили на песчаную баню и продолжали нагревание при состоянии начинающегося слабого кипения (выделение отдельных пузырьков) в течение 12 мин, сульфид марганца выделяется при этом в розовой модификации. После этого колбу снимали с бани и оставляли для полного охлаждения до комнатной температуры на ~ 3 ч, время от времени взбалтывая. Величина pH устанавливается при этом в интервале 9,5–9,8, что, по нашим наблюдениям, является оптимальным для количественного выделения сульфида марганца. После охлаждения прибавляли немного бумажной массы, взбалтывали и осадок отфильтровывали на фильтре "сияния лента", предварительно поместив на фильтр немного бумажной массы. В результате опытов был найден оптимальный состав промывной жидкости. Готовили ее следующим образом. В конической колбе емкостью ~ 300 мл растворяли 2 г NH_4Cl в небольшом количестве воды, прибавляли 30 мл 4%-ного раствора тиоацетамида, 10 мл концентрированного раствора аммиака и доводили объем водой до ~ 250 мл. Накрыв колбу часовым стеклом, нагревали раствор до кипения, а затем переносили колбу на песчаную баню, поддерживая слабое кипение жидкости в течение 10–12 мин. После этого жидкость охлаждали до комнатной температуры и применяли для промывания осадков сульфида марганца в количестве ~ 100 мл.

Для контроля выделения марганца фильтраты и промывные воды упаривали в стакане до малого объема, разрушали органические вещества концентрированной HNO_3 при нагревании с прибавлением H_2SO_4 , затем остаток сплавляли в кварцевой чашке с $K_2S_2O_7$ и после выщелачивания плава определяли марганец фотометрическим методом персульфатом. При указанном способе осаждения марганца в фильтратах было обнаружено в расчете на MnO 0,002–0,003 мг, а в промывной воде (~ 100 мл) 0,001–0,002 мг. Установлено, что в этих условиях можно количественно осадить до 300 мг MnO.

Отделение марганца от кальция и магния при помощи тиоацетамида

Отделение марганца от кальция			Отделение марганца от магния		
взято, мг		найдено CaO в осадке MnS, мг	взято, мг		найдено MgO в осадке MnS, мг
MnO	CaO		MnO	MgO	
201,0	2,0	< 0,001	202,0	2,0	< 0,001
201,0	2,0	< 0,001	202,0	2,0	< 0,001
100,5	2,0	< 0,001	101,0	2,0	< 0,001
100,5	2,0	< 0,001	101,0	2,0	< 0,001
50,3	5,0	< 0,001	50,5	5,0	< 0,001
50,3	5,0	< 0,001	50,5	5,0	< 0,001
25,1	10,0	< 0,001	25,2	10,1	< 0,001
25,1	10,0	< 0,001	25,2	10,1	< 0,001
10,1	10,0	0,001	10,1	10,1	< 0,001
10,1	10,0	< 0,001	10,1	10,1	< 0,001
10,1	25,0	< 0,001	10,1	25,3	0,001
10,1	25,0	< 0,001	10,1	25,3	< 0,001
5,1	50,0	0,001	5,0	50,6	0,022
5,1	50,0	< 0,001	5,0*	50,6	0,001
2,1	100,0	0,005	2,0	101,3	0,045
2,1	100,0	0,007	2,0*	101,3	0,050

* Опыты в присутствии 3 г NH_4Cl .

Затем мы перешли к опытам по отделению таким путем марганца от кальция и магния, поскольку, как отмечено выше, данные по величине сорбции кальция и магния в литературе отсутствуют. Для этой цели использовали растворы солей марганца и кальция, а также марганца и магния в различных соотношениях и осаждение марганца тиоацетамидом проводили как указано выше. Осадки сульфида марганца после промывания переносили с фильтром в фарфоровые тигли, подсушивали, озолили и прогревали. Полученные оксиды марганца растворяли в HCl и определяли кальций и магний, сорбированные осадком сульфида марганца, атомно-абсорбционным методом.

Как видно по результатам, приведенным в таблице, в условиях осаждения сульфида марганца сорбция кальция в основном составляет 0,001, т.е. ничтожно мала и практически не имеет значения. В двух последних опытах при отношении количеств $\text{MnO} : \text{CaO} = 2,1 : 100$ сорбция кальция сульфидом марганца возрастает до 0,005–0,007 мг. При отделении марганца от магния также в основном величина сорбции магния сульфидом марганца составляет $\leq 0,001$ мг, только при отношении $\text{MnO} : \text{MgO} = 5,0 : 50,6$ сорбция магния увеличилась до 0,022 мг. Введение в раствор перед осаждением 3 г NH_4Cl снизило сорбцию магния до $\sim 0,001$ мг MgO . При отношении $\text{MnO} : \text{MgO} = 2,0 : 101,3$ величина сорбции магния повысилась до 0,045 мг MgO ; увеличение в растворе количества NH_4Cl до 3 г практически не изменило результатов. Следует отметить, что в присутствии 3 г NH_4Cl выделяется сульфид марганца зеленого цвета.

На основе проведенных опытов мы предлагаем метод определения каль-

ция и магния в железомарганцевых конкрециях. Для выделения группы железа удобнее применять пиридиновый метод, так как при этом железо, алюминий, титан отделяются от меди, кобальта, никеля, цинка, марганца, кальция и магния.

ХОД АНАЛИЗА

Навеску тонко растертого материала $\sim 0,5$ г разлагают соляной кислотой, отделяют кремневую кислоту и барий. Из фильтрата при помощи пиридина осаждают железо, алюминий и титан, как это указано в [1]. Фильтрат вместе с промывными водами содержит марганец, кальций, магний, а также медь, цинк, кобальт и никель. Из полученного раствора осаждают кобальт и никель (а также медь и цинк) сероводородом в присутствии солянокислого пиридина [3], отделяя их таким путем от марганца, кальция и магния. К фильтрату с промывными водами, содержащими марганец, кальций и магний, прибавляют 1–2 капли метилового красного и аммиака до ярко желтой окраски индикатора, и жидкость упаривают на песчаной бане для удаления пиридина, следя за тем, чтобы окраска от индикатора все время оставалась желтой. При появлении розовой окраски прибавляют аммиак и продолжают нагревание до полного удаления пиридина, что определяют по запаху.

После удаления пиридина жидкость упаривают до возможно малого объема и, прикрыв стакан стеклом, осторожно прибавляют 50 мл концентрированной HNO_3 и нагревают до разрушения аммонийных солей. Если нужно, то после упаривания до малого объема обработку HNO_3 повторяют. После разрушения аммонийных солей раствор упаривают на водяной бане с концентрированной HCl , прибавляя ее по 10 мл и дважды упаривая жидкость до влажных солей. Остаток обрабатывают небольшим количеством горячей воды и переносят в широкогорлую коническую колбу емкостью ~ 300 мл. К раствору прибавляют 2 г NH_4Cl , нейтрализуют NH_4OH по метиловому красному, прибавляют 30 мл 4%-ного раствора тиоацетамида, 10 мл концентрированного NH_4OH , доводят водой до ~ 100 мл и, закрыв колбу часовым стеклом, нагревают до кипения. Затем колбу переносят на песчаную баню и регулируют нагревание до состояния слабого кипения (выделение отдельных пузырьков) в течение 12 мин. После этого снимают колбу с бани и оставляют жидкость охладиться до комнатной температуры ~ 3 ч, время от времени взбалтывая. Прибавляют немного бумажной массы и сульфид марганца, отфильтровывают на фильтре "синяя лента", промывают ~ 100 мл промывной жидкости. Фильтрат и промывные воды осторожно кипятят в стакане и упаривают до возможного малого объема. Стакан прикрывают часовым стеклом и осторожно прибавляют 15 мл концентрированной HNO_3 . После окончания бурной реакции стекло удаляют, жидкость упаривают до малого объема и под конец на водяной бане – до влажных солей. Обработку HNO_3 повторяют. После растворения остатка в воде выделяют кальций в виде оксалата с переосаждением, определяя его или титриметрическим методом – перманганатом, или прокаливанием до CaO . Из соединенных фильтратов осаждают магний в виде NH_4MgPO_4 с последующим прокаливанием до $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Метод проверен при анализе конкреций и дал вполне удовлетворительные результаты.

ВЫВОДЫ

Предложен модифицированный метод осаждения марганца в виде сульфида при помощи тиоацетамида и отделения его таким образом от кальция и магния. Изучена величина сорбции кальция и магния сульфидом марганца при различных соотношениях элементов. Установлено, что величина сорбции лежит в пределах тысячных долей миллиграмма в расчете на CaO и MgO. Это позволяет обойтись без переосаждения осадка сульфида марганца. Метод проверен при анализе природных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фомина Л.С. // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1975. С. 36–92.
2. Остроумов Э.А. // Завод. лаб. 1938. Т. 7, № 11. С. 1233–1237.
3. Остроумов Э.А. Применение органических оснований в аналитической химии. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 260 с.
4. Ostroumoff E.A. // The application of organical bases in analytical chemistry. N.Y.; L.; Amsterdam: Pergamon press, 1962. 200 p.
5. Яковлев П.Я., Разумова Г.П. Тиоацетамид – заменитель сероводорода. М.: Металлургиздат, 1963. 172 с.
6. Flaschka H. // Ztschr. anal. Chem. 1952. Bd. 137, N 2. S. 107–115.
7. Flaschka H. // Chem. Anal. 1955. Vol. 44, N 1. P. 2–7.
8. Юрасова Г.М., Гладышева К.Ф., Зиновьев Л.Д. // Металлургия и химическая промышленность Казахстана. 1962. № 6 (22). С. 73–75.
9. Волков И.И., Тихомирова А.А. // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 103–110.
10. Funk H., Ditt M. // Ztschr. anal. Chem. 1933. Bd. 93, N 7/8. S. 241–248.
11. Ray P., Bose M.K. // Ibid. Bd. 95, N 11/12. S. 400–414.

ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОВОГО СОСТАВА ОСАДКОВ

УДК 553.981

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ГАЗОВОГО СОСТАВА ПРОБ ВОДЫ И ДОННЫХ ОСАДКОВ

A.M. Большаков, A.B. Егоров

Наряду с традиционными гидрохимическими методами определения содержаний газов в последнее время широкое распространение получили специальные газометрические исследования в акваториях, при которых осуществляют извлечение газов из проб воды и осадков и их последующий анализ методами газовой хроматографии.

Применяемый нами при газово-геохимических исследованиях метод вакуумной дегазации при всех своих достоинствах [1, 2, 3] не может обеспечить обработку массового количества проб при полигонных работах и детальных, послойных анализах грунтовых колонок и разрезов водной толщи. Поэтому авторы попытались использовать более производительный способ дегазации по методу установления фазового равновесия. Подобная методика была применена для анализа газов, растворенных в воде [4, 6–8].

Основной отличительной чертой предлагаемого метода является отказ от требования полного извлечения газа из пробы воды или осадка. Из анализируемой пробы выделяется лишь часть содержащихся в ней газов, однако, если условия выделения стандартные и в дегазационной емкости достигнуто равновесие, то между содержанием исследуемых газов в газовой фазе и их начальным содержанием в пробе существует связь. Как видно, основная методическая сложность состоит в достижении стандартных условий установления фазового равновесия.

Принципиальная схема работы по этой методике состоит в следующем. Часть емкости заполняется пробой морской воды и герметично закрывается крышкой. Со временем между газовыми компонентами в водной и газовой фазах установится равновесие в соответствии с законом Генри. Далее газовая фаза анализируется хроматографически и по полученным значениям производится расчет истинных концентраций газов в пробе воды. Подобным образом исследуются пробы осадков. Отдельные детали этой принципиальной схемы могут сильно варьировать, поэтому авторы приводят методику, разработанную и опробованную для экспресс-определения газосодержания массового количества проб в морских экспедиционных условиях.

В качестве емкости для дегазации использовались стандартные 125-мил-

лимитровые стеклянные банки с крышками. По периферии крышки сделаны два отверстия диаметром 3 мм. Между крышкой и горлом банки устанавливалась круглая прокладка из вакуумной резины толщиной 2 мм. Проба воды переводилась в банку из батометра по силиконовой трубке. После наполнения банки большим шприцем отбирали 10 см³ воды, и банка закрывалась крышкой с прокладкой. После интенсивного перемешивания содержимого банки (встряхивания) через одно из отверстий в крышке банки при помощи шприца производился отбор газа на анализ. Одновременно через другое отверстие также при помощи шприца вводился объем воды, равный объему отбираемого газа.

Для анализа грунтов в банку с дистиллированной водой закладывалось 30 г осадка и затем отбиралось шприцем 20 см³ воды для лучшего размешивания осадка. Перемешивание также осуществлялось встряхиванием. Анализ газовой фазы (для грунтов) осуществлялся через сутки. Это связано с тем, что даже при интенсивном встряхивании часто не происходит полное диспергирование осадка. При выдержке за счет диффузии газ из неразмешанных комочеков выходит в воду. При работе с восстановленными осадками (например, гидротроилитовые прослой) возникают сложности при использовании в качестве газовой фазы атмосферного воздуха, так как кислород, содержащийся в нем, расходуется на окисление восстановленных форм, что вызывает разряжение в газовой фазе и приводит к ошибке при определении истинных концентраций. Для уменьшения этих ошибок необходимо перед отбором газа на анализ при помощи шприца с "мягким" ходом поршня вводить в газовую фазу воздух для восстановления нормального давления. После этого пробу необходимо встряхнуть для перемешивания газа.

Проведенные по описанной схеме измерения показали хорошую сходимость результатов и позволили сократить затраты рабочего времени на обработку одной пробы.

Для определения истинных концентраций исследуемых газов в пробах по данным хроматографического анализа газовой фазы необходимо вывести пересчетные соотношения. Положим, что в начальный момент весь анализируемый газ находится в воде, а затем он перераспределяется между жидкостью и газовой фазой в соответствии с законом Генри:

$$C_{iB} = K_i C_{iG}, \quad (1)$$

где C_{iB} , C_{iG} – объемные концентрации в водной и газовой фазах соответственно, находящихся в состоянии равновесия; K_i – безразмерная константа Генри.

Теперь можно написать балансное соотношение для i -го газа:

$$C_{i0} V_B = C_{iG} V_G + C_{iB} V_B,$$

где C_{i0} – начальная концентрация в исследуемой пробе воды; V_B , V_G – объемы воды и газа.

С учетом (1) это соотношение принимает вид:

$$C_{i0} = C_{iG} (K_i + V_G / V_B). \quad (2)$$

Для проб осадков пересчетное соотношение несколько усложняется. Полагая, что при размешивании с водой весь газ из осадка переходит в воду

и газовую фазу (т.е. пренебрегая сорбцией на частицах осадка), запишем уравнение баланса:

$$C_{i0} V_{\text{ос}} = C_{i\Gamma} V_{\Gamma} + C_{iB} V_{\text{в}},$$

где $V_{\text{ос}}$ – объем пробы осадка; $V_{\text{в}}$ – общий объем воды в получившейся после размешивания осадка суспензии.

Отсюда с учетом (1) получим:

$$C_{i0} = C_{i\Gamma} (K_i + V_{\Gamma}/V_{\text{в}})(V_{\text{в}}/V_{\text{ос}}). \quad (3)$$

По формулам (2) и (3) можно рассчитывать объемные концентрации углеводородных газов в пробах воды и грунтов по содержаниям этих газов в газовой фазе дегазационных емкостей. Анализ этих уравнений позволяет сделать вывод о зависимости чувствительности и точности данной методики от подбора величин экспериментальных параметров V_{Γ} , $V_{\text{в}}$, $V_{\text{ос}}$ и растворимости.

Поскольку концентрации метана в воде и осадках Черного моря высоки, то вопрос о чувствительности методики здесь не обсуждается. Отметим лишь, что теоретически достижимая чувствительность данного метода близка к чувствительности метода вакуумной дегазации.

Для определения точности метода проведем анализ выражения (2). Для суммарной погрешности определения C_{i0} можно получить выражение [5]:

$$\left(\frac{\Delta C_{i0}}{C_{i0}} \right)^2 = \left(\frac{\Delta C_{i\Gamma}}{C_{i\Gamma}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta K_i}{K_i + V_{\Gamma}/V_{\text{в}}} \right)^2 + \\ \left[\left(\frac{\Delta V_{\Gamma}}{V_{\Gamma}} \right) + \left(\frac{\Delta V_{\text{в}}}{V_{\text{в}}} \right)^2 \right] \left(1 + K_i \frac{V_{\text{в}}}{V_{\Gamma}} \right)^2, \quad (4)$$

где Δ – отклонение соответствующей величины.

Первый член в выражении (4) характеризует погрешность хроматографического определения, которая может быть сведена к 1–2%. Также малы величины $\Delta V_{\text{в}}/V_{\text{в}}$ и $\Delta V_{\Gamma}/V_{\Gamma}$. Основная сложность заключается во втором члене выражения (4). Каждый газ характеризуется определенным значением K_i . Растворимость газов зависит также от температуры и солености воды. Используя табличные данные, можно получить большую неточность в определении C_{i0} . Если не прибегать к терmostатированию, то необходимо следить, чтобы колебания температуры в рабочем помещении не превышали 2–3°C, при этом вносимая ошибка не будет превышать 5%.

При работе по этой методике рекомендуется непосредственно измерять K_i , что не составляет особого труда. Для этого после обычной процедуры анализа пробы воды с банки снимается крышка с прокладкой, газовая фаза сменяется на новую (продувается) и банка вновь закупоривается. При этом содержание газов в пробе воды не успевает измениться. Установив фазовое равновесие в банке и снова проведя анализ газовой фазы, получим значения концентраций, достаточные для расчета константы Генри, учитывая уравнения (2) и (1),

$$K_i = [C'_{i\Gamma} / (C_{i\Gamma} - C'_{i\Gamma})] (V_{\Gamma}/V_{\text{в}}),$$

где $C'_{i\Gamma}$ – концентрация i -го газа при повторном анализе.

В дальнейшем, используя полученные значения K_i , автоматически учтем некоторые систематические погрешности, присущие данному методу. Таким образом, суммарная погрешность определения при учете всех особенностей не будет превышать нескольких процентов.

Работы по описанной методике проводились в Черном море в экспедиции 8 рейса НИС "Витязь". Методика оказалась очень удобной и производительной. Суммарное время на обработку одной пробы воды составило ~1 мин, а пробы грунта – 3 мин. Простота анализа позволила провести много методических экспериментов. Для определения величины относительной погрешности измерения газосодержания проводились параллельно измерения 2–6 проб воды и грунтов. Отклонения лежат в пределах 10%. Как было выяснено, на эти отклонения повлияло отсутствие термостатирования и неточности задания величины газового объема (второй и третий члены в формуле (4)). Достигнутая точность вполне удовлетворительная и легко может быть увеличена. Изучено также влияние времени выдержки проб на измеряемые концентрации газов. Оказалось, что выдержка до нескольких суток не меняет концентраций. Выяснилось также, что до проведения хроматографического анализа пробу воды необходимо выдерживать около трех часов для установления температурного равновесия. Анализ проб осадков показал, что измеряемые концентрации, как правило, стабилизируются в течение суток. Обычно они возрастают приблизительно на одну треть в течение первых суток, а в следующие двое–трое суток практически не меняются.

Таким образом, устойчивость во времени получаемых значений концентраций и простота рабочей емкости позволяют проводить массовые газовые анализы проб воды и донных осадков при полигонных работах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Генетические предпосылки нефтегазоносности Мирового океана. М.: ИОАН СССР, 1978. 170 с.
2. Геодекян А.А. и др. // Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. С. 291–311. (Океанология).
3. Геодекян А.А. и др. Генетические закономерности нефтегазоносности акваторий. М.: Недра, 1980. 270 с.
4. Григоренко Ю.М., Решетникова О.М. // Геология морских нефтегазовых месторождений. Бурение нефтяных и газовых скважин. Баку: ВНИПИГаз, 1983. С. 85–93.
5. Сквайрс Дж. Практическая физика. М.: Мир, 1971. 246 с.
6. Черткова Л.В., Троянов С.И. // Вулканология и сейсмология. 1981. № 6. С. 115–119.
7. Bernard B.B., Brooks J.M., Sackett W.M. // J. Geophys. Res. 1978. Vol. 83, N 8. P. 4053–4061.
8. Kvenvolden K.A., Redden G.D. // Geochim. et cosmochim. acta. 1980. Vol. 44, N 8. P. 1145–1150.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ МЕТАНА И ДРУГИХ ГАЗОВ В МОРСКИХ ОСАДКАХ

A.B. Егоров, A.M. Большаков

ВВЕДЕНИЕ

При изучении процессов генерации и миграции углеводородных газов в осадочных толщах возникает проблема их количественной интерпретации. Для расчета миграции рассеянных газов, протекающей по диффузионному механизму, необходимо знание коэффициентов диффузии газов в различных типах морских осадков. Как известно, диффузионные процессы являются одним из самых эффективных механизмов переноса в донных осадках [1–5]. Именно в результате этих процессов осуществляется обмен газами как между различными слоями осадков, так и между осадками и гидросферой.

В современных морских осадках метан присутствует почти повсеместно и часто в больших количествах. Масштабы метанообразования в зоне диагенеза осадков огромны [6, 7]. И если ранее считалось, что весь этот газ из осадков рассеивается в морской воде, то в последние годы появилось представление о возможности захоронения биохимического метана в придонных условиях с образованием как обычных, так и газогидратных залежей [6–8]. Предполагаемые ресурсы метана в газогидратном состоянии в донных осадках Мирового океана превышают разведанные запасы газа на суше на несколько порядков [7]. Это нацеливает на проведение детальных работ по количественной оценке масштабов генерации и рассеивания метана в донных отложениях. Такие исследования внесут вклад в дальнейшее развитие прямых геохимических методов поиска залежей углеводородов под дном акваторий.

До настоящего времени нет достоверных данных о значениях коэффициентов диффузии газов в морских осадках. Имеющиеся в литературных источниках данные о коэффициентах диффузии получены с помощью теоретических расчетов и, например, для метана у разных авторов отличаются в несколько раз [1–3]. С целью устранения этого недостатка нами была разработана простая и надежная в экспедиционных условиях методика определения коэффициента диффузии газов в морских осадках, которая была опробована на образцах глубоководных осадков Атлантического океана.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

В основе уравнений, описывающих изменение концентраций однокомпонентной примеси в однородной среде лежит фундаментальное уравнение механики сплошной среды – уравнение неразрывности. Оно является обобщением закона сохранения массы и может быть записано в виде [9]

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} C \vec{v} + \operatorname{div} \vec{f} = q,$$

где C – концентрация примеси на единицу объема; \vec{v} – скорость движения

смеси как целого; \vec{j} – диффузионный поток – количество примеси, пересекающей единичную площадку за единицу времени; q – мощность источников (количество примеси, образующейся или потребляющейся за счет химических превращений в единице объема за единицу времени), t – время.

Выражение для диффузионного потока, "работающее" в очень широком диапазоне условий, носит название первого закона Фика и имеет вид [10]:

$$\vec{j} = -D \operatorname{grad} C, \quad (1)$$

т.е. диффузионный поток прямо пропорционален существующему в смеси градиенту концентраций. Направление диффузионного потока совпадает с направлением градиента концентраций с обратным знаком, т.е. диффузия переносит примесь от больших концентраций к меньшим. Коэффициент пропорциональности D называется коэффициентом диффузии и имеет размерность – длина²/время. В простейшем случае отсутствия движения смеси как целого (т.е. $\vec{v} = 0$) и без химических превращений ($q = 0$) из уравнения неразрывности и первого закона Фика получим:

$$\partial C / \partial t - \operatorname{div}(D \cdot \operatorname{grad} C) = 0. \quad (2)$$

Далее для простоты будем рассматривать одномерный случай, вполне достаточный для решения большинства задач диагенеза, где изменение происходит вдоль одной, вертикальной оси x . Если D не зависит от x , уравнение (2) будет иметь вид:

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2. \quad (3)$$

Это уравнение очень широко используется и часто называется вторым законом Фика.

Решение уравнения (3) с соответствующими начальными и граничными условиями позволяет находить зависимость концентрации примеси от времени и координаты. В случае стационарных процессов ($\partial C / \partial t = 0$) из (3) получаем, что

$$\partial C / \partial x = \text{const},$$

т.е. диффузионный поток во всех точках системы постоянен

$$j = -D \partial C / \partial x = \text{const},$$

а концентрации меняются линейно

$$C(x) = C_0 + [(C_0 - C_1)/L] x,$$

где C_0 и C_1 – концентрации на границах слоя, L – толщина слоя. Отметим, что выражения (1) и (3) часто называются законами диффузии, хотя, строго говоря, законом диффузии является (1), а (3) – лишь частный случай уравнения неразрывности при наличии только диффузионного переноса и отсутствии химических превращений.

Применение уравнений диффузии в пористой среде требует уточнений [11]. Сложность заключается в том, что локальные концентрации, которые определяют диффузию по поровым каналам сильно изменчивы на расстояниях порядка размера пор. Хотя уравнения диффузии (1), (3) верны для области пространства, ограниченной стенками пор, решение этих уравнений невозможно вследствие невозможности полностью

записать граничные условия на стенах. Поэтому при рассмотрении диффузии в пористых средах (наряду с другими процессами переноса) вводят осредненные параметры, характеризующие среду в малых областях. При этом, когда употребляют такие понятия как концентрация, поток, пористость в точке пористой среды, подразумевается, что это средние величины концентрации, диффузионного потока и др. для физически малого объема пористой среды, который фактически достаточно большой для осреднения по большому количеству составляющих его поровых каналов. Выводы теории переноса в пористых средах теряют силу для объектов, сравнимых с размером пор.

При рассматривании пористой среды как некой формальной сплошной среды возможно несколько отличающихся постановкой задач о диффузии, приводящих к различным определениям коэффициента диффузии.

Наиболее просто записываются уравнения диффузии, если концентрации диффундирующей примеси выражать на единицу объема пористой среды в целом, а диффузионный поток рассматривать как эффективный поток через единичную площадку в этой среде, тогда обобщением законов Фика будет [12]:

$$\begin{cases} j = -D_{\text{эфф}} \partial C' / \partial x, \\ \partial C' / \partial t = D_{\text{эфф}} \partial^2 C' / \partial x^2. \end{cases} \quad (4)$$

Однако эта система верна лишь в однородной пористой среде. Нетрудно видеть, что при переменной пористости ($m(x) \neq \text{const}$) и постоянной поровой концентрации ($C(x) = \text{const}$) диффузии нет, однако, градиент суммарной концентрации отличен от нуля. Поэтому в общем случае неоднородной среды естественным обобщением первого закона Фика для пористой среды будет

$$j_{\text{пор}} = -D \partial C / \partial x, \quad (5)$$

где C – концентрация в поровом растворе, а $j_{\text{пор}}$ – диффузионный поток по поровым каналам. Суммарный диффузионный поток через единичную площадку пористой среды получается умножением $j_{\text{пор}}$ на величину пористости m , так как m равна доле общей поверхности, приходящейся на поры, т.е.

$$j = m j_{\text{пор}} = -m D \partial C / \partial x. \quad (5a)$$

Интересно отметить, что D в уравнениях (5) и (5a) для однородной пористой среды равен $D_{\text{эфф}}$ в (4), так как в этом случае m можно вносить под знак производной, а $mC = C'$.

Используя уравнение (5a) и уравнение неразрывности в более общем виде (с учетом адсорбции, переменной пористости и химических превращений), можно получить соответствующее уравнение, которое и ложится в основу математических моделей диагенеза. В общем виде такое уравнение будет иметь вид:

$$\frac{\partial m(C + \Gamma)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(vC) - \frac{\partial}{\partial x} Dm \frac{\partial C}{\partial x} = q_{\text{обр}} - q_{\text{исч}}, \quad (6)$$

где Γ – количество адсорбированной на стенах примеси, приходящейся на единичный объем поровой воды; v – скорость фильтрации (объем

воды, протекающий через единичную площадку пористой среды за единицу времени); $q_{\text{обр}}$ и $q_{\text{исч}}$ – интенсивности образования и потребления примеси за счет химических реакций. В самом простом случае при $v = 0$, $m = \text{const}$, $D = \text{const}$, $q_{\text{обр}} = q_{\text{исч}} = 0$, $\Gamma = 0$ из (6) останется лишь уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (6a)$$

по форме совпадающее со вторым законом Фика. Система уравнений диффузии в пористой среде в виде (5a) и (6a) наиболее часто употребляется в литературе.

Возможен и другой подход, при котором сохраняется вид первого закона Фика $j = -D \frac{\partial C}{\partial x}$, а во второе уравнение войдет пористость:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (D/m)(\partial^2 C / \partial x^2).$$

Рассмотрим случай линейной адсорбции [13], когда $\Gamma = kC$, где k – константа сорбции. Для однородной среды ($v = 0$, $m = \text{const}$, $D = \text{const}$) при отсутствии химических превращений ($q = 0$) уравнение (6) сводится к следующему:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = [D/(1 + k)] (\partial^2 C / \partial x^2),$$

которое, если обозначить $D/(1 + k)$ как $D_{\text{эфф}}$, формально совпадает со вторым законом Фика. Часто этот закон лежит в основе обработки экспериментальных данных для определения коэффициента диффузии. В случае с адсорбцией полученное значение будет в $(1 + k)$ раз меньше того коэффициента, который стоит в уравнении диффузационного потока (5a).

Во избежание недоразумений необходимо всегда четко фиксировать не одно уравнение, а систему двух диффузационных уравнений. Если принять во внимание линейную адсорбцию, то диффузионная система может иметь вид:

$$\left| \begin{array}{l} j = -D_{\text{эфф}} m (1 + k) \frac{\partial C}{\partial x} \\ \frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{эфф}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \end{array} \right..$$

При рассмотрении диффузии в пористой среде естественно возникает вопрос, как связан коэффициент диффузии D , входящий в систему (5a) – (6a), с молекулярным коэффициентом диффузии примеси в поровой воде D_{μ} . Данные теоретических и экспериментальных исследований [14] говорят о том, что эта связь определяется величиной извилистости – χ , физический смысл которой не совсем ясен. Существует мнение [15], что $\chi = \theta^2$, где извилистостью называется θ – отношение истинного пути диффузии от точки к точке к кратчайшему расстоянию между ними, известны и другие точки зрения [14]. Общим во всех позициях является то, что существует эмпирический параметр, показывающий, во сколько раз средний диффузионный поток через единичную площадку порового пространства меньше диффузионного потока при таком же градиенте в свободном столбе воды. При этом подразумевается, что адсорбционного взаимодействия со стенками пор нет. Математически такая зависимость имеет вид:

$$D = D_{\mu} / \chi. \quad (7)$$

Таким образом, зная величину извилистости, можно определять коэффициенты диффузии в пористой среде для всех веществ, значение коэффициентов диффузии которых в воде с составом, аналогичным составу поровой воды, известны. В частности, известны коэффициенты диффузии многих газов в воде. И, казалось бы, можно рассчитать коэффициенты диффузии в осадках. Однако, во-первых, величина извилистости не для всех типов осадков известна, а во-вторых, вопрос о сорбционном взаимодействии углеводородных газов с осадками до сих пор остается открытым. В различных породах χ изменяется от 1 до 5 [14], в работе [16] делается вывод, что коэффициенты диффузии тяжелых углеводородных газов в осадочных породах на несколько порядков меньше молекулярных коэффициентов диффузии, что фактически означает огромную величину сорбционного взаимодействия этих газов со стенками пористой среды.

Проведение корректных диффузионных измерений может дать ответ также и на вопрос о степени сорбционного взаимодействия газов и частиц осадка.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В основе применяемой нами экспериментальной методики лежит процесс нестационарного диффузионного проникновения газа в образец осадка, описываемый уравнением (6а). Одномерность достигается тем, что форма диффузионной ячейки выбирается в виде цилиндра. Образец, находящийся в ней, представляет собой цилиндрический столбик осадка, ограниченного с боков и одного из оснований непроницаемыми стенками. Со стороны другого основания цилиндра в начальный момент времени $t = 0$ образец начинает контактировать с исследуемым газом. Предполагается, что до этого момента концентрация газа по всему образцу равна нулю и образец однороден. Концентрация газа на границе с образцами поддерживается за все время эксперимента постоянной, что означает постоянство концентрации растворенного в поровой воде газа на этой граничной поверхности.

При выполнении этих условий, записываемых в виде

$$\begin{cases} C = 0 & \text{при } t < 0, x > 0 \\ C = C_0 & \text{при } t > 0, x = 0, \end{cases} \quad (8)$$

а также при условии $t \ll L^2/D$, где L — длина образца, решение уравнения (6а) будет иметь вид [13] :

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-y^2) dy \right). \quad (9)$$

Для того чтобы определить коэффициент диффузии, надо определить связь какого-либо легко определяемого параметра с коэффициентом диффузии. На основании уравнения (9) можно получить выражение, связывающее полное количество прондиффундированного в осадок газа — Q и коэффициент диффузии [15] :

$$Q = (2/\sqrt{\pi}) C_0 \sqrt{Dt}. \quad (10)$$

Эта формула лежит в основе метода измерения D для диффузии ионов в осадке [15, 17]. Для оценки D с помощью (10) необходимо знание граничной концентрации. В экспериментах по диффузии газов непосредственное определение C_0 затруднено и к тому же приводит к большой погрешности.

Для того чтобы не проводить отдельного определения C_0 , нами использовался следующий прием. Весь образец разрезался на равные цилиндрические столбики и определялось количество газа в каждом столбике. Причем существенно, что достаточно определять лишь относительное количество газа. Каждое полученное значение пропорционально средней концентрации газа в данном столбике образца. Все значения должны ложиться на кривую, определяемую уравнением (5). Это уравнение для фиксированного времени описывает серию подобных кривых, отличающихся значениями C_0 и D (рис. 1). Из этой серии необходимо выбрать кривую, которая описывает реальный эксперимент, т.е. кривую, соответствующую конкретным значениям C_0 и D_0 . При случайном характере ошибок эксперимента "своя" кривая отличается от всех других тем, что квадрат отклонений экспериментально определяемых концентраций, соответствующих дискретным значениям x_i от значений, лежащих на теоретической кривой, минимален, а так как каждой конкретной кривой (9) однозначно соответствуют C_0 , D , то определение "своей" кривой однозначно определяет коэффициент диффузии. Необходимые вычисления проводились на ЭВМ. При этом использовалось уравнение (10). Так как величина Q легко определяется суммированием количеств газа во всех частях образца, то (10) дает связь между C_0 и D . При этом семейство кривых (9) становится однопараметрическим и выбор наилучшей кривой производится перебором значений одного параметра – C_0 или D .

Принципиальная схема диффузионной ячейки, в которой размещается образец и происходит диффузия, показана на рис. 2. Основными элементами являются стеклянная трубка 1, изготовленная из стеклянного шприца с отпиленным концом, поршень 2 с резиновым уплотнением 3 и приспособлением для шагового перемещения 4. Герметизированный насадок для газа представляет собой кусок резиновой трубы 5 соответствующего диаметра и заглушку 6 с резиновой мембранный 7.

Образец для исследований отбирается из колонки осадков, принесенных на борт судна геологической трубкой или дночерпателем. При отборе образца трубка 1 вдавливается в осадок, а поршень, первоначально находящийся в крайнем левом положении перемещается вправо. При отборе необходимо следить, чтобы между осадком и поршнем не образовалось воздушного прослоя. Излишки осадка с левого открытого торца отборной трубы срезаются проволочным резаком так, чтобы получилась ровная торцевая поверхность осадка. Далее на левый конец трубы одевается насадок. Диаметр резиновой трубы 5 подбирается таким образом, чтобы обеспечить надежную герметизацию трубы 1 за счет упругости резины. При одевании насадка резиновое уплотнение 7 не вставляется, чтобы не образовалось избыточного давления в насадке. После установления мембранны 7 вся диффузионная ячейка помещается в стакан с водой и устанавливается в термостат, что необходимо для дополнительной герметизации. После установления температуры в образце (приблизительно 1 ч),

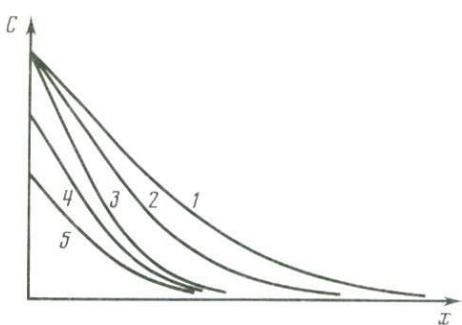


Рис. 1

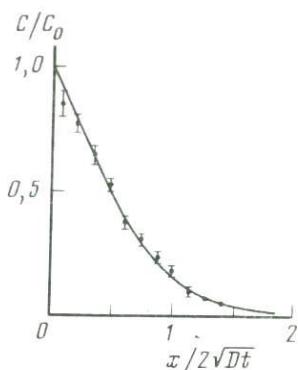


Рис. 3

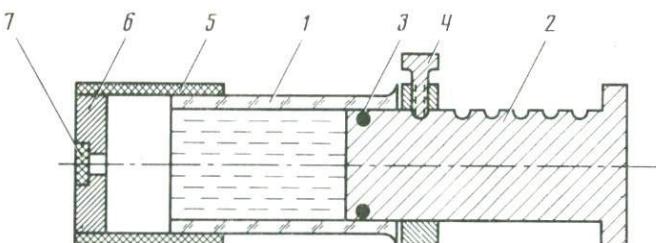


Рис. 2

Рис. 1. Семейство решений уравнения диффузии (6а) с условиями (8) для фиксированного t и разных значений параметров C_0 и D : $D_1 = D_3$; $D_2 = 2D_3$; $D_3 = D_4 = D_5$

Рис. 2. Принципиальная схема диффузионной ячейки

Рис. 3. Теоретическое (сплошная кривая) и экспериментальное (точки) распределение метана в образце

в насадок при помощи шприца через мембрану 7 вводится исследуемый газ, при этом избыток газа отводится через вторую шприцевую иголку, также введенную в насадок через мембрану 7. Последующая выдержка в термостате осуществлялась в течение суток. При этом диффузионное проникновение газа в осадок ограничивалось 2,5–3 см при длине образца 6–8 см, т.е. диффузия газов в образец протекала так же, как и в образце с бесконечной протяженностью (т.е. выполнялось условие $t \ll L^2/D$).

После выдерживания в термостате производится разборка ячейки, для чего вначале высвобождается мембрана 7, а затем снимается насадок. Далее при помощи шагового механизма (шаг 0,2 см) образец по частям выталкивается из трубки. Каждая часть срезается проволочным резаком и помещается в герметично закрывающуюся банку. Предварительно в каждую из банок заливается фиксированное количество дистиллированной воды и помещается тефлоновая палочка для размешивания. После закрытия крышек в каждой из банок должно оставаться строго заданное

количество воздуха. Выдергивание банок в течение суток с периодическим встряхиванием приводит к диспергированию образца и установлению равновесия между жидкой и газовой фазами (см. наст. кн. С. 248–251). Газ из газовой фазы отбирается при помощи шприца и анализируется на хроматографе. Величины хроматографических пиков прямо пропорциональны средней концентрации газа в анализируемых столбиках осадка, они используются для расчетов без дополнительного пересчета.

Точность измерений. Среднеквадратичная ошибка измерения концентрации газа в каждой части образца составляет $\sim 6\%$. Среднеквадратичное отклонение экспериментально определенных концентраций метана от теоретического распределения составляло $5\text{--}7\%$. Как правило, анализировалось 12 интервалов, т.е. наилучшая кривая распределения концентраций по длине образца строилась на основании 12 точек. Ошибка в определении коэффициента диффузии составляет $\sim 5\%$. На рис. 3 представлены данные типичного эксперимента, где по оси абсцисс отложена безразмерная длина $x/2\sqrt{Dt}$, а по оси ординат — безразмерная концентрация C/C_0 . В таких координатных осях все семейство кривых решений уравнения (6) сводится к одной кривой (см. рис. 3, точками отмечены измеренные значения концентраций).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование подверглись глубоководные осадки центральной части Атлантического океана, полученные во 2 рейсе НИС "Академик Николай Страхов" в декабре–апреле 1985–1986 гг. Осадки, как правило, представляли собой глубоководные терригенно-карбонатные илы. Параллельно с диффузионными измерениями определялись физические свойства осадков: влажность w , пористость m и плотность. Физические свойства осадков несущественно изменялись в изученных разрезах (до 4 м). Как правило, отклонения не превышали 10% даже при ярко выраженной литологической неоднородности осадков. Диффузионные измерения обычно проводились при температуре 9°C . Диффундирующий газ — в основном метан, в отдельных экспериментах использовались тяжелые углеводородные газы. Всего проведено ~ 30 определений коэффициентов диффузии, объем измерений ограничивался существенными затратами времени на каждый эксперимент (~ 2 сут). Проводились также измерения диффузии углеводородных газов в искусственных образцах — тонкосернистых водонасыщенных песках. Как правило, исследовалась диффузия в направлении, параллельном направлению отбора осадков, геологической трубкой, а в отдельных экспериментах для сравнения изучалась диффузия в перпендикулярном направлении. Различия измеренных D находятся в пределах погрешности эксперимента.

Основные результаты экспериментов приведены в табл. 1 и 2. Значения D в табл. 1 получены при использовании диффузионной ячейки, изготовленной из шприца объемом 5 мл. Диффузия смеси нескольких углеводородных газов исследовалась на диффузионной ячейке большего диаметра (из шприца объемом 20 мл). При этом условия диффузии для каждого газа были строго идентичны.

Таблица 1
Значения коэффициента диффузии метана в осадках (при $t = 9^\circ\text{C}$)
и их физические свойства

Станция	Интервал, см	$D \cdot 10^5$, $\text{см}^2/\text{с}$	Влажность, мас.%	Пористость
34 ($15^\circ 15,1'$ с.ш. $50^\circ 48,0'$ з.д.)	10–20	0,54	47	0,76
	190–200	0,55	44	0,73
	240–250	0,56	47	0,76
	240–260	0,55	47	0,76
35 ($15^\circ 36,1'$ с.ш., $50^\circ 15,0'$ з.д.)	20–30	0,60	50	0,79
	90–100	0,58	51	0,79
	140–150	0,55	50	0,79
47 ($23^\circ 04,4'$ с.ш., $20^\circ 14,2'$ з.д.)	60–70	0,61	52	0,80
	175–190	0,60	47	0,75
	175–190*	0,57	47	0,75
49 ($22^\circ 49,2'$ с.ш., $20^\circ 30,2'$ з.д.)	0–10	0,50	42	0,71
	250–260	0,49	41	0,70
Водонасыщенный песок		0,58**	23	0,49
		0,56	23	0,49

* Образец отбирался поперек геологической трубы.

** Значения D измерялись для пресной воды, в таблице приведены значения, пересчитанные для морской воды по [15].

Таблица 2

Значения коэффициентов диффузии углеводородных газов в различных средах,
пересчитанные для температуры 9°C , $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$

Диффузионная среда, станция	Метан	Пропан	Изобутан
Водонасыщенный песок (морская вода)	0,55	0,41	0,35
ст. 35 ($15^\circ 36,1'$ с.ш., $50^\circ 15,0'$ з.д.), интервал 80–90 см	0,56	0,43	0,36
ст. 49 ($22^\circ 49,2'$ с.ш., $20^\circ 30,2'$ з.д.), интервал 250–260 см	0,49	0,35	0,34
ст. 47 ($23^\circ 04,4'$ с.ш., $20^\circ 14,2'$ з.д.), интервал 175–190 см	—	0,38	0,33
Морская вода*	1,0	0,65	—

* Данные взяты из работы [19], пересчет для морской воды и температуры 9°C осуществлен по [15].

При анализе полученных данных обращает на себя внимание следующий факт: разброс значений параметров D , w , t в изученных осадках невелик. Свойства осадков мало меняются по разрезу колонок. Это оправдывает представление об однородности среды при построении математических моделей диагенеза. Для работы в рамках такой однородной модели пред-
260

ставляет интерес среднее значение D_{CH_4} для разных колонок и разных интервалов, которое равно $(0,57 \pm 0,02) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (при 9°C). Это значение совпадает со средним значением D_{CH_4} в водонасыщенном песке. Такое совпадение говорит о том, что диффузионная извилистость, измеренная по метану, в песке и естественных осадках одинакова. Используя величину D_{CH_4} в воде [19], пересчитанную для температуры экспериментов и солености морской воды по [15], получаем, что извилистость равна 1,8. В работе [15] на основании диффузии анионов получена для естественных осадков величина извилистости тоже равная 1,8 (в [15] диффузионная извилистость равносильна параметру θ^2/α). Таким образом, можно сделать вывод, что закономерности диффузии анионов и метана в глубоководных океанических осадках одинаковы — адсорбционного взаимодействия газов с частицами осадка нет.

Наиболее сильное влияние на коэффициент молекулярной диффузии оказывает изменение температуры. Так как коэффициент извилистости не зависит от температуры, то при отсутствии адсорбции зависимость среднего значения D_{CH_4} в осадках от температуры легко выразить аналитически, с относительной погрешностью в пределах 5% эта зависимость будет иметь вид:

$$D_{\text{CH}_4} = (0,41 + 0,019t) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с},$$

где t — температура, $^\circ\text{C}$.

Адсорбция углеводородов на частицах сухих глин очень велика. В водонасыщенных глинах адсорбция газов на минеральных частицах становится незначительной вследствие гидрофильности этих частиц. Однако органическое вещество, по-видимому, даже в водной среде может заметно сорбировать углеводородные газы (УВГ). В исследуемых нами осадках содержание органического углерода было невелико, в среднем 0,2–0,6%. В обогащенных же органическим веществом осадках возможно влияние адсорбции на диффузию, причем для тяжелых УВГ это влияние должно быть более значительным.

В проведенных нами немногочисленных экспериментах со смесью УВГ (табл. 2) проявилась нестабильность УВГ. Так, например, при диффузии в водонасыщенном песке для каждого из трех газов (CH_4 , C_3H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) при малом разбросе точек относительно наилучшей кривой распределения концентраций получились одинаковые величины извилистости для CH_4 и C_3H_8 . Это говорит об отсутствии в песке адсорбции УВГ, что и следовало ожидать из-за малой удельной поверхности песка. Значение $D_{i\text{-C}_4\text{H}_{10}}$ в воде неизвестно, поэтому вычислить извилистость по диффузии $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ не представляется возможным. Из наших экспериментов можно получить, кстати, величину D для изобутана в воде. Основываясь на предположении об отсутствии адсорбции и на вычисленном значении извилистости, получим $D_{i\text{-C}_4\text{H}_{10}} = (0,60 \pm 0,05) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (при $t = 9^\circ\text{C}$).

В опытах по диффузии УВГ в естественных осадках разброс значений измеряемых концентраций пропана и изобутана в два с лишним раза превышает разброс для метана. Возможно, это связано с локальными неоднородностями в распределении по образцу органического вещества.

Таким образом, погрешность в определении $D_{\text{C}_3\text{H}_8}$ и $D_{i\text{-C}_4\text{H}_{10}}$ увеличивается до 10–12%. В пределах этой погрешности мы не можем сделать

вывод об избирательном влиянии частиц глубоководных осадков на диффузию различных газов.

Проведение подобных экспериментов в более контрастных по содержанию органического вещества осадках может прояснить этот вопрос. Для использования расчетов миграции тяжелых УВГ по однородной модели вполне оправдано применение полученных нами величин D .

ВЫВОДЫ

Опыт работы по описанной методике в экспедиционных условиях показал ее высокую надежность, простоту и хорошую воспроизводимость результатов, получаемая точность измерения D находится на уровне измерений этих параметров в стационарных лабораторных условиях. Высокая точность измерения позволяет использовать разработанную методику для определения D в неоднородных осадках, что необходимо для построения неоднородной модели диагенеза УВГ (и других газов), которая могла бы служить для объяснения послойных вариаций газосодержания в таких осадках.

Измерения коэффициента диффузии метана в глубоководных осадках проведены впервые, полученные значения хорошо согласуются с теоретическими представлениями и могут быть использованы в расчетах по диагенетическим моделям. Для расчета потоков углеводородных газов необходимо учитывать величину пористости осадков, которая также определялась нами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bernard B.B.* // Deep-Sea Res. A. 1979. Vol. 26. P. 429–443.
2. *Devol A.M.* // Limnol. and Oceanogr. 1983. Vol. 28, N 4. P. 732–738.
3. *Martens C.S., Berner R.A.* // Ibid. 1977. Vol. 22, N 1. P. 10–25.
4. *Berner R.A.* Principles of chemical sedimentology. N.Y.: Graw-Hill, 1971. 209 p.
5. *Lerman A.* Geochemical processes in water and sediment environments. N.Y.: Wiley, 1979. 481 p.
6. *Rice D.C., Claypool G.E.* // AAPG Bull. 1981. Vol. 65, N 1. P. 5–25.
7. Чесский Н.В., Царев В.П., Никитин С.П. Исследование и прогнозирование условий накопления ресурсов газа в газогидратных залежах. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1983. 156 с.
8. Егоров А.В., Троцюк В.Я. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287, № 2. С. 974–977.
9. Седов А.И. Механика сплошной среды. М.: Наука, 1976. Т. I. 536 с.
10. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.
11. Баренблат Г.И., Ентов В.М., Рыжик В.М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. М.: Недра, 1984. 208 с.
12. Антонов П.Л. // Геохимические методы поисков нефти и газа. М.; Л.: Гостоптехиздат, 1953. Вып. 1. С. 39–54.
13. Николаев Н.И. Диффузия в мембранных. М.: Химия, 1980. 232 с.
14. Марморштейн П.М. Коллекторские и экранирующие свойства осадочных пород при различных термодинамических условиях. Л.: Недра, 1975. 160 с. (Тр. НИИГА; Т. 180).
15. *Li Y.H., Gregory S.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1974. Vol. 38, N 5. P. 703–714.
16. *Leythaeuser D., Shaefer R.G., Yukler A.* // Nature. 1980. Vol. 284, N 5756. P. 522–525.
17. *Goldhaber M.B. et al.* // Amer. J. Sci. 1944. Vol. 227. P. 193–237.
18. Унтерспун П.А., Бонолли Л., Сахорес Дж.Дж. // Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М.: Недра 1972. С. 188–197.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора	3
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ	
<i>А.Г. Розанов.</i> Окислительно-восстановительные процессы в морских осадках и методы их исследования	5
<i>Л.В. Голицына, Ю.А. Жигалов.</i> Определение аминокислот в морских донных осадках и взвеси	44
ИЗУЧЕНИЕ ФОРМ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ	
<i>Г.Д. Супаташвили, Г.А. Махарадзе.</i> Формы нахождения элементов в природных водах и их зависимость от ионных потенциалов	52
<i>Г.А. Махарадзе, Г.М. Варшал, Г.Д. Супаташвили.</i> Исследование комплексообразования ионов меди с фульвокислотами, выделенными из природных вод	61
<i>Г.А. Махарадзе, Г.Д. Супаташвили.</i> Существующие соединения меди в поверхностных водах	69
<i>Т.К. Велюханова, Г.М. Варшал, Н.Н. Баранова, В.П. Колотов.</i> О содержании и формах нахождения золота в природных водах	74
<i>И.Я. Кощеева, Г.М. Варшал.</i> Химические формы рутения (IV) в природных водах (по данным модельных экспериментов)	92
<i>И.В. Кубракова, Г.М. Варшал, Ю.Ф. Погребняк, Т.Ф. Кудинова.</i> Формы миграции платины и палладия в природных водах	104
МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
<i>Л.С. Хинтибидзе, Г.Д. Супаташвили, Н.К. Карсанидзе.</i> Определение иода и брома в объектах окружающей среды	120
<i>Л.Н. Симонова, М.Гранда, Э. Перес.</i> Концентрирование меди соосаждением на дисульфиде нафтильвисмутола и определение ее методом атомной абсорбции	132
<i>Л.Н. Симонова, И.М. Брускина, Э. Перес, А.Д. Хлыстова.</i> Концентрирование меди и кадмия на силикагелях, модифицированных N,S-содержащими реагентами	136
<i>Л.Н. Симонова.</i> Комплексообразование олова (II) и олова (IV) с нафтильвисмутолом и его аналитическое использование	141
<i>Э.А. Остроумов, В.А. Кулумбекашвили.</i> Хинальдиновая кислота как реагент для отделения цинка, меди от галлия и индия, индия от мышьяка, сурьмы и олова	146
<i>В.А. Кулумбекашвили, М.С. Тетрашвили, Э.А. Остроумов.</i> Применение производных гидроксиламина в химическом анализе. Отделение и определениевольфрама, молибдена, ванадия и олова при помощи N-циннамоилфенилгидроксиламина	166
<i>А.Г. Марунков, Т.В. Реутова, Н.В. Чекалин, И.С. Сироткина.</i> Применение лазерной спектроскопии для определения свинца в природных водах	237
<i>Э.А. Остроумов, С.В. Храмов.</i> Отделение марганца от кальция и магния при помощи тиоацетамида при анализе морских железомартанцевых конкреций	241
ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОВОГО СОСТАВА ОСАДКОВ	
<i>А.М. Большаков, А.В. Егоров.</i> Методика исследований газового состава проб воды и донных осадков	248
<i>А.В. Егоров, А.М. Большаков.</i> Определение коэффициентов диффузии метана и других газов в морских осадках	252
	263

Научное издание
ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОРСКИХ ОСАДКОВ

*Утверждено к печати
Институтом океанологии им. П.П. Ширшова
Академии наук СССР*

Редакторы *Т.А. Айзатулин, Т.П. Трифонова*
Художественный редактор *Л.В. Кабатова*
Технический редактор *Л.Н. Богданова*
Корректор *Е.А. Мишина*

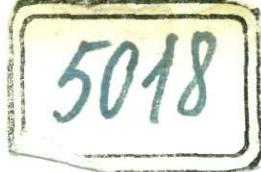
Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатывающих автоматах

ИБ № 37140

Подписано к печати 08.07.88. Т — 12755
Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная
Усл.печ.л. 16,5. Усл.кр.-отт. 16,8. Уч.-изд.л. 19,9
Тираж 600 экз. Тип. зак. 413. Цена 4р.10к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12



В сборнике представлены статьи, посвященные методам химического анализа, применяемым при изучении химических процессов, протекающих в осадках. Рассмотрены методы исследования окисительно-восстановительных процессов, изучения форм химических соединений отдельных элементов, изучения газового состава морских осадков. Предлагаемые методы достаточно универсальны и могут быть использованы при анализе различных объектов: минералов, руд, продуктов обогащения, сплавов, а также при геохимических исследованиях.

Книга рассчитана на химиков-аналитиков, геохимиков, литологов и океанологов.

