

Определение  
рудных  
и рассеянных  
металлов  
в минеральном  
сырье

# Определение рудных и рассеянных металлов в минеральном сырье

Под редакцией Г. В. ОСТРОУМОВА

3872



МОСКВА «НЕДРА» 1982



**Определение** рудных и рассеянных металлов в минеральном сырье/ Любимова Л. Н., Пахомова К. С., Щербов Д. П. и др. Под ред. Г. В. Остроумова, М., Недра, 1982. 256 с.

Всесторонне рассмотрен анализ минерального сырья на медь, цинк, кадмий, ртуть, галлий, индий, таллий, германий, олово, свинец. Элементы объединены по близости геохимических, химических и аналитических свойств. Для каждого из них приведены форма нахождения в природе, объекты анализа, строение атома, физические и химические свойства, аналитическая характеристика. Описаны существующие методы их определения в различных геологических объектах и дана сравнительная оценка методов (чувствительность, точность, экономичность). Особое внимание уделено анализу полиметаллических и оловянных руд. Дана минералогическая характеристика руд. Рассмотрены все определяемые компоненты и применяемые методы их разделения и анализа.

Для геологов, минералогов и других специалистов, занимающихся изучением состава минерального сырья, в качестве справочного и методического руководства, а также для научно-технического персонала аналитических лабораторий геологической службы. Табл. 12, ил. 13, список лит.— 76 назв.

Авторы: Л. Н. Любимова, К. С. Пахомова, Д. П. Щербов, И. З. Самонов, М. А. Матвеец, Д. Н. Лисицына, А. И. Иванкова, Р. Н. Плотникова, Г. В. Остроумов, И. С. Столяров, В. А. Хализова, А. А. Чернова

Рецензент д-р хим. наук Б. Я. Каплан (Гиредмет)

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Настоящая книга представляет собой методическое руководство по определению меди, цинка, кадмия, ртути, галлия, индия, таллия, германия, олова и свинца в минеральном сырье. В книгу наряду с методиками, утвержденными Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) при Всесоюзном научно-исследовательском институте минерального сырья (ВИМС), включены также другие методики, широко проверенные на практике и, по мнению авторов, заслуживающие внимания.

При характеристике аналитических методик выделены те их параметры и особенности, с учетом которых можно выбрать методику, оптимальную для решения поставленной задачи. Практически все методики относятся к III категории точности; если методика имеет другую категорию, то это указывается в тексте.

В публикуемых материалах учтены как результаты научных исследований, так и опыт работы лабораторий производственных геологических организаций. Особенно большой вклад в совершенствование методик внесли П. И. Васильев, Е. М. Гельман, Т. А. Ухина, Т. В. Гуркина, Е. П. Стрельникова и др.

Авторы выражают искреннюю благодарность А. Л. Якубовичу, А. К. Русанову, И. В. Сорокину, Л. Д. Долаберидзе, С. М. Пржиалговскому, Г. Н. Цамеряну, Н. Т. Батовой, Н. П. Иванову, Т. Я. Беловой, Е. Ю. Пантелеевой, И. И. Назаренко, М. А. Воронковой, В. Н. Пятовой, Л. П. Волковой, Э. А. Антоновой, В. Л. Шахмину и А. Л. Боровиковой, предоставившим материал для написания отдельных разделов книги, В. Г. Хитрову, И. Ю. Соколову и В. В. Аносову за ценные советы, сделанные при прочтении рукописи, а также К. Н. Рюминой и А. Я. Алексеевой за большую помощь при подготовке рукописи к печати.

Общие вопросы отбора и подготовки проб для анализа, метрологии и контроля качества аналитических работ, а также научные основы методов установления элементного и фазового состава минерального сырья подробно освещены в книге «Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов», вышедшей в 1979 г.



Рассмотрение в одной книге аналитических свойств, поведения в природных процессах и методов определения 10 халькофильных элементов (Cu, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn и Pb) не случайно. Данные элементы имеют близкие аналитические свойства. Эта близость свойств обусловлена обычным химическим сходством элементов одной подгруппы периодической системы элементов Д. И. Менделеева (подгруппы цинка, галлия и германия). Элементы, расположенные в разных группах системы Д. И. Менделеева, имея одинаковое строение внешней электронной оболочки атома, а также обладают близкими свойствами.

Положение элементов в периодической системе Д. И. Менделеева определяет не только степень их химического сродства, но и характер нахождения их в природе. В природе эти элементы обнаруживают одинаковое поведение в эндогенных процессах, происходящих в земной коре, и поэтому часто локализируются в одних и тех же породах. Более того, одни из них (Cu, Zn, Sn, Pb) образуют минералы одного типа — сульфиды или продукты их окисления, а другие (Cd, Ga, In, Tl, Ge) не образуют собственных минералов и входят в состав минералов главных металлов в качестве изоморфной примеси. Ртуть можно отнести и к той и другой группе, так как она образует собственные минералы в эндогенных промышленных месторождениях и входит как примесь в минералы других элементов.

В природе минералы главных металлов образуют крупные промышленные скопления. Такие руды являются комплексным сырьем для получения из них не только главных металлов, но и элементов-примесей, стоимость которых часто превышает стоимость главных металлов. Как правило, технологическая переработка руд, а следовательно, и их анализ на разных стадиях геологоразведочных и технологических исследований строится также комплексно.

Все перечисленное выше делает обоснованным и целесообразным рассмотрение состояния аналитической химии и методов определения 10 халькофильных элементов в минеральном сырье в одной книге.

1.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ  
И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕДИ

В природных условиях медь образует крупные скопления, часто имеющие промышленное значение. По уровню производства и потребления среди других металлов она занимает третье место (после железа и алюминия).

Среднее содержание меди в земной коре, по А. П. Виноградову,  $4,7 \cdot 10^{-3}\%$ . Наиболее высокое ее содержание характерно для основных ( $1 \cdot 10^{-2}\%$ ), более низкое — для средних ( $3,5 \cdot 10^{-3}\%$ ) и самое низкое — для кислых ( $2 \cdot 10^{-3}\%$ ) магматических пород. Содержание меди в осадочных породах  $5,7 \cdot 10^{-3}\%$ , в почвах  $2 \cdot 10^{-3}\%$ , в океанической воде  $3 \cdot 10^{-7}\%$  [10].

Геохимические свойства меди определяются ее принадлежностью к группе халькофильных элементов (по В. М. Гольдшмиду), проявляющих химическое родство с серой. В связи с этим в большинстве промышленных месторождений она присутствует в сульфидной форме. Исключение составляют только некоторые полностью окисленные первично сульфидные месторождения. Другие халькофильные элементы (цинк, галлий, германий, мышьяк, селен, палладий, серебро, кадмий, индий, олово, сурьма, теллур, золото, ртуть, таллий, свинец и висмут) в том или ином количестве являются постоянными спутниками меди в большинстве эндогенных месторождений. Кроме того, совместно с медью в сульфидных рудах, как правило, присутствуют железо, часто никель, нередко молибден, кобальт и платиноиды.

В поверхностных условиях сульфиды меди неустойчивы и разлагаются. Медь переходит в степень окисления два, преимущественно в сульфатную форму. Соли меди (II) легко растворяются, что обуславливает широкую миграцию меди в водной среде в виде истинных и коллоидных растворов. Подвижность ионов меди (II) в водных растворах зависит от кислотности среды, с понижением кислотности она уменьшается. Осадителями меди из растворов являются карбонатные породы, сульфиды других тяжелых металлов (пирит, сфалерит и др.), органические соединения.

В карбонатных породах, нейтрализующих кислотную среду, медь фиксируется в виде труднорастворимых карбонатов (малахит, азурит), возможно появление также разнообразных арсенатов, фосфатов, силикатов и других соединений. При этом силикаты обычно осаждаются из гелей. В результате взаимодействия сульфата меди с сульфидами, в том числе и с халькопиритом, образуются вторичные сульфиды меди — халькозин, ковеллин, реже борнит, которые в восстановительной среде (ниже уровня грунтовых вод) концентрируются в зоне вторичного сульфидного обогащения.



ния. Куприт и тенорит, так же как брошантит, атакамит и некоторые другие минералы, образуются в зоне окисления как промежуточные продукты окисления сульфидов. Обычно они быстро замещаются другими соединениями меди, наиболее часто малахитом. Иногда за счет восстановления куприта в поверхностных условиях образуется самородная медь.

Органические соединения, создающие восстановительные условия среды, способны осаждать медь из сульфатных растворов в форме сульфидов и других соединений. В частности, известны случаи фиксации меди в современных накоплениях меди в болотном торфе в форме металлоорганических соединений.

В природе известно около 200 медьсодержащих минералов. Основные из них, имеющие промышленное значение, перечислены ниже (в порядке, приблизительно отвечающем их практической значимости):

	Содержание Cu, %
Халькопирит $\text{Cu FeS}_2$	34,5
Борнит $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	52—65
Халькозин $\text{Cu}_2\text{S}$	79,8
Кубанит $\text{CuFe}_2\text{S}_3$	22—24
Блеклые руды $3(\text{Cu, Ag})_2\text{S} \cdot (\text{Fe, Zn, Hg})\text{S} \cdot (\text{Sb, As, Bi})_2\text{S}_3$	22—53
Энаргит $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	48,3
Ковеллин $\text{CuS}$	66,5
Малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57,4
Азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55,5
Хризоколла $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,1
Брошантит $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56,2
Атакамит $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	59,5
Куприт $\text{Cu}_2\text{O}$	88,8
Тенорит $\text{CuO}$	79,8
Самородная медь $\text{Cu}$	98—100

Главные из этих минералов — халькопирит, борнит и халькозин, на долю которых приходится свыше 90% мировых запасов и добычи меди. Кубанит в существенных количествах встречается только в медно-никелевых рудах. Блеклые руды и энаргит являются обычной примесью сульфидных руд; входящие в их состав мышьяк и сурьма — вредные примеси. Остальные минералы характерны только для зоны окисления, хотя самородная медь иногда образует и самостоятельные месторождения в миндалекаменных эффузивах и агломератах.

По условиям образования, минеральному и вещественному составу руд, морфологии, размерам и условиям залегания рудных тел месторождения меди разделяются на девять промышленно-генетических типов (табл. 1). В СССР главное значение в запасах и добыче меди имеют четыре промышленных типа месторождений: медно-никелевый, медистых песчаников и сланцев, медноколчеданный и медно-порфиновый; в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах только два — медно-порфиновый и медистых песчаников и сланцев. Практическое значение кварцево-сульфидных и скарновых месторождений в целом ограниченное, остальных типов — незначительное.

Средние содержания меди в различных минеральных типах руд основных промышленно-генетических типов месторождений меди колеблются в пределах 0,3—5%. Содержания в них основных попутных компонентов варьируют еще в большей степени, составляя в среднем для платиноидов, Au, Re —  $10^{-6}$ — $10^{-4}$ %, для Ag, Se, Te, In, Tl, Ga, Ge —  $10^{-4}$ — $10^{-3}$ %, для Mo, Bi, Cd, Co —  $10^{-3}$ — $10^{-2}$ %, для Zn, Pb, Ni, P, Ti, V —  $10^{-1}$ — $n$ %, для S и Fe (магнетитового) —

ТАБЛИЦА 1

Минеральные типы и вещественный состав руд основных промышленно-генетических типов месторождений меди

Тип месторождения	Минеральный тип руды	Среднее содержание меди, %	Основные и обычно присутствующие попутные компоненты
Медно-порфировый	Молибденит-халькопиритовый, кварцево-халькопиритовый, халькозинный	0,4—1,2	Mo (Re, Au, Ag, Se, Te)
Медистые песчаники и сланцы	Халькопирит-борнит-халькозинный	1,2—3,5	Ag
Медноколчеданный	Халькопирит-сфалерит-пиритовый (пирротинный)	1,2—4,0	(Re, Se, Te, Pb, Zn, Co) Zn, S, Au, Ag (Cd, Se, Te, In, Tl, Ge)
Медно-никелевый	Пентландит-халькопирит-пирротинный	0,3—5,0	Ni, Co, S, Pt (Pd, Os, Ir, Ru, Rh, Au, Ag, Se, Te) Au, Ag (Se, Te, Pb, Zn, Bi)
Кварцево-сульфидный (жильный)	Кварцево-халькопиритовый	1,5—5,0	Au, Ag (Se, Te, Pb, Zn, Bi)
Скарновый	Халькопирит-магнетитовый	1,5—3,0	Fe, Au, Ag (Co, Mo, Se, Te)
Самородной меди	Медно-цеолитовый	1,0—2,0	Ag
Карбонатитовый	Борнит-пирротин-магнетитовый	0,5—0,8	Fe, P (Se, Te)
Ванадиево-железо-медный	Борнит-пирротин-магнетитовый	0,5—1,2	Fe, Ti, V, P (Se, Te, Pd)

$n$ — $n \cdot 10$ %. В качестве вредных примесей в медных рудах часто встречаются мышьяк и сурьма ( $10^{-3}$ — $10^{-2}$ %), иногда ртуть ( $10^{-4}$ %). В комплексных полиметаллических рудах, а также в рудах Fe, Sn, W, Mo, Au, Bi медь обычно присутствует в количествах от  $10^{-2}$  до  $10^{-1}$ %.

Суммарная ценность попутных компонентов в медных рудах нередко превышает ценность самой меди. Поэтому необходимость в анализах медных руд на попутные компоненты часто возникает уже в процессе поисково-оценочных работ. При разведочных работах рядовые геологические пробы помимо меди анализируются только на основные попутные компоненты (см. табл. 1), содержания обычно присутствующих в медных рудах редких и рассеянных



Элементов определяется в групповых пробах или в продуктах, получаемых при испытаниях технологических проб.

Для вскрытия разнообразного минерального сырья и продуктов его переработки и перевода меди в растворимое состояние применяют различные способы [16]. Медные сульфидные и окисленные минералы и руды растворяются в минеральных кислотах только в окислительной среде. Это или одна азотная кислота, или азотная кислота в смеси с другими кислотами. Окислительная среда необходима, чтобы соединения  $\text{Cu (I)}$  перевести в соединения  $\text{Cu (II)}$ . Будучи сильным окислителем, азотная кислота при растворении сульфидных минералов одновременно с медью окисляет сульфидную серу до сульфатной. Однако процесс окисления может идти не до конца и заканчиваться образованием элементной серы, которая окклюдирует на своей поверхности значительные количества меди. Чтобы избежать образования элементной серы и тем самым исключить потери меди, обработку пробы ведут разбавленной азотной кислотой при нагревании или концентрированной на холоду. Так как азотная кислота, как правило, мешает дальнейшему определению меди химическими методами, после окончания разложения ее удаляют из раствора упариванием с  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

При определении низких содержаний меди, которая присутствует в силикатных породах в виде изоморфной примеси, для перевода ее в раствор пробы разлагают фтористоводородной кислотой в смеси с другими минеральными кислотами (азотной, хлорной). В некоторых случаях пробы вначале разлагают соляной и азотной кислотами, а затем доплавляют нерастворимый остаток в платиновом тигле с содой или смесью соды и поташа. Плав растворяют в соляной кислоте и присоединяют к основному раствору. Пробы разнообразного состава переводят также в раствор сплавлением с содой и бурой.

## 1.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕДИ

Медь — химический элемент побочной подгруппы первой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Ее порядковый номер 29, атомная масса 63,54. Известны два стабильных изотопа меди с массовыми числами 63 (68,94 %) и 65 (31,06 %) \*.

В результате воздействия различных частиц и гамма-квантов высокой энергии на ядра меди образуются радиоактивные изотопы меди или других элементов. Многие из этих изотопов могут быть использованы в аналитической практике для определения содержания меди в природных объектах. Чаще других используют реакцию ( $n, \gamma$ ), на которой основан нейтронно-активационный метод. Под действием потока тепловых нейтронов ядерного реактора

---

\* Здесь и в других главах в аналогичных случаях в скобках указано содержание элемента в природной смеси.

из двух стабильных изотопов меди образуются радиоактивные изотопы (табл. 2) [15].

В настоящее время, как правило, разрабатывают схемы многоэлементного анализа, который основан целиком на инструментальном или радиохимическом вариантах нейтронно-активационного анализа, а чаще всего на их сочетании. С развитием полупроводниковой техники и многоканальной гамма-спектрометрической аппа-

ТАБЛИЦА 2

Изотопы меди

Стабильные	Реакция	Радиоактивные					
		Мас-совое число	Период полу-распада	Тип распада	Энергия излучения, кэВ		Сечение захвата тепловых нейтронов, $\cdot 10^{-28}$ м <sup>2</sup>
					$\beta$ -частиц	наиболее интенсивной $\gamma$ -линии	
63	$n, \gamma$	64	12,8 ч	$\beta^+, \beta^-$ Э. з	6573 $\beta^+$ 5713 $\beta^-$	1340	4,03
65	$n, \gamma$	66	5,1 мин	$\beta^-$	2630 1640	1039	2,17
63	$\gamma, n$	62	9,8 мин	$\beta^+, \beta^-$	2920	511	—

\* Здесь и далее Э. з. — электронный захват.

ратуры с высоким разрешением исчезла необходимость полного радиохимического разделения элементов, стало возможным групповое выделение, что значительно ускорило и упростило химическую подготовку проб к анализу и позволило использовать прогрессивные методы разделения, такие как экстракция и ионный обмен [4, 26, 36, 67, 68, 70].

Взаимодействие  $\gamma$ -квантов с ядром элемента (фотоядерная реакция) отличается от их взаимодействия с тепловыми нейтронами. Из всех возможных фотоядерных реакций наиболее вероятна реакция ( $\gamma, n$ ), если облучение проводить  $\gamma$ -квантами с энергией  $\sim 10$  МэВ. Эта реакция обладает наименьшей пороговой энергией и наибольшим сечением. При облучении меди  $\gamma$ -квантами протекает реакция  ${}^{63}\text{Cu}(\gamma, n){}^{62}\text{Cu}$ . Образующийся радиоактивный изотоп  ${}^{62}\text{Cu}$  имеет период полураспада 9,8 мин. Определение содержания меди проводят по наиболее чувствительной энергии  $\gamma$ -квантов 0,511 МэВ [33, 63, 72] (см. табл. 2).

Например, медь в полиметаллических рудах можно определять в пучке тормозного излучения бетатрона с энергией 10,9 МэВ на расстоянии 0,5 м от платиновой мишени. Предел обнаружения меди из навески 100 г, при времени облучения 10 мин и времени «остывания» 3 мин составляет  $1 \cdot 10^{-3}\%$ . Предел обнаружения меди может быть снижен до  $2 \cdot 10^{-4}\%$ , если пробу облучать в пучке тор-



мозного излучения микротрона (мишень из вольфрама толщиной 0,3 мм на расстоянии 5 мм от пробы,  $E_{\max} = 12$  МэВ,  $i = 5$  мкА) [72]. Влияние мешающих изотопов, имеющих энергии излучения, близкие к энергии излучения меди, можно устранить, выбирая оптимальное время облучения и «остывания» пробы, а также изменяя пороговую энергию тормозного излучения.

Метод может быть рекомендован для анализа проб с содержанием меди до  $n \cdot 10\%$ . Метод пока не нашел применения в геологической службе в связи с тем, что для его реализации необходимо создание сложной ускорительной техники. Он применяется только в исследовательских лабораториях. Но метод, безусловно, перспективен, так как с его помощью можно проводить массовый экспресс-анализ одновременно большого числа элементов.

Воздействие  $\gamma$ -квантов радиоизотопного источника на электроны глубоких орбит меди приводит к возникновению ее характеристического рентгеновского спектра. Измерение характеристического излучения меди по  $K_{\alpha_1}$ -серии лежит в основе ее флуоресцентного рентгенорадиометрического метода определения [63]. Применение в рентгенорадиометрическом анализе спектрометров рентгеновского излучения на полупроводниковых детекторах, характеризующихся лучшим энергетическим разрешением по сравнению со сцинтилляционными и пропорциональными детекторами, существенно расширило возможности рентгенорадиометрического метода анализа и позволило применить его для решения задач многокомпонентного анализа.

В невозбужденном атоме меди электроны распределяются по орбиталам в следующем порядке:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s$ . При воздействии жесткого рентгеновского излучения на медь возникает линейчатый спектр рентгеновского вторичного излучения [9]. Определение меди проводят по  $K_{\alpha_1}$ -линии, интенсивность которой пропорциональна концентрации меди. На этом явлении основан рентгеноспектральный флуоресцентный метод ее определения.

При испарении атомов меди в электрической дуге или искре возникает линейчатый спектр, в котором присутствует около 200 линий меди. Потенциалы одно-, дву- и трехкратной ионизации меди 7,72; 20,28 и 36,83 эВ. Наиболее интенсивными линиями, по которым проводят спектральный анализ на медь, являются 324,754 и 327,396 нм. Потенциалы возбуждения этих линий соответственно равны 3,82 и 3,78 эВ [44].

В ряду летучести элементов и их соединений (оксидов, сульфидов и т. д.) медь располагается в средней части ряда. В свободном состоянии она испаряется почти одновременно с серебром и оловом. Для полного испарения 20 мг меди требуется около 3 мин горения дуги. Оксид меди находится в ряду летучести между оксидами магния и железа. Сразу же после зажигания дуги он восстанавливается до металла. Так же ведет себя при испарении и карбонат меди. Сульфид меди восстанавливается в угольной дуге значительно медленнее, чем оксид, сначала до  $\text{Cu (I)}$ , затем

до металла. Испаряется он одновременно с сульфидами серебра, никеля, кобальта и железа.

При возбуждении меди в высокотемпературном пламени газовой горелки возникает резонансное излучение ее нейтральных атомов, на измерении поглощения которого основано ее атомно-абсорбционное определение. Измерение проводят по линии 324,754 нм. Определение очень чувствительное и селективное, так как медь принадлежит к элементам, имеющим малолинейчатый спектр с одной-двумя резонансными линиями и относительно низкую энергию диссоциации ее соединений [22].

Медь представляет собой вязкий, мягкий и ковкий металл красноватого цвета. На воздухе поверхность меди постепенно покрывается плотной зеленовато-серой пленкой основных углекислых солей. При нагревании медь взаимодействует с кислородом, легко реагирует с серой и свободными галоидами. Медь не растворяется в кислотах, не являющихся окислителями или в растворах веществ, с которыми она не образует комплексных соединений, но хорошо растворяется в азотной кислоте, аммиаке и растворах цианида калия. Из металлической меди высокой чистоты готовят стандартные растворы.

Медь относится к переходным элементам, но она имеет незаполненную *d*-оболочку не в состоянии нейтрального атома, что характерно для типично переходных элементов, а в состоянии окисления. По химическим свойствам медь также близка к переходным элементам. В соединениях она проявляет степени окисления один и два. Высокое значение третьего потенциала ионизации указывает на трудность реализации степени окисления три, хотя считается доказанным наличие  $Cu(III)$  в кристаллических соединениях и комплексах [24].

В водных растворах свободные ионы  $Cu(I)$  мало устойчивы и могут существовать только в очень низких концентрациях. Их устойчивость повышается в растворах анионов, способных образовывать с  $Cu(I)$  прочное комплексное соединение, например  $CN^-$ ,  $I^-$ . Характерная особенность большинства соединений меди  $(I)$  — относительная легкость восстановления до металла ( $E_0 = -0,52$  В) и склонность к комплексообразованию. Эти свойства широко используют в анализе минерального сырья. Комплексные соединения с галогенид-ионами, аммиаком, роданид- и цианид-ионами наиболее устойчивы при координационном числе 2, хотя могут существовать комплексы и с координационным числом от 1 до 4.

Оксид  $Cu_2O$  образуется при добавлении едкого натра к раствору сульфата меди  $(II)$  в присутствии слабого восстановителя, например гидразина или гидроксилamina. При осторожном нагревании сначала появляется осадок, который затем окрашивается в красный цвет за счет укрупнения частиц. В воде оксид меди  $(I)$  практически нерастворим, однако он легко растворяется в водном растворе аммиака или концентрированных растворах галогеноводородных кислот с образованием бесцветных комплексных соединений.



*Сульфид*  $\text{Cu}_2\text{S}$ , черное кристаллическое вещество, получается при прокаливании сульфида меди (II) в токе водорода с добавлением серы, нерастворим в воде, может служить весовой формой при определении высоких содержаний меди. Образуется он также при действии тиосульфата натрия на соляно- или сернокислый раствор меди (II). Этот способ используют для отделения меди от мешающих ее определению элементов, например в титриметрии.

*Фторид*  $\text{CuF}$  — нерастворимое в воде и избытке кислоты соединение темно-красного цвета. Остальные галоидопроизводные меди (I) представляют собой соединения белого цвета, малорастворимые в воде, но хорошо растворимые в избытке кислоты и аммиаке.

В большинстве соединений  $\text{Cu}$  (I) легко окисляется до  $\text{Cu}$  (II). Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы 0,153 В [24]. Многие соединения  $\text{Cu}$  (II) — сульфаты, нитраты, ацетаты, хлориды и др. — легко растворимы в воде с образованием иона  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . В водных растворах ион  $\text{Cu}$  (II), в противоположность иону  $\text{Cu}$  (I), устойчив. Он участвует практически во всех реакциях взаимодействия, которые лежат в основе химических методов определения меди. Ионы меди (II) склонны к образованию комплексных соединений с галогенид-ионом, аммиаком, серосодержащими ионами и лигандами, содержащими кислород. Эти соединения наиболее устойчивы с координационным числом 4. Они находят широкое применение при отделении меди от мешающих элементов.

Черный кристаллический порошок *оксида*  $\text{CuO}$  получают при нагревании на воздухе гидроксида, сульфата, карбоната, нитрата и других солей меди (II)\*.

*Гидроксид*  $\text{Cu}$  (II) осаждают при  $\text{pH}=5,5$  из кислых растворов солей  $\text{Cu}$  (II). Осадок легко растворяется в кислотах, концентрированных растворах гидроксидов щелочных металлов с образованием анионов темно-голубого цвета. Аммиак или карбонаты щелочных металлов осаждают из растворов солей меди (II) основные соли, которые растворимы в избытке аммиака и цианидов.

*Фторид*  $\text{CuF}_2$  малорастворим в воде. *Хлорид*  $\text{CuCl}_2$  и *бромид*  $\text{CuBr}_2$  растворимы. При добавлении к соли меди (II) раствора иодида образуется осадок, который быстро разлагается с образованием иодида меди (I) и иода. Эта реакция лежит в основе титриметрического метода определения меди.

Ионы меди (II) образуют соединения со многими органическими реагентами. Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) взаимодействует с ионами  $\text{Cu}$  (II) в соотношении 1:1 в щелочной среде  $\text{pH}=8$ ,  $\text{pK}=18,80$  [42]. Реакцию используют при титриметрическом определении меди.

С разными классами органических реагентов  $\text{Cu}$  (II) образует окрашенные соединения [31]. *Дитизонат*  $\text{Cu}$  (II) образуется в кис-

\* При температуре выше  $800^\circ\text{C}$  он разлагается на оксид меди (I) и кислород.



лой среде. Это устойчивое соединение, растворимое в инертных органических растворителях ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ). Экстракты окрашены в фиолетовый цвет. Реакция положена в основу чувствительных абсорбциометрических методов определения меди. Эту реакцию также используют для отделения меди от мешающих элементов.

*Диэтилдитиокарбамат* при  $\text{pH}=4-11$  реагирует с  $\text{Cu (II)}$  с образованием желто-коричневого коллоидного раствора труднорастворимого комплекса, который экстрагируется инертными органическими растворителями. *Купризонат* образуется в слабощелочной среде ( $\text{pH}=8-9,5$ ). Это синий, растворимый в воде комплекс. Оба эти соединения применяют в абсорбциометрии.

Лучшим реагентом на медь из 2—2'-диоксиазосоединений на основе нафтолсульфокислот является пикрамин-эпсилон, который с ионами  $\text{Cu (II)}$  образует окрашенное соединение в 0,04—0,2 М соляно-серно- или азотнокислых средах при избытке реагента [13]. На основе этой реакции разработана простая, чувствительная и избирательная методика определения меди.

Ионы меди (II) в различных растворах легко восстанавливаются на ртутном каплюющем электроде. Это свойство используют для ее полярографического определения [37].

В тех случаях, когда чувствительность или избирательность многих из перечисленных методов недостаточны, прибегают к концентрированию меди и к одновременному отделению ее от мешающих компонентов. Приемы разделения основаны как на селективном выделении меди, так и на отделении мешающих компонентов [31, 37]. Для выделения меди в анализе минерального сырья чаще всего применяют методы осаждения, экстракции и анионного обмена. Медь осаждают в виде малорастворимого сульфида сероводородом или тиосульфатом из слабокислой среды. От легко гидролизующихся элементов (Fe, Al, Ti и др.) медь отделяют в виде растворимого аммиачного комплекса в условиях осаждения гидроксидов аммиаком. Небольшие количества меди отделяют от неблагородных металлов электролизом в кислой среде, применяя в качестве катода платиновую проволоку или пластинку.

В экстракционных методах разделения медь, как правило, экстрагируют в виде комплекса с дитизоном или диэтилдитиокарбаматом, которые хорошо растворяются в четыреххлористом углероде, хлороформе и других органических растворителях. Вместе с дитизонатом меди экстрагируются только дитизонаты Pt, Pd, Au, Ag и Hg. Используя различие в скорости образования дитизонатов, можно отделить от меди и благородные металлы. Диэтилдитиокарбамат также не является селективным реагентом. Кроме меди с ним образуют экстрагирующиеся комплексы Fe, Bi, Mn, Ni, Co, Cr, Mo и U. Применение маскирующих веществ — комплексона III в тартратной или цитратной среде ( $\text{pH}=8-9$ ) позволяет резко повысить селективность метода и определить медь в присутствии перечисленных выше элементов.

В аналитической практике при разделении халькофильных элементов и отделении их от большинства сопутствующих широко

применяют анионный обмен. На анионитах Дауэкс-1, АВ-17 из 2 М раствора HCl от меди отделяют Zn, Cd, Bi, Pb, Sb (III), Sn, Hg, Ag и Au. На катионите Дауэкс-50 из 0,1 М раствора HF медь селективно сорбируют, отделяя ее от Cr, Hf, Zr, Ta, W, Pa, Sc.

Краткое изложение основ различных реакций взаимодействия ядра или электронов атома меди с различными частицами показывает все многообразие этих реакций и создает принципиальную основу для разработки разнообразных методов ее определения. Каждый из методов имеет свои преимущества и ограничения. В настоящее время аналитическая химия меди разработана достаточно хорошо, создана возможность определения меди во всем диапазоне содержаний при различных видах геологоразведочных и технологических работ.

Из физических методов для определения низких содержаний меди ( $10^{-6}$ — $10^{-2}$ %) может быть использован нейтронно-активационный метод. Он является одним из самых чувствительных методов анализа, а главное, практически не связан с поправкой контрольного опыта, что имеет особое значение при определении цветных металлов. Поправка контрольного опыта по этим элементам часто бывает значительной, что ограничивает применение других чувствительных методов.

Более высокий интервал содержаний меди ( $10^{-2}$ — $n \cdot 10\%$ ) можно анализировать рентгенорадиометрическим и рентгеноспектральными методами. Их характеризуют простота выполнения определений, хорошая точность и высокая производительность. Преимуществами рентгенорадиометрии также являются компактность ее анализирующей аппаратуры и возможность использования методов в полевых лабораториях. Оба метода особенно широко применяют для контроля технологического процесса переработки медных руд и при анализе однотипных по своему составу природных материалов.

Из оптических спектральных методов в анализе минерального сырья наибольшее применение нашли эмиссионные и атомно-абсорбционные. Чувствительные и быстрые методы эмиссионного спектрального анализа позволяют определять халькофильные элементы при их содержании  $10^{-5}$ — $10^{-3}\%$  из навесок 5—200 мг. Наибольшее применение в количественном спектральном анализе получили методы, основанные на испарении анализируемых проб из канала электрода. При анализе однотипных проб широко используется метод вдувания порошков горных пород и руд в плазму горячей в потоке воздуха горизонтальной угольной дуги [44]. Метод отличается экспрессностью, хорошей воспроизводимостью и достаточной чувствительностью определения легко- и среднелетучих элементов, а также возможностью одновременного определения большого числа элементов. Этим методом медь совместно с другими элементами определяют при анализе минерального сырья.

Большое значение в последнее десятилетие приобрели методы атомно-абсорбционного анализа благодаря своей простоте, хоро-



шей чувствительности и производительности, а главное, высокой селективности. Медь можно определять в природных материалах разнообразного состава. Из одного раствора кроме меди можно определять большую группу элементов при содержании их от  $10^{-4}$  до 20 %.

Химические методы охватывают очень широкий интервал содержаний меди. Низкие и средние содержания определяют методом полярографии переменного и постоянного тока. Методики имеют простую химическую подготовку; из одного раствора с медью определяют кадмий и цинк. Гораздо реже для тех же содержаний применяли абсорбциометрию, как менее производительную и избирательную. Но в последние годы были синтезированы новые реагенты, образующие окрашенные соединения с медью, на основе которых разработанные методики по своим параметрам не уступают полярографическим. Селективность реакции повышена за счет применения комплексообразующих и маскирующих веществ для мешающих элементов. Для определения высоких содержаний меди из химических методов применяют только титриметрические, главным образом для контроля физических методов и анализа проб сложного состава. Содержание меди в анализируемой пробе рассчитывают по отношению к ее содержанию в стандартном образце (СОС) или стандартном растворе.

Для приготовления стандартного раствора с содержанием 1 мг/мл меди навеску 0,25 г металлической меди растворяют в небольшом объеме азотной кислоты ( $d=1,40$ ) при нагревании. Раствор упаривают до объема 3—5 мл, приливают 15—20 мл соляной кислоты ( $d=1,19$ ), кипятят и упаривают до влажных солей. Обработку соляной кислотой повторяют дважды, до полного удаления следов азотной кислоты, после чего содержимое упаривают досуха. Остаток смачивают соляной кислотой, прибавляют 15—20 мл воды, кипятят для растворения солей и переносят водой в мерную колбу вместимостью 250 мл.

### 1.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

#### 1.3.1. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

##### 1.3.1.1. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Методика рекомендована для определения меди от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  % в горных породах [68].

Из двух радиоактивных изотопов меди (см. табл. 2)  $^{64}\text{Cu}$  и  $^{66}\text{Cu}$ , образующихся при облучении потоком тепловых нейтронов ядерного реактора, для аналитических целей обычно используют  $^{64}\text{Cu}$ , так как  $^{66}\text{Cu}$  имеет очень малый период полураспада ( $T_{1/2} = 5$  мин) и с ним можно работать только в лабораториях, расположенных вблизи реактора. Определение меди проводят по измерению аннигиляционного излучения  $^{64}\text{Cu}$ , второй пик с энергией гамма-квантов 1340 кэВ менее эффективен для измерения. Регн-

страцию гамма-излучения проводят на гамма-спектрометре с полупроводниковым Ge (Li)-детектором.

Так как изотопы многих элементов обладают аннигиляционным излучением, для выделения излучения меди на их фоне прибегают к радиохимическому разделению. Медь определяют не из отдельной навески, а в группе с другими элементами. На рис. 1

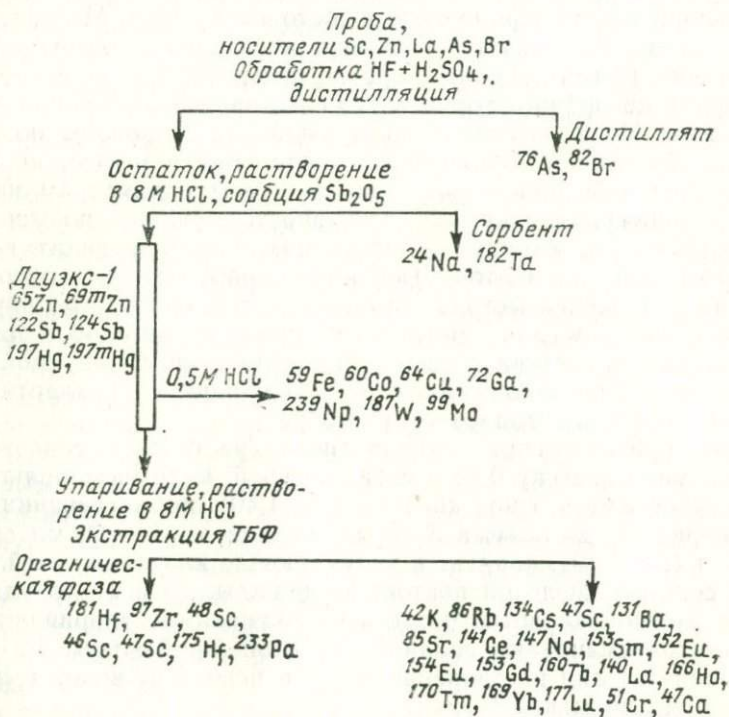


РИС. 1. Схема группового радиохимического разделения элементов при анализе горных пород

представлена схема группового радиохимического разделения элементов при анализе горных пород.

Для определения меди навеску пробы 100 мг облучают в потоке тепловых нейтронов плотностью  $2 \cdot 10^{13}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·с) в течение 8 ч и выдерживают 3 сут для «остывания». Пробу разлагают в платиновой чашке 10 мл HF, 10 мл HNO<sub>3</sub> ( $d=1,40$ ) и 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1). Содержимое упаривают до паров серной кислоты, охлаждают, прибавляют плавиковую кислоту и вновь упаривают до паров серной кислоты. Операцию повторяют до полного разложения пробы. Содержимое упаривают досуха, растворяют и переносят 30—40 мл 8 М НСl в колонку с анионитом Дауэкс-1 (диаметр 1,4 см, высота 10 см). Раствор пропускают через анионит со скоростью 2 мл/мин. Колонку промывают шестью порциями по



10 мл 8 М НСl. Медь с анионита элюируют пятью порциями по 2 мл 0,5 М НСl со скоростью 0,5 мл/мин. Измерение изотопа  $^{64}\text{Cu}$  проводят по пику с энергией гамма-квантов 0,511 мэВ. Содержание меди рассчитывают по стандартным образцам состава, проанализированным аналогично пробам.

1.3.1.2. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО  
СПЕКТРОМЕТРА

Методика рекомендована для определения меди в горных породах, медных и полиметаллических рудах и продуктах их технологической переработки в интервале содержаний  $1 \cdot 10^{-2}$ —10%\*.

Методика основана на измерении интенсивности К-серии характеристического излучения меди, возникающего при возбуждении источником  $^{109}\text{Cd}$  активностью  $3,7 \cdot 10^8$  Бк. Регистрацию излучения меди осуществляют на многоканальном анализаторе с Si (Li)-детектором. Методика является многокомпонентной. Одновременно с медью из одной навески можно определять Fe, Zn, Pb, As, Bi, Mn и W. Число определяемых элементов может быть увеличено. В этих условиях не могут быть определены лишь легкие элементы (с порядковым номером меньше 20) и элементы, не возбуждаемые источником  $^{109}\text{Cd}$ .

3872 Влияние состава проб на интенсивность аналитической линии в значительной степени устраняют, проводя измерение интенсивности характеристического излучения в тонких слоях. Однако даже при таком измерении в участок спектра аналитической линии меди или другого определяемого элемента попадает мешающее излучение, состоящее из рассеянного излучения и характеристического излучения сопутствующих элементов. Кроме того, возможны аппаратные искажения спектра, связанные с пиком потерь, пиками удвоения импульсов и другими причинами. Интенсивность мешающего излучения зависит от состава исследуемой пробы. Мешающее излучение, обусловленное рассеянным излучением, в зависимости от состава пробы может изменяться в 2—3 раза. Еще большие изменения мешающего излучения могут происходить за счет наложения характеристического излучения других элементов. Неточный учет мешающего излучения может привести к значительным погрешностям анализа особенно при определении низких содержаний элементов. Наиболее универсальным и строгим способом учета мешающих излучений является способ, основанный на исключении различных составляющих мешающего излучения по известным значениям коэффициентов их вкладов в участок спектра аналитической линии определяемого элемента. Статистический предел обнаружения меди составляет 0,002%.

Для определения меди анализируемую пробу, истертую до 200 меш, готовят в виде таблеток диаметром 25 мм путем сплав-

\* Методика разработана А. Л. Якубовичем, С. М. Пржицкий-Говским и Г. Н. Цамеряном (ВИМС).

ления ее с парафином (25 мг пробы и 100 мг парафина) и последующего прессования. Поверхностная плотность слоя пробы примерно 5 мг/см<sup>2</sup>. В качестве пустой пробы используют пробу из чистого парафина. Исследуемую и пустую пробу облучают в блоке возбуждения и детектирования радионуклидным источником <sup>109</sup>Cd активностью 3,7·10<sup>8</sup> Бк. Амплитудный анализ осуществляют 1024-канальным анализатором и Si(Li)-детектором с энергетическим разрешением около 300 эВ по энергии 5,9 кэВ. Время измерения 400 с. Информацию выводят с участков спектра, соответствующих аналитическим линиям меди и других определяемых элементов, а также с фоновых участков спектра, свободных от пиков характеристического излучения элементов, определяемых в пробе. Ширина участков спектра, соответствующих аналитическим линиям, для всех элементов выбирается одинаковой и составляет 10 каналов (примерно 260 эВ), ширина фоновых участков 5 каналов (примерно 130 эВ). После регистрации спектра характеристического излучения исследуемой и пустой проб рассчитывают отношения интенсивностей излучения для всех выбранных участков спектров этих двух проб. Из полученных значений отношений выбирают три минимальных, по которым рассчитывают усредненное значение коэффициента «подобия» *K* интенсивности излучения пустой пробы в участках спектра, соответствующих аналитическим линиям определяемых элементов, рассчитывают фон под пиками аналитических линий исследуемой пробы. Интенсивность аналитической линии анализируемого элемента определяют по формуле

$$I_i = N_i - KN_{i\phi} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^8 K_{ij}I_j,$$

где *I<sub>i</sub>* — интенсивность излучения определяемого элемента; *N<sub>i</sub>* — интенсивность излучения элемента на выделенном участке аналитической линии; *N<sub>iφ</sub>* — интенсивность излучения на участке спектра пустой пробы; *K* — коэффициент подобия; *K<sub>ij</sub>* — коэффициент вклада *j*-го элемента в участок спектра аналитической линии *i*-го элемента, определяемый по результатам измерения интенсивности излучения от чистых элементов или бинарных проб.

Для определения интенсивности аналитических линий меди и других определяемых элементов требуется решение системы уравнений с числом неизвестных, соответствующих числу определяемых элементов. Эта система уравнений может быть решена итерационным методом с применением простейшей ЭВМ. Обычно для решения достаточно 2—3 итерации. По найденному значению интенсивности аналитической линии меди рассчитывают содержание меди в пробе

$$\% \text{ Cu} = K_1 K_2 I_{\text{Cu}} / \epsilon_{\text{Cu}},$$

где *K<sub>1</sub>* — коэффициент, характеризующий реальную поверхностную плотность слоя исследуемой пробы; *K<sub>2</sub>* — коэффициент, характеризующий изменение чувствительности анализа во времени в связи



с распадом радионуклидного источника или нарушением геометрических параметров измерений;  $\epsilon_{Cu}$  — чувствительность измерений на 1% меди, определенная по образцам сравнения, в качестве которых используют стандартные образцы состава.

### 1.3.1.3. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА

Методика рекомендована\* для определения меди в окисленных, сульфидных, борнит-халькопиритовых, халькопиритовых рудах при содержании от 0,05 до 50%. Содержание цинка в 20—50 раз меньше содержания меди. Содержание железа — не выше 3,5—4%.

Методика основана на измерении интенсивности характеристического излучения  $K_{\alpha_1}$ -серии меди, возбуждаемого с помощью источника первичного гамма-излучения изотопа  $^{109}Cd$  с энергией основной линии 22,2 кэВ.

Для регистрации рентгеновского излучения используют ксеноновый счетчик типа СИ 11Р-3 и анализатор РРША-1 с измерителем отношений скоростей счета или другую аппаратуру аналогичного назначения («Поиск», «Квант-С» и др.).

Медь определяют в насыщенных слоях способом спектральных отношений. За величину спектрального отношения принимают отношение числа импульсов, зарегистрированных в канале, настроенном на характеристическое излучение меди, к числу импульсов, зарегистрированных в канале рассеянного излучения.

Вследствие ограниченного разрешения детектора определению меди мешают железо, кобальт, никель, цинк, галлий, германий. Мешающее влияние этих элементов обусловлено тем, что их характеристическое излучение вносит свой вклад в участок спектра аналитической линии меди и тем, что мешающие элементы поглощают характеристическое излучение меди. Наибольшее влияние из всех перечисленных элементов оказывает цинк. В зависимости от энергетического разрешения анализирующей аппаратуры присутствие 1% цинка приводит к абсолютному завышению результатов определения меди на 0,4—0,7%. Проведение анализа возможно, если содержание цинка в пробе в 20—50 раз меньше содержания меди.

Присутствие железа в пробе завышает результаты анализа: 20% железа эквивалентны 1% меди. Его содержание в руде не должно превышать 3,5—4%. Влиянием остальных элементов можно пренебречь, так как оно меньше влияния цинка и содержание их в рудах незначительно, как правило, на 2—3 порядка ниже меди. С целью максимального исключения влияния состава пробы на результаты определения меди при анализе применяют образцы

\* Методика разработана Э. Г. Селютиним, И. И. Широкиным и Е. Я. Ивановым (инструкция НСАМ № 169-ЯФ) [50].

сравнения того же вещественного состава и с таким же содержанием железа, что и анализируемые.

Перед началом измерений настраивают I канал прибора на энергию характеристического излучения меди по металлической медной пластине, II канал — на энергию однократно рассеянного излучения на пустой пробе. Пустую пробу готовят из породы, характерной для изучаемого геологического объекта и не содержащей меди.

Одновременно настраивают измеритель спектральных отношений таким образом, чтобы число импульсов рассеянного излучения во II канале было постоянным, а продолжительность экспозиции равнялась 1—1,5 мин, прибор градуируют по пробам с известным содержанием меди. В качестве таких проб используют пробы руды изучаемого месторождения, истертые до 200 меш. и неоднократно проанализированные химическим и рентгенорадиометрическим методами.

Навеску истертой до 200 меш. пробы насыпают в кювету диаметром 70 мм и толщиной слоя 3 мм. Кювету вставляют в кассетодержатель и подают в штатив под окно детектора. Продолжительность измерения зависит от интенсивности рассеянного излучения и колеблется от 1 (бедные руды) до 2 (богатые руды) мин. По окончании измерения фиксируют число импульсов, зарегистрированных в I канале  $N$ . При постоянном числе импульсов во II канале  $N_p$  число зарегистрированных импульсов в I канале  $N$  пропорционально величине спектрального отношения  $N/N_p$ .

Содержание меди в исследуемых пробах вычисляют по формуле

$$\% \text{Cu} = K(N - N_{\phi}),$$

где  $N_{\phi}$  — число зарегистрированных в I канале импульсов при измерении пустой пробы;  $N$  — число зарегистрированных в I канале импульсов при измерении анализируемой пробы;  $K$  — коэффициент пропорциональности, определяемый по результатам анализа проб с известным содержанием меди

$$K = \frac{\sum_1^n C_{\text{об. ср}}}{\sum_1^n (N_{\text{об. ср}} - N_{\phi})}.$$

Формула справедлива в случае прямой пропорциональной зависимости значения  $(N - N_{\phi})$  от содержания меди в пробе. Если такой зависимости нет, содержание меди определяют по градуировочному графику.

Для построения графика используют пробы изучаемого геологического объекта, многократно проанализированные другим независимым методом и содержащие медь в диапазоне определяемых содержаний. Содержание железа в этих пробах должно соответствовать среднему содержанию железа в рудах данного геологического объекта.



Использование для построения графика проб, изготовленных из смеси химических реактивов, недопустимо.

### 1.3.2. РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД

#### 1.3.2.1. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Методика\* рекомендована для определения меди в горных породах, медных и полиметаллических рудах и продуктах их технологической переработки в интервале содержаний  $5 \cdot 10^{-2}$ —30%.

Методика основана на измерении интенсивности флуоресценции рентгеновского спектра меди, возникающего под действием рентгеновских лучей на материал, содержащий медь. Измерение проводят по  $K_{\alpha_1}$ -линии. Интенсивность спектров флуоресценции меди в первом приближении пропорциональна содержанию элемента в пробе.

На интенсивность аналитической линии оказывает влияние ряд факторов, в частности химический состав анализируемых проб и крупность их частиц. С целью исключения влияния состава минерального сырья, например полиметаллических руд, весьма неплохо зарекомендовал себя способ внутреннего стандарта. При определении меди в качестве внутреннего стандарта используют тантал.

Содержание элементов определяют сопоставлением отношений интенсивностей линий меди и тантала пробы и образца сравнения, измеренных в одинаковых условиях. В качестве образцов сравнения используют СОС с установленным содержанием меди. Серию СОС подбирают таким образом, чтобы она включала весь интервал определяемых содержаний меди. По составу СОС должны быть близки к анализируемым пробам.

Для определения меди к навеске анализируемой пробы или образца сравнения 500 мг, истертых не менее чем до 300 меш., добавляют 200 мг одной и той же смеси полистирола, содержащего 2—3% тантала\*\*, и тщательно перемешивают в ступке. Полученную смесь брикетируют в форме таблеток диаметром 25 мм пресованием в пресс-форме. Таблетки помещают в спектрометр и измеряют интенсивность аналитических линий меди и внутреннего стандарта. Спектрометр, имеющий два канала, например типа ФРС-2, настраивают таким образом, чтобы в оба канала поступало излучение от одной и той же таблетки. Один из каналов настраивают на  $K_{\alpha_1}$ -линию меди, другой — на  $L_{\alpha_1}$ -линию тантала. Режим работы прибора предварительно проверяют по таблеткам образцов сравнения. В процессе измерения образцы сравнения анализируют через каждые 5—10 проб для контроля работы прибора.

\* Методика разработана И. В. Сорокиным (ВИМС).

\*\* Для приготовления внутреннего стандарта, содержащего 2—3% тантала (в пересчете на металл), в шаровой мельнице тщательно перемешивают оксид тантала с полистиролом.

Низкие содержания меди (около 1%), для которых существует линейная зависимость между содержанием и отношением интенсивностей аналитических линий и линий внутреннего стандарта, рассчитывают по формуле

$$\% \text{ Cu} = K \frac{I_{K_{a_1}}^{\text{Cu}} - I_{\Phi}}{I_{L_{a_1}}^{\text{Ta}}},$$

где  $I_{K_{a_1}}^{\text{Cu}}$ ,  $I_{L_{a_1}}^{\text{Ta}}$  — суммарные интенсивности линии меди и фона, тантала и фона;  $I_{\Phi}$  — интенсивность фона для линии меди;  $K$  — коэффициент, рассчитанный как средняя величина результатов двух-трех измерений нескольких таблеток из смеси, принятой за образец сравнения:

$$K = \left( \frac{I_{L_{a_1}}^{\text{Ta}}}{I_{K_{a_1}}^{\text{Cu}} - I_{\Phi}} \right)_{\text{об. ср.}}, C_{\text{об. ср.}},$$

где  $C_{\text{об. ср.}}$  — содержание меди в образце сравнения, %.

Для учета влияния фона в области измерения меди из величины интенсивности ее излучения вычитают величину интенсивности фона. Интенсивность фона непосредственно не измеряют, а вычисляют по данным измерения интенсивности аналитической линии внутреннего стандарта по формуле

$$I_{\Phi} = a I_{L_{a_1}}^{\text{Ta}} + b,$$

где  $a$  и  $b$  — константы, которые предварительно экспериментально определяют путем измерения пустых проб (не содержащих определяемых элементов) или искусственных препаратов, приготовленных путем смешения  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и других оксидов, составляющих пробу.

Из величины интенсивности линий внутреннего стандарта величину интенсивности фона не вычитают, так как стандарт добавляют в значительном количестве.

При содержании меди больше 1%, как правило, отсутствует линейная зависимость между интенсивностью аналитической линии и содержанием ее в пробе. Поэтому расчет проводят не по формуле, а по градуировочному графику, построенному по результатам измерений серии образцов сравнения. Во избежание ошибок, связанных с трудностью настройки щелей каналов на максимум интенсивностей аналитических линий и возможным смещением из-за этого градуировочного графика, по оси ординат откладывают не отношение  $I_{K_{a_1}}^{\text{Cu}}/I_{L_{a_1}}^{\text{Ta}}$ , а это отношение, деленное на отношение интенсивностей линий меди и тантала в образце сравнения, т. е.

$$\left( \frac{I_{K_{a_1}}^{\text{Cu}}}{I_{L_{a_1}}^{\text{Ta}}} \right) : \left( \frac{I_{K_{a_1}}^{\text{Cu}}}{I_{L_{a_1}}^{\text{Ta}}} \right)_{\text{об. ср.}}.$$



### 1.3.3. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

#### 1.3.3.1. ЭМИССИОННО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Методика рекомендована для определения меди в силикатных горных породах в интервале содержаний  $1 \cdot 10^{-4}$ —1%\*.

Медь определяют методом вдувания порошков в плазму дуги [44]. Для получения спектра используют дифракционные спектрографы (с дисперсией 6—2 Å/мм). Спектры фотографируют, фотометрируют аналитические линии меди, элемента сравнения и фон около линий.

Содержания меди  $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ % определяют по линии Cu (I) 327,396 нм, а более высокие —  $1 \cdot 10^{-2}$ —1% — по линии Cu (I) 282,437 нм. Помехи со стороны других элементов отсутствуют. В качестве внутреннего стандарта обычно используют германий (аналитическая линия 303,906 нм).

В методе вдувания порошков интенсивность спектральных линий сильно зависит от состава и дисперсности анализируемых порошков. Поэтому состав, минеральная форма вхождения элементов и размер частиц порошков образцов сравнения должны по возможности соответствовать анализируемым пробам. Зная минералогический состав анализируемых проб, образцы сравнения можно готовить на искусственной основе, имитирующей состав анализируемой пробы, с введением в нее определенных элементов в виде минералов, по возможности характерных для изучаемого месторождения. Содержание определяемых элементов в «головном» образце сравнения уточняют с помощью любого надежного метода. Из «головного» образца путем разбавления пустой основой готовят всю серию. Если чистые минералы отсутствуют, в качестве образцов сравнения можно использовать надежно проанализированные образцы из изучаемого месторождения или близкого к нему по составу.

Перед проведением анализа навески проб и образцов сравнения массой 200 мг, растертых до 200 меш., смешивают в агатовой ступке с буферной смесью в соотношении 1 : 1. Буферная смесь состоит из спектрально чистого угольного порошка и хлористого натрия (40%), в нее по расчету введено 0,01% германия в виде водного раствора. Буферная смесь стабилизирует общий состав газового облака и температуру дуги, в результате чего повышается стабильность процессов, которые определяют концентрацию в плазме излучающих свет атомов и условия возбуждения спектральных линий меди. Введение внутреннего стандарта улучшает воспроизводимость определения меди.

При определении меди подготовленную для анализа смесь равномерно вводят в распыленном состоянии в плазму дуги переменного тока между двумя горизонтально расположенными угольными электродами. Силу тока и межэлектродный промежуток поддерживают постоянными. Применяют трехлинзовую систему освещения щели спектрографа. Условия анализа подбирают так, чтобы подчер-

\* Методика разработана А. К. Русановым и Н. Т. Батовой (ВИМС).

нение фона на спектрограмме составляло 0,5—0,3. На микрофотометре измеряют почернения аналитических линий меди и внутреннего стандарта, определяют разность их почернений и по графику  $\Delta S = f(\lg C)$  находят концентрацию меди. При определении низких содержаний элементов от почернения  $S$  переходят к интенсивностям линий  $I$ .

### 1.3.3.2. ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Методика рекомендована для определения меди в силикатных горных породах при содержании  $5 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ % [37].

Химико-спектральное определение меди вместе с висмутом, оловом, серебром и сурьмой в силикатных горных породах основано на осаждении их тионалидом и спектрографическом анализе концентратов путем испарения в смеси с сернистым натрием из канала дуги переменного тока спектрографа ДФС-8 или ДФС-13. Сернистый натрий снижает температуру пламени дуги и повышает интенсивность линий определяемых элементов.

Тионалид кроме Cu, Bi, Sn, Ag и Sb в выбранных условиях осаждает также Au, Hg, As, Pt и Pd. Кроме того, во время осаждения происходит небольшой захват осадком породообразующих элементов. Однако ни один из перечисленных элементов не оказывает влияния на правильность спектрального определения меди.

Для определения меди навеску силикатной породы 1 г разлагают в платиновой чашке смесью 10 мл HF, 5—10 мл перегнанной  $\text{HNO}_3$  и 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), доводят до паров серной кислоты, охлаждают, обрабатывают водой и вновь упаривают до паров. Обработку водой повторяют 3—5 раз, после чего упаривают досуха. Добавляют 10—15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), немного воды, нагревают для возможно более полного растворения осадка, переносят содержимое чашки в стакан вместимостью 250 мл и кипятят до полного растворения солей. Добавляют воды до объема 150—200 мл, 2 г дважды перекристаллизованного сернистого гидросиламина\* и кипятят до обесцвечивания раствора. Если этого не происходит, то добавляют новую порцию гидросиламина и снова кипятят. Раствор охлаждают и в него вносят по каплям при непрерывном перемешивании 2,5 мл свежеприготовленного 4%-ного спиртового раствора тионалида. Раствор оставляют на ночь. Раствор фильтруют через двойной фильтр «белая лента». Стенки стакана и осадок на фильтре промывают водой. Отфильтрованный осадок смывают струей воды с фильтра в стакан вместимостью 100 мл и обрабатывают осадок смесью серной и азотной кислот до полного

\* Для очистки гидросиламина 325 г реактива растворяют при слабом нагревании в 500 мл воды. Теплый раствор фильтруют от механических примесей через складчатый фильтр. По охлаждению раствора гидросиламин осаждают равным объемом спирта, вливая его небольшими порциями при непрерывном перемешивании. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают спиртом, отжимают и высушивают на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход реактива около 300 г. Операцию очистки повторяют.



обесцвечивания раствора. Содержимое упаривают до объема 0,5 мл. К охлажденному сернокислому раствору прибавляют 200 мг угля и 5 мкг германия\* (внутренний стандарт), обмывают стенки стакана водой, содержимое кипятят, упаривают досуха и сушат на плитке до полного удаления следов серной кислоты.

Точную навеску угольного концентрата смешивают с сернокислым натрием (10% от массы концентрата), истирают в агатовой ступке со спиртом и высушивают под лампой. Порошок помещают в отверстие двух угольных электродов диаметром 3 мм, глубиной 5 мм, с толщиной стенки 1,5 мм и снимают спектрограмму. В течение первых 20 с силу тока поддерживают равной 7 А, затем 15 А, общая экспозиция 2 мин. Оценку содержания элементов проводят методом трех образцов сравнения, которые готовят путем нанесения стандартных растворов определяемых элементов или их смеси на угольный порошок. Медь определяют по линиям 327,396 и 282,437 нм.

Медь можно также определять спектральным методом вместе со свинцом, кобальтом и никелем в концентратах, полученных при кислотном разложении силикатных пород и групповом выделении элементов из ацетатного раствора с рН=6,5 дитизоном и 2,4-динитроанилином [37]. Описание методики дано в разделе 10.3.3.

При всех химико-спектральных определениях элементов следует особое внимание обращать на величину контрольного опыта, который часто ограничивает предел обнаружения элементов. Для снижения поправки контрольного опыта необходимо пользоваться особо чистыми реактивами и посудой.

### 1.3.3.3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Методика рекомендована для определения меди в горных породах, медных и полиметаллических рудах в интервале содержаний  $5 \cdot 10^{-4}$ —20%. Определению мешает висмут при содержании, в 10 раз превышающем содержание меди\*\*.

Медь определяют после разложения анализируемого образца и распыления полученного раствора в пламени ацетилен-воздух или пропан-воздух удлинненной щековой горелки. Измерение абсорбции меди проводят на спектрофотометре любой марки [46]. Вместе с медью в этом растворе могут быть определены Zn, Pb, Cd, Bi, Sb, Co, Ni, Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Mn.

Источником возбуждения резонансного излучения служат спектральные лампы с полым катодом, высокочастотные лампы типа ВСБ-2 и двухразрядные лампы типа ЛК. Максимальной абсорбционной чувствительности достигают в стехиометрическом пламени.

\* Стандартный раствор германия с содержанием 1 мг/мл готовят растворением навески 0,1441 г двуокиси германия в воде при нагревании. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Растворы с содержанием 100 и 10 мкг/мл готовят в день применения.

\*\* Методика разработана Н. П. Ивановым, М. А. Воронковой, В. Н. Пятовой, М. Г. Константиновой, Т. А. Буткиной и В. С. Воскресенской (инструкция НСАМ № 155-ХС) [50].

Высота наблюдения (просвечиваемая зона пламени) 5—10 мм от поверхности горелки. Ширину щели спектрофотометра с дисперсией 11—18 Å/мм устанавливают равной 0,1—0,5 мм. Для определения меди можно также использовать пламя пропан-бутан-воздух. Условия работы будут те же, кроме верхнего предела линейной зависимости градуировочного графика. Его устанавливают экспериментально в каждом конкретном случае.

Для устранения помех со стороны других элементов, присутствующих в растворе, используют стандартные растворы приблизительно того же химического состава, что и раствор анализируемого образца, или выполняют определение методом добавок. Практически же на абсорбцию меди и других халькофильных элементов не оказывают существенного влияния ни пороодообразующие, ни другие сопутствующие им элементы. Исключение составляет висмут, который мешает определению меди, при концентрации в 10 раз превышающей ее концентрацию. При анализе природных объектов влиянием висмута можно пренебречь, так как его содержание в пробах, как правило, значительно ниже содержания меди. При измерении абсорбции кислотность, солевой состав и температура анализируемых и стандартных растворов должны быть одинаковы.

Для вскрытия анализируемого материала применяют различные способы разложения: смесью кислот ( $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ ) или сплавлением со смесью соды и буры. Выбор метода разложения определяется особенностью состава анализируемого материала и поставленной задачей.

Разложение пробы смесью соляной и азотной кислот применяют при анализе полиметаллических руд и материалов с высокими содержаниями железа, мышьяка и свинца. Навеску пробы 0,1—1 г обрабатывают в стакане вместимостью 250 мл 15 мл соляной кислоты ( $d=1,19$ ) сначала на холоду, а затем при нагревании до прекращения выделения сероводорода, прибавляют 5—10 мл азотной кислоты и упаривают на плитке досуха. Дважды приливают соляную кислоту ( $d=1,40$ ) и упаривают до влажных солей. Добавляют 30 мл соляной кислоты (1:1) и кипятят до растворения солей. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 50—100 мл.

При анализе руд, содержащих барий [16, 26], разложение материала соляной и азотной кислотами проводят в присутствии 0,5 г хлористого натрия, чтобы предупредить возможность образования двойной соли свинца и бария. Раствор выпаривают почти досуха и далее поступают, как указано выше. В этом случае стандартные растворы должны содержать такое же количество соли натрия.

Разложение пробы смесью фтористоводородной, хлорной и азотной кислот применяют при анализе проб с большим содержанием кремнекислоты и органических веществ. Навеску пробы 0,1—1 г помещают в платиновую чашку, приливают 10—20 мл фтористоводородной, 7—10 мл хлорной и 3—6 мл азотной кислот ( $d=$



=1,40) и нагревают до выделения паров хлорной кислоты. Содержимое чашки дважды обмывают водой, каждый раз нагревают до выделения паров хлорной кислоты. К остатку приливают 20 мл соляной кислоты (1:1) и нагревают. Раствор охлаждают, переносят водой в мерную колбу вместимостью 100 мл.

Разложение пробы сплавлением со смесью соды и буры применяют при анализе пробы неизвестного состава\*. Навеску пробы 0,1—0,2 г в платиновом тигле перемешивают с 1,5 г смеси соды и буры (2:1). Тигель закрывают крышкой и помещают на 10—20 мин в нагретую до 900—950°С муфельную печь. Содержимое тигля выщелачивают в полиэтиленовом стакане 40—50 мл горячей воды. После разрушения сплава приливают, перемешивая, 23 мл соляной кислоты ( $d=1,19$ ). Прозрачный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл водой или 0,2 М соляной кислотой при анализе материалов с высоким содержанием висмута.

В растворе, подготовленном одним из указанных способов, измеряют величину абсорбции меди и определяют ее содержание одним из трех методов: методом трех стандартных растворов — при определении содержаний не более 5%; методом ограничивающих стандартных растворов — при определении содержаний элементов свыше 5% и во всех случаях, когда требуется высокая точность измерения; методом стандартных добавок — при анализе проб неизвестного состава.

Измерение абсорбции во всех случаях проводят дважды. После каждого замера распыляют воду в течение 5—7 с. Для контроля режима работы прибора через каждые 10 измерений фотометрируют один-два стандартных раствора. Концентрацию меди определяют по градуировочному графику, построенному по результатам измерения стандартного раствора в пределах концентрации 0,05—30 мкг/мл меди. Стандартные растворы нужной концентрации готовят, разбавляя исходный раствор 1 М раствором HCl. При разложении материала сплавлением стандартные растворы уравнивают с анализируемыми по содержанию компонентов флюса.

### 1.3.4. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

#### 1.3.4.1. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Используемые для анализа минерального сырья титриметрические методы определения меди основаны на реакциях двух типов: образования комплексных соединений и окисления-восстановления.

Иодометрическое определение меди. Методика рекомендована для определения меди в медных, медно-молибденовых, а также полиметаллических рудах и продуктах их перера-

\* Способ неприменим при разложении материалов, вызывающих повреждение платины, с большим содержанием Fe, As, Pb. По той же причине нецелесообразно увеличивать массу навески более 0,2 г. При разложении подобных материалов делают предварительно кислотную вытяжку.

ботки при содержании ее 0,5% и больше. Содержание (в %) висмута не выше 0,4, ванадия — 0,5, марганца — 4, кобальта — 6, никеля — 10, сурьмы — 5, олова, селена — 10—15, железа — 20\*.

Методика основана на реакции восстановления меди (II) до меди (I) в слабокислой среде иодидом калия. При этом образуется малорастворимая иодистая медь и выделяется в свободном состоянии иод:



Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора:



Согласно нормальным окислительно-восстановительным потенциалам систем  $\text{I}_2/\text{I}^-$  (0,62 В) и  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  (0,17 В) первая реакция должна протекать справа налево. Но вследствие образования малорастворимого иодида калия потенциал системы  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  возрастает до 0,86 В и реакция количественно протекает слева направо в сторону образования элементарного иода [54].

Влияние рН раствора на результаты определения меди весьма велико: при  $\text{pH} > 4$  в связи с гидролизом ионов  $\text{Cu}$  (II) восстановление ее иодидом калия замедляется; при  $\text{pH} < 5$  становится заметным окисление иодида воздухом. Нижний предел рН раствора ограничен также возможным присутствием мышьяка (V) и сурьмы (V), которые в сильноокислой среде окисляют иодид до иода. При  $\text{pH} = 3,2$  и выше реакция окисления иодистого калия мышьяком (V) и сурьмой (V) практически не протекает [54]. Чтобы получить оптимальную кислотность, в раствор вносят определенное количество кислого фторида аммония или калия, или уксусной кислоты и фторида калия. При этом в растворе устанавливается значение  $\text{pH} = 3,5-4,0$ .

Иодометрическому определению меди мешают присутствующие в растворе как окислители, так и восстановители, а также вещества, обладающие собственной окраской (никель, кобальт) или образующие окрашенные соединения с иодидом (висмут, свинец). Мешающее влияние оказывают также мышьяк (III) и сурьма (III), реагирующие с иодом, ванадий (V), железо (III), молибден (VI), селен (VI), окисляющие иодид до иода.

В ходе анализа мышьяк (III) и сурьму (III) окисляют до мышьяка (V) и сурьмы (V), которые при указанных значениях рН не мешают определению меди. Если в навеске содержание сурьмы превышает 25 мг, то из раствора выпадает фторид сурьмы (V), увлекающий с собой часть меди. Мешающее действие железа (III) и молибдена (VI) устраняют прибавлением к испытуемому раствору кислого фторида калия или аммония, с которыми элементы при  $\text{pH} = 3,5-4,0$  образуют прочные комплексы, не реагирующие с иодидом калия.

\* Инструкция НСАМ № 109-X [50].



При упаривании солянокислого раствора ванадий (V) частично восстанавливается до ванадия (IV). Однако часть ванадия остается в степени окисления пять и выделяет иод из иодида калия. При навеске 500 мг 0,6—2 % ванадия завышают результат определения меди на 0,07—0,2 %; 0,05—0,2 % ванадия — на 0,02—0,07 %. Если анализируемый образец содержит висмут, то оттитрованный раствор сохраняет желтую окраску, что мешает определению меди. В этом случае крахмал вносят немного раньше, чем обычно, и титруют до исчезновения синей окраски от прибавления одной капли раствора тиосульфата.

Если проба содержит много кобальта, то раствор имеет розовую окраску. Кобальт при его содержании меньше 30 мг не влияет на результаты титрования, если раствор тиосульфата натрия добавляют только до исчезновения синей окраски. При большом содержании никеля раствор имеет зеленоватую окраску. Однако даже в присутствии 50 мг никеля окраска в конце титрования изменяется очень четко от прибавления одной капли 0,025 M раствора тиосульфата натрия.

Хром образует нерастворимый сульфат, удерживающий медь. Поэтому в присутствии хрома следует избегать применения серной кислоты. При высоком содержании олова осадок метаоловянной кислоты может захватывать небольшое количество меди и тем самым занижать результаты ее определения. Марганец не мешает определению меди, если в растворе присутствует мало железа. При большом содержании железа (100—300 мг) 10 мг марганца занижают результаты определения меди на 1 отн. %, 25 мг марганца — на 3 отн. %. Свинец вместе с нерастворимым остатком отделяется в виде сульфата при разложении пробы смесью кислот.

В уксуснокислом растворе, содержащем фторид-ион, определению меди не мешают серебро, кадмий, ртуть, свинец, олово, уран, цинк. Но, так как перечисленные металлы образуют комплексные соединения с иодидом, в их присутствии в раствор перед титрованием меди вносят больше иодистого калия, чем обычно.

Для определения меди анализируемый материал (навеска 0,1—0,5 г) разлагают двумя кислотами (соляной и азотной), часто с применением брома. Для полного удаления азотной кислоты разложение заканчивают выпариванием с 5—6 мл серной кислоты ( $d=1,84$ ) до начала появления ее паров. Содержимое охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова упаривают до 0,5—1 мл, приливают 15 мл воды и нагревают до растворения солей. При разложении сульфидных или смешанных руд необходимо, чтобы сера либо полностью окислилась, либо выделилась в виде светло-желтых корольков. Темные корольки серы содержат частицы неразложившейся пробы, что снижает результаты определения меди. Иногда нерастворимый остаток после полного разложения минералов меди и полного окисления серы содержит мелкие темные плохо растворимые крупинки ферромагнетита; на результатах определения меди это не сказывается.

Полученный после разложения раствор вместе с нерастворимым осадком нейтрализуют аммиаком (1:1) до начала образования гидроксида железа. Если в пробе много меди, при нейтрализации выпадает зеленый осадок основной соли меди. В таком случае аммиак добавляют до получения прозрачного синего раствора. При высоком содержании молибдена (молибденовый концентрат) аммиак приливают до появления на поверхности раствора (в месте падения капли аммиака) коричневого осадка, не исчезающего при перемешивании. Если внесен небольшой избыток аммиака, приливают серную кислоту (1:1) до нейтральной реакции, устанавливаемой по универсальной индикаторной бумаге.

К нейтрализованному раствору приливают 5 мл 80%-ной уксусной кислоты, после чего вносят фтористый калий в количестве 2—4 г для связывания мешающих элементов и понижения pH до 3,5—4. Если предполагаемое содержание железа и молибдена достигает 200—300 мг, то количество фторида калия увеличивают до 4—7 г. Если содержание мешающих элементов неизвестно, фтористый калий вносят постепенно, при перемешивании до полного связывания железа и молибдена (до исчезновения желтой окраски, вызываемой железом) и добавляют избыток фтористого калия 0,5—1 г. При большом содержании алюминия, который также образует комплексное соединение с фторидами, раствор не обесцвечивается, а остается желтым. В таком случае раствор нагревают до кипения, кипятят 1—2 мин (при этом желтая окраска исчезает) и охлаждают. Если при прибавлении фтористого калия образуется обильный осадок, то раствор не кипятят, а выдерживают в кипящей водяной бане 20—30 мин, затем охлаждают до 10—15° С.

В каждую колбу перед титрованием прибавляют 1—4 г иодиото калия (в зависимости от предполагаемого содержания меди) и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски раствора. Вносят 3—5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют до исчезновения бледно-синей окраски от прибавления одной капли раствора тиосульфата натрия.

Иодометрическое определение меди с предварительным отделением. Методика рекомендована для определения меди при содержании от 0,5% и больше в рудах и продуктах их переработки разнообразного состава\*; она неприменима для определения меди в висмутовых рудах и концентратах\*\*.

При определении меди к сернокислому раствору, полученному после разложения пробы, прибавляют 100—120 мл воды и нагревают до растворения солей. Оставший раствор фильтруют через плотный фильтр, промывая нерастворимый остаток на фильтре серной кислотой (1:99). Фильтрат, объем которого не должен пре-

\* Инструкция НСАМ № 77-X [50].

\*\* При анализе висмутсодержащих объектов висмут можно предварительно отделить от меди, прибавляя к азотнокислому раствору, полученному после разложения пробы и нейтрализованному аммиаком, карбонат аммония при слабом нагревании.



вышать 150—160 мл, нагревают до кипения и прибавляют небольшими порциями при перемешивании нагретый до кипения 20 %-ный раствор тиосульфата натрия. Если при кипячении выделяется не темная, а белая муть (сера), что указывает на полноту осаждения меди, то, не ожидая ее коагуляции, раствор быстро фильтруют через заранее приготовленный фильтр с белой лентой и быстро, во избежание окисления меди, промывают осадок горячей водой, слабо подкисленной серной кислотой.

Осадок вместе с фильтром переносят в фарфоровый тигель, на дно которого положено несколько кусочков фильтровальной бумаги для предотвращения сплавления осадка меди с глазурью тигля. Фильтр сушат и сжигают на электроплитке, осадок прокаливают при 450—500° С в муфельной печи. Одновременно происходит удаление селена, который соосаждается с сульфидом меди. Прокаленный остаток оксида меди количественно переносят из тигля в стакан или коническую колбу вместимостью 100 мл, приливают 3—5 мл азотной кислоты. Оставшиеся на стенках тигля частицы растворяют при нагревании в нескольких каплях азотной кислоты ( $d=1,40$ ), смывают 2—3 мл азотной кислоты ( $d=1,40$ ) в тот же стакан и выпаривают содержимое почти досуха, избегая перегревания и образования труднорастворимых солей меди. Затем прибавляют 5—7 мл серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до объема 2—3 мл. Обработку водой повторяют еще раз. Содержимое растворяют в 20 мл воды, нейтрализуют аммиаком, прибавляют 0,3—0,5 г бифторида калия или аммония, 1—1,5 г иодида калия и титруют выделившийся иод 0,1—0,05 *M* раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Комплексометрическое определение меди. Методика рекомендована для определения меди в медных и полиметаллических рудах при ее содержании от 0,5% и выше [66].

Медь с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) образует прочное внутрикислотное соединение  $\text{CuY}^{2-}$ . Титрование меди ЭДТА протекает при  $\text{pH}=8$  в присутствии индикатора — мурексида. Для поддержания в растворе устойчивого значения  $\text{pH}$  при нейтрализации слабокислых растворов аммиаком добавляют небольшое количество хлористого аммония. Переход окраски в этих условиях четкий — из желтой в фиолетовую [42].

Для отделения меди от мешающих элементов используют простой и быстрый способ цементации ее на металлическом свинце. Одновременно с медью на свинце восстанавливаются лишь серебро и висмут; серебро не мешает дальнейшему титрованию меди, а висмут гидролизует при элюировании меди с металлического свинца.

Для определения меди навеску пробы 0,25—1 г в конической колбе вместимостью 250—300 мл разлагают сначала 15—20 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ) при нагревании, а затем 5—10 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,40$ ). Содержимое упаривают досуха и повторяют обработку соляной кислотой до полного удаления азотной. К сухому остатку приливают 5 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ), 50 мл воды и нагревают для растворе-

ния солей. Раствор фильтруют и переносят в колонку с металлическим свинцом. После пропускания раствора колонку промывают водой и дважды 15—20 мл 0,5%-ной серной кислотой. Медь, выделенную на свинце, растворяют в 200 мл элюата (2%-ная серная кислота, содержащая 12—18 г/л пероксида натрия). Ввиду того, что при прохождении элюата выделяется значительное количество кислорода, колонку заполняют с применением водяного вакуум-насоса.

Раствор, содержащий медь, нейтрализуют 20%-ным едким натром до начала образования мути, которую растворяют в минимальном количестве 0,5%-ной серной кислоты. Раствор кипятят 10—15 мин для разложения пероксида натрия, затем добавляют 5 мл 1%-ного раствора молибдата аммония (для выделения  $PbMoO_4$ ) и кипятят еще 2 мин. После охлаждения раствора в нем устанавливают добавлением аммиака  $pH=8$  и определяют медь титрованием 0,04—0,05 *M* раствором ЭДТА с мурексидом.

#### 1.3.4.2. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Определение меди с пикрамин-эпсилон. Методика рекомендована для определения меди в горных породах и полиметаллических рудах в интервале содержаний  $2 \cdot 10^{-4}$ —10%. Определению меди мешают 100-кратные содержания W, V, Cr и Ga, 500-кратные — In, Co, Mo, Zr, 1000-кратные — As и Be [13].

Медь (II) с пикрамин-эпсилон в 0,04—0,2*M* соляно-, серно- или азотнокислой среде при избытке реагента образует окрашенное комплексное соединение. В оптимальных условиях образуются комплексы состава Cu — реагент (1:1 и 1:2). Реакция взаимодействия пикрамина-эпсилон с Cu (II) не является абсолютно селективной. Mo (VI), Zr (IV), Ga (III), As (V), Sc (III), Pd (II), V (IV), Th (IV), Nb (V) в этих же условиях образуют окрашенные соединения с пикрамин-эпсилон и мешают определению меди. Введение в раствор фосфорной кислоты снижает мешающее влияние Mo, Zr, V, Sc, Th, Nb, лимонной — As, а хлористого натрия — Pd. Реакция в присутствии маскирующих агентов становится практически селективной. Для растворов комплексов меди закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в пределах 0,01—1,6 мкг/мл.

Для определения меди навеску пробы 0,1—1 г разлагают при нагревании смесью кислот: 10 мл HCl ( $d=1,19$ ), 5—10 мл  $HNO_3$  ( $d=1,40$ ) и 3—5 мл  $H_2SO_4$  (1:1). Содержимое упаривают до влажных солей, охлаждают, обмывают стенки стакана водой и кипятят для растворения солей. Нерастворимый остаток отфильтровывают через фильтр «белая лента» в колбу вместимостью 100 мл. Осадок промывают водой. Содержимое колбы доводят до метки водой. Аликвотную часть раствора, содержащую 0,5—40 мкг меди, упаривают в стакане вместимостью 50—100 мл почти досуха (перекаливать осадок не рекомендуется во избежание образования труднорастворимых солей меди). Сухой остаток растворяют в 10—15 мл 0,1 *M* HCl, количественно переносят в мерную колбу вмести-



мостью 25 мл, приливают 1 мл 4%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 1 мл  $H_3PO_4$ , 1—2 мл 10%-ного раствора винной кислоты, перемешивают и через 5 мин приливают 1 мл 0,2%-ного раствора реагента. Доводят 0,1 М раствором  $HCl$  до метки и через 10 мин измеряют абсорбцию при  $\lambda=550$  нм относительно раствора реагента. Содержание меди находят по градуировочному графику. В присутствии больших количеств серебра или свинца определение ведут в среде азотной кислоты, при наличии палладия в раствор дополнительно вносят 1,5 г  $NaCl$ .

Для построения градуировочного графика в колбы вместимостью 25 мл помещают 0; 0,5; 1; 2; 5 мл стандартного раствора меди с содержанием 1 мкг/мл\* и 1; 2; 3; 4 мл стандартного раствора меди с содержанием 10 мкг/мл, приливают 1 мл 4%-ного раствора аскорбиновой кислоты и далее поступают так же, как при подготовке раствора пробы.

#### 1.3.4.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Определение меди в природных объектах в зависимости от ее содержания проводят методом полярографии как постоянного, так и переменного тока. Предел обнаружения при определении меди методом полярографии постоянного тока  $5 \cdot 10^{-2} \%$  (из навесок не более 1 г), переменного тока  $5 \cdot 10^{-4} \%$ . В качестве рабочего электрода (катода) используют ртутный капающий электрод (РКЭ). Все значения потенциалов восстановления металлов, которые приведены в тексте, даны в вольтах (В) относительно насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.), используемого в качестве электрода сравнения. В тех случаях, когда значение потенциалов измеряют относительно донной ртути, в тексте это специально оговорено.

Определение меди методом полярографии переменного тока. Методика рекомендована для определения меди от  $5 \cdot 10^{-4}$  до 0,5% в горных породах. Содержание таллия в 10 раз меньше содержания меди [37].

Ионы меди (II) восстанавливаются на ртутном капающем электроде в кислых, нейтральных и щелочных растворах, которые можно использовать в качестве полярографических фонов [25]. Наиболее широко применяется хлоридно-аммиачный раствор различной концентрации. Восстановление меди (II) в 1 М хлоридно-аммиачном растворе происходит в две стадии, отвечающие последовательно восстановлению  $Cu(II)$  до  $Cu(I)$  и  $Cu(I)$  до металла. Потенциалы пиков восстановления соответственно  $-0,27$  и  $-0,52$  В. Оба процесса протекают обратимо. Количественное определение меди проводят по результатам измерения высоты второго пика. Величина первого пика может быть несколько занижена вследствие частичного восстановления  $Cu(II)$  до  $Cu(I)$  металлической ртутью и сульфитом натрия, который добавляют в

\* Стандартный раствор меди готовят в 0,1 М  $HCl$ .

полярнографируемый раствор с целью устранения мешающего влияния растворенного кислорода. Введение в раствор сульфита натрия в количестве, значительно превышающем указанное в описании метода, может привести к получению ошибочных результатов за счет маскирования пика первой ступени восстановления меди пиком восстановления сульфитного комплекса ртути. При большом избытке сульфита натрия может исказиться также форма второго пика меди, что особенно заметно при определении ее низких содержаний.

Полярнографическому определению меди мешающее влияние оказывает лишь таллий, пик восстановления которого совпадает с пиком восстановления меди. Влиянием таллия можно пренебречь только в том случае, если его содержание примерно на порядок меньше содержания меди. Полярнографическому определению меди могут мешать железо и алюминий при их содержании в пробе более 10%. Гидроксиды железа и алюминия в аммиачной среде выпадают в осадок и сорбируют на своей поверхности медь. Если концентрацию аммиака в растворе увеличить до 2,5—3 М или кислый раствор, полученный после разложения пробы, вливать в аммиачный раствор фона, т. е. создать благоприятные условия для образования комплексных соединений металлов с аммиаком, потерь меди за счет сорбции практически нет.

При подготовке раствора к полярнографированию в режиме переменного тока желатину или другие поверхностно-активные вещества в раствор не вводят, так как они способны изменять кинетику реакций восстановления деполаризаторов и тем самым оказать влияние на форму и высоту полярнограммы. Из одного раствора с медью этим методом можно определять также кадмий и цинк.

Для определения меди навеску пробы \* 0,1—1 г в зависимости от содержания меди разлагают смесью  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Разложение пробы первой смесью проводят в стакане вместимостью 100 мл. Содержимое упаривают под стеклом до объема 1—2 мл, после охлаждения приливают 10—15 мл соляной кислоты (1:1) и упаривают досуха. Обработку кислотой повторяют трижды для полного удаления окислов азота.

При втором способе вскрытия пробу помещают в платиновую чашку, прибавляют 10 мл  $\text{HF}$ , 5—10 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,40$ ) и 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), доводят до паров серной кислоты, обрабатывают водой и вновь доводят до паров серной кислоты. Операцию повторяют 2—3 раза. Содержимое упаривают досуха.

К сухому остатку прибавляют 7—10 капель  $\text{HCl}$  (1:1), 7—10 мл воды и нагревают до растворения солей, охлаждают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, в которую предварительно налито 40 мл хлоридно-аммиачного фо-

\* Если анализируемый материал содержит органические вещества или мышьяк, то пробы предварительно обжигают в муфеле при температуре 350—400 °C.



на\*, прибавляют 100—300 мг безводного сульфата натрия, доливают водой до метки. Через 20—30 мин отстоявшуюся часть раствора наливают в электролизер и полярографируют медь при анодной развертке напряжения от  $-0,7$  до  $-0,1$  В.

Содержание меди определяют методом добавки или по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл, куда предварительно налито 40 мл фона, отбирают стандартные растворы меди с концентрацией, близкой к концентрации анализируемого раствора, приливают 1 мл 5%-ного раствора хлорного железа, добавляют 100—300 мг сульфата натрия и доливают водой до метки. Стандартные растворы нужной концентрации готовят разбавлением исходного раствора водой. Во избежание гидролиза на каждые 100 мл раствора прибавляют 1 мл соляной кислоты ( $d=1,19$ ).

При определении низких содержаний меди и других элементов ( $10^{-3}$ — $10^{-4}$ %) для получения достоверных результатов необходимо надежное определение поправки контрольного опыта.

Определение меди методом полярографии постоянного тока. Методика рекомендована для определения меди от  $5 \cdot 10^{-2}$  до 5% в медных и полиметаллических рудах. Содержание железа и алюминия не должно быть больше 20%, кобальта — 0,5%, таллия в 100 раз меньше содержания меди\*\*. Методику используют лишь при анализе простых по составу объектов.

Для полярографического определения меди так же, как и в полярографии переменного тока, используют хлоридно-аммиачный раствор. Потенциал полуволны второй волны меди в этом фоне 0,52 В. Интервал потенциалов при снятии полярограммы от  $-0,35$  до  $(-0,65)$  В. В этом же растворе одновременно с медью можно определять кадмий и цинк.

При определении меди разложение навески пробы и подготовка раствора для полярографирования аналогична тому, как это описано в полярографии переменного тока. Только для подавления полярографического максимума в раствор вводят 1 мл 1%-ного раствора желатины. Результаты анализа рассчитывают по методу стандартных растворов или стандартных добавок.

\* Хлоридно-аммиачный фон готовят растворением 100 г хлористого аммония (перекристаллизованного) в 300 мл воды, добавляют 65 мл 25%-ного аммиака и доводят до 1 л водой.

\*\* Инструкция НСАМ № 24-X [50].

## 2.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИНКА

Цинк является важнейшим металлом, широко используемым в промышленности. По уровню производства и потребления среди других цветных металлов он занимает третье место (после алюминия и меди). В природных условиях цинк часто образует крупные (до 6—8 млн. т металла) скопления, как правило, совместно со свинцом и медью.

Среднее содержание цинка в земной коре, по А. П. Виноградову, составляет  $8,3 \cdot 10^{-3}\%$ . Наиболее высокое его содержание характерно для основных ( $1,3 \cdot 10^{-2}\%$ ), более низкое — для средних ( $7,2 \cdot 10^{-3}\%$ ) и самое низкое — для кислых ( $6 \cdot 10^{-3}\%$ ) магматических пород. Содержание цинка в осадочных породах  $8 \cdot 10^{-3}\%$ , в почвах  $5 \cdot 10^{-3}\%$ , в океанической воде  $1 \cdot 10^{-6}\%$  [10].

Цинк принадлежит к группе халькофильных элементов (по В. М. Гольдшмидту), в связи с чем в эндогенных промышленных месторождениях он присутствует только в сульфидной форме. Другие халькофильные элементы (Cu, Ga, Ge, As, Se, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Au, Hg, Tl, Pb и Bi) являются постоянной примесью в эндогенных цинксодержащих рудах. Причем сульфид цинка (сфалерит) в природных условиях является главным минералом — концентратом кадмия, индия, галлия, иногда и таллия, которые в существенных количествах извлекаются из цинковых концентратов.

Сфалерит принадлежит к числу наиболее легко окисляемых сульфидов, поэтому в поверхностных условиях он быстро разрушается с переходом цинка в форму сульфата ( $ZnSO_4$ ), обладающего исключительно большой растворимостью. Последний в пределах зоны окисления легко мигрирует и уносится на значительные расстояния от места своего образования. Главным осадителем цинка из сульфатных растворов являются карбонатные породы (известняки, доломиты), в которых цинк фиксируется в виде труднорастворимых карбонатных соединений (смитсонит, гидроцинкит), иногда в виде силикатов (каламин, виллемит), образующихся за счет дальнейшей переработки карбонатов цинка циркулирующими природными водами [47].

Известно около 60 природных цинксодержащих минералов, однако промышленное значение имеют только 5:

	Содержание цинка, %
Сфалерит $ZnS$	67,1
Смитсонит $ZnCO_3$	52,0
Гидроцинкит $Zn_5[CO_3]_2(OH)_6$	59,5
Каламин $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$ (галмей)	54,2
Виллемит $Zn_2SiO_4$	58,7



Главным и единственным эндогенным минералом цинка, имеющим промышленное значение, является сфалерит. На его долю приходится свыше 95% мировых запасов и добычи этого металла. В состав сфалерита в виде изоморфной примеси обычно входят железо до 20%, кадмий до  $10^{-1}$ %, индий, галлий до  $10^{-2}$ %, иногда марганец, ртуть и др. Богатая железом темноокрашенная разновидность сфалерита называется марматитом, богатая кадмием (до 5%) — пришибрамитом, светлоокрашенная, почти лишенная примесей — клейофаном. Смитсонит является главным цинковым минералом зоны окисления. В карбонатных породах он иногда образует самостоятельные вторичные скопления богатых цинковых руд. Совместно со смитсонитом в зоне окисления часто присутствуют гидроцинкит, каламин, виллемит, обычно не имеющие самостоятельного практического значения.

Собственно цинковые месторождения встречаются редко. Обычно цинк образует совместные месторождения со свинцом, реже с медью. Поэтому промышленно-генетические типы месторождений выделяются в значительной мере условно совместно для цинка и свинца (табл. 3). Причем группа колчеданных месторождений характеризуется большим разнообразием по соотношению цинка, свинца и меди, подразделяясь по этому признаку на три подтипа — свинцово-цинковый, медно-свинцово-цинковый (полиметаллический) и медно-цинковый. В первом из них цинк преобладает над свинцом при ничтожном содержании или отсутствии меди, во втором все три компонента присутствуют в существенных количествах, в третьем — свинец практически отсутствует. Стратиформный и другие типы месторождений по соотношению свинца и цинка также могут подразделяться на свинцово-цинковый и цинково-свинцовый подтипы.

Из перечисленных в табл. 3 промышленно-генетических типов месторождений главное значение в запасах и добыче цинка (и свинца) имеют колчеданные и стратиформные месторождения, скарновые и жильные — ограниченное, а метасоматического замещения в карбонатных породах — небольшое. Средние содержания цинка в различных минеральных типах руд основных промышленно-генетических типов месторождений свинца и цинка колеблются в пределах 1—12%. Содержания в них основных и обычно присутствующих попутных компонентов также варьируют в больших пределах, составляя в среднем для Au, Te, Tl, Ge —  $10^{-6}$ — $10^{-4}$ %, для Ag, Se, In, Ga —  $10^{-5}$ — $10^{-3}$ %, для Bi, Cd, Sn —  $10^{-3}$ — $10^{-2}$ %, для меди, барита —  $10^{-1}$ — $n$ %, для серы —  $n$ — $10n$ %. Из вредных примесей в рудах часто встречаются мышьяк, сурьма (от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$ %) и ртуть —  $10^{-4}$ %. Для выявления и учета полезных попутных компонентов, которые могут представлять промышленный интерес, комплексные цинксодержащие руды должны анализироваться на указанные компоненты уже в процессе поисково-оценочных работ. При разведочных работах содержания в рудах редких и рассеянных элементов определяются по групповым и мономинеральным пробам, а также по анализам продуктов их технологической переработки.

Для вскрытия разнообразного природного материала и перевода цинка в раствор применяют, как правило, кислотные способы [16]. Сульфидные и окисленные минералы и руды цинка хорошо растворяются при нагревании в соляной и азотной кислотах или их смеси. Если в ходе определения необходимо извлечение од-

ТАБЛИЦА 3

Минеральные типы и вещественный состав руд основных промышленно-генетических типов месторождений цинка и свинца

Тип месторождения	Минеральный тип руды	Средние содержания цинка и свинца, %	Основные и обычно присутствующие попутные компоненты
Пласто- и линзообразные тела сплошных и прожилково-вкрапленных колчеданных руд в эффузивных, эффузивно-осадочных и осадочных (терригенных) комплексах пород (колчеданные)	Галенит-сфалерит-пиритовый	Zn 2—10 Pb 1—10	S, Ag (Cd, BaSO <sub>4</sub> , Se, Te, In, Tl, Ge, As, Sb)
	Халькопирит-галенит-сфалерит-пиритовый	Zn 2—5 Pb 1—3	Cu, S, Au, Ag (Cd, BaSO <sub>4</sub> , Se, Te, In, Tl, Ge, Hg, As, Sb)
	Халькопирит-сфалерит-пиритовый	Zn 1—4 Pb 0—0,2	Cu, S, Au, Ag (Cd, Se, Te, In, Tl, Ga, Ge, As, Sb)
Пластовые и пластообразные залежи в карбонатных и терригенно-карбонатных комплексах (стратиформные)	Галенит (пирротин)-сфалеритовый	Zn 1—8 Pb 0,5—10	Ag (BaSO <sub>4</sub> , Cd, Se, Te, In, Tl, Ga, Ge)
Трубообразные и неправильной формы тела в скарнах (скарновые)	Галенит-сфалеритовый	Zn 2—8 Pb 1—10	Ag (Cu, Cd, Se, Te, In, Tl, Ga, Ge, Bi, Au, As, Sb)
Жильные	"	Zn 3—12 Pb 2—10	Ag (Cd, Se, Te, In, Tl, Ge, Au, Bi)
Неправильной и сложной формы тела метасоматического замещения в карбонатных породах	"	Zn 3—10 Pb 2—5	Ag (BaSO <sub>4</sub> , Cd, Se, Te, In, Tl, Ga, Ge, Bi, As, Sb)

ного цинка, то для растворения используют одну соляную кислоту. Если руда комплексная, то ее растворяют в смеси соляной и азотной кислот. Для удаления азотной кислоты, которая может мешать дальнейшему определению цинка, проводят обработку соляной, хлорной или серной кислотами. При работе с соляной кислотой следует избегать перегрева и перекаливания пробы, так как возможны потери цинка.

Если проба содержит большое количество силикатной породы и есть предположение, что цинк может изоморфно входить в ее состав, то разложение проводят в присутствии плавиковой кислоты. В некоторых случаях пробу обрабатывают сначала соляной



и азотной кислотами, а затем нерастворимый осадок доплавляют с содой, выщелачивают соляной кислотой и присоединяют к основному раствору. Пробы неизвестного состава вскрывают сплавлением с содой и бурой.

## 2.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИНКА

Цинк — химический элемент побочной подгруппы второй группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 30, атомная масса 65,38. Известны пять стабильных изотопов цинка с массовыми числами 64 (48,89%), 66 (27,81%), 67 (4,11%), 68 (18,57%) и 70 (0,62%). Взаимодействие ядер цинка с различными частицами или гамма-квантами высоких энергий приводит к образованию радиоактивных изотопов, на измерении интенсивности излучения которых основаны ядерно-физические методы его определения. Наиболее часто в аналитической практике анализа минерального сырья используют ( $n, \gamma$ )- и ( $\gamma, n$ )-реакции (табл. 4) [15].

Из пяти радиоактивных изотопов цинка, получаемых по реакции ( $n, \gamma$ ), для нейтронно-активационного анализа используют изотопы  $^{69m}\text{Zn}$  и  $^{65}\text{Zn}$ . Метод очень чувствительный. Как правило, цинк определяют после радиохимического выделения и чаще всего из одной навески с большой группой других элементов [4, 18, 26, 36, 68, 70].

В основе гамма-активационного определения цинка лежит реакция взаимодействия ядра цинка с гамма-квантами высокой энергии, получаемой в ускорителях — бетатроне, микротроне и др. [33]. В полиметаллических рудах цинк определяют из одной навески с медью и другими элементами. Навеску пробы 100 г облучают в пучке тормозного излучения микротрона ( $E_{\text{max}} = 12$  мэВ,  $i = 5$  мкА) на расстоянии 5 см от тормозной мишени из вольфрама толщиной 0,3 мм. Чтобы исключить влияние мешающих элементов, в частности меди, изотоп которой  $^{62}\text{Cu}$  имеет ту же энергию гамма-квантов, что и  $^{63}\text{Zn}$ , измерение цинка начинают через 81 мин после облучения. За это время более короткоживущий изотоп меди распадается и на определение цинка влияния не оказывает. Предел обнаружения цинка в этих условиях  $4 \cdot 10^{-3}\%$  [72].

Воздействие гамма-квантов радиоактивного источника на электроны глубоких орбит цинка приводит к возбуждению атома и возникновению характеристического излучения, на измерении интенсивности которого основан еще один ядерно-физический метод — рентгенорадиометрический. Определение цинка проводят по  $K_{\alpha}$ -линии [63].

Атом цинка имеет следующее строение электронных оболочек  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ . При взаимодействии электронов глубоких оболочек атома с жестким излучением рентгеновской трубки возникает линейчатый спектр. По измерению интенсивности  $K_{\alpha}$ -линии спектра проводят определение цинка рентгеноспектральным методом.

Цинк обладает сравнительно низкой температурой кипения (907°С) и в ряду летучести элементов в угольной дуге находится в начале ряда, среди легколетучих элементов между кадмием и теллуrom. Через 30—40 с горения дуги 20 мг цинка полностью испаряются из канала электрода [44]. Оксид и сульфид цинка испаряются медленнее, чем металлический цинк, в ряду летучести оксидов он находится между рением и висмутом, а в ряду

ТАБЛИЦА 4

Изотопы цинка

Стабильные		Радиоактивные					
Массовое число	Реакция	Массовое число	Период полураспада	Тип распада	Энергия излучения, кэВ		Сечение захвата тепловых нейтронов, $\cdot 10^{-28}$ м <sup>2</sup>
					$\beta$ -частиц	наиболее интенсивной $\gamma$ -линии	
64	$n, \gamma$	65	245 сут	Э. з., $\beta^+, \gamma$	324	1115,6	0,821
64	$\gamma, n$	63	138 мин		—	511	—
66	$n, \gamma$	69	58 мин	$\beta^-$	920	—	1,1
67	"	69 <sup>m</sup>	13,8 ч	И. п.*	—	438,7	0,072
68	"	71	2,2 мин	$\beta^-, \gamma$	400	511	0,083
70	"	71 <sup>m</sup>	3 ч	$\beta^-, \gamma$	500	387	0,081

\* Здесь и далее и. п. — изомерный переход.

летучести сульфидов цинк перемещается в середину ряда между висмутом и таллием. При испарении цинка из канала электрода возникает линейчатый спектр цинка довольно простого состава. Первый потенциал ионизации цинка 9,39 эВ, второй 17,89 эВ и третий 40 эВ. Наиболее чувствительными линиями цинка, по которым цинк определяет эмиссионным спектральным методом, являются 334,502 и 334,557 нм. Потенциал возбуждения обеих линий равен 7,78 эВ. Определение по этим линиям является не только чувствительным, но и наиболее селективным, так как на другие линии цинка могут накладываться линии мешающих элементов.

Соединения цинка обладают низкой энергией диссоциации, например для хлорида цинка она равна  $53 \pm 2$  ккал/моль [22]. Благодаря этому соединения цинка легко возбуждаются в высокотемпературном пламени газовой горелки; атомно-абсорбционное определение цинка проводят по резонансной линии 213,856 нм.

**Цинк** — металл синеваато-белого цвета. На воздухе его поверхность тускнеет, покрываясь тонкой пленкой оксида. Цинк легко реагирует с кислотами, не обладающими окислительными свойствами (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) с выделением водорода и образованием рас-



творимых в воде солей. Он хорошо растворим также в азотной кислоте. В крепких растворах щелочей цинк растворяется с образованием цинкат-иона. Он взаимодействует с металлической ртутью. Амальгамированный цинк часто применяют в качестве восстановителя элементов в их водных растворах.

При растворении цинка высокой чистоты в соляной кислоте получают раствор хлористого цинка, из которого готовят стандартный раствор или раствор титранта, применяемый при косвенном комплексонометрическом определении железа, алюминия, титана и других элементов.

Атомы цинка имеют по два электрона вне заполненной *d*-оболочки. В своих соединениях он проявляет степень окисления два. Более высокой степени окисления у него не обнаружено, что, по-видимому, обусловлено высоким значением третьего потенциала ионизации и тем, что величина энергии образования решетки недостаточна для стабилизации степени окисления три [24].

Существование цинка в водных растворах в степени окисления I не доказано. Цинк фактически относится к непереходным элементам, не проявляет переменных степеней окисления и не образует соединений с незаполненной *d*-оболочкой. Однако у него проявляется сходство и с переходными элементами, он склонен к комплексообразованию, особенно с аммиаком, аминами, с ионами галогенов и циана, хотя прочность комплексов значительно слабее, чем у переходных элементов.

Оксид  $ZnO$ , белого цвета, получают при нагревании металла на воздухе, а также при прокаливании его гидроксида, сульфида, или солей — карбоната, нитрата. Оксид цинка может быть использован в качестве весовой формы.

Гидроксид  $Zn(OH)_2$ . При действии едких щелочей на растворы солей цинка осаждается гидроксид цинка, белого цвета, практически нерастворимый в воде, но растворимый в избытке щелочи ( $pH=11-11,5$ ) с образованием цинкатов. Полнота осаждения гидроксида достигается при  $pH=6,8-8,3$ .

Сульфид  $ZnS$  выделяют при действии на нейтральные растворы его солей сероводорода или растворимых в воде сульфидов аммония, натрия. Благодаря малой растворимости сульфида цинка реакция его осаждения до недавнего времени широко использовалась для отделения цинка от мешающих элементов.

Галогениды — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, за исключением  $ZnF_2$ . Наиболее изучены свойства хлорида цинка  $ZnCl_2$ . Его получают растворением оксида цинка или металлического цинка в соляной кислоте. Ковалентный характер связи в хлориде цинка проявляется в хорошей растворимости его в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, диэтиловом эфире и других кислородсодержащих растворителях, а также в пиридине, анилине и других азотсодержащих соединениях основного характера.

Комплексные соединения цинка образуются главным образом с координационными числами 6 и 4, а в соединениях типа двой-

ных солей — 4 и 3. Хлорид цинка склонен к образованию комплексных солей с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов, отвечающих общим формулам от  $M[ZnCl_3]$  до  $M[ZnCl_6]$ . В виде ионов этих комплексных соединений цинк отделяют на анионитах от мешающих его определению элементов. Ионы цинка образуют комплексные соединения также с нейтральными частицами, например с аммиаком и его органическими производными — аминами. Образование растворимого в избытке аммиака соединения  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  объясняется растворимость в водном растворе аммиака гидроксида цинка и труднорастворимых в воде солей (кроме сульфида цинка). Аммиачные растворы, содержащие избыток аммонийных солей, широко используются в качестве фона при полярографическом определении цинка [37]. Роданид  $Zn(SCN)_2$  образуется при взаимодействии роданистоводородной кислоты с карбонатом цинка. Он хорошо растворим в воде и спирте. При избытке роданид-ионов образуется комплексный ион  $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ . Роданидные комплексы цинка экстрагируют органическими растворителями (изоамиловый спирт, гексан) и таким образом цинк может быть отделен от многих элементов.

*Этилендиаминтетрацетат цинка* — прочное соединение,  $pK = 16,50$  [42]. Комплексообразование проходит наиболее полно в нейтральных и щелочных средах. Высокая прочность образующихся комплексов позволяет использовать ЭДТА для титриметрического определения цинка в рудах различного состава.

*Оксихинолинат цинка* — зеленовато-желтого цвета осадок. Полнота осаждения ионов цинка наблюдается при  $pH = 4,6-13,4$ . Комплекс растворяется в хлороформе, гексоне и других растворителях, что создает возможность экстракционного отделения цинка от многих элементов.

Ионы цинка, как и большинство его солей, бесцветны, поэтому отсутствуют фотометрические методы по окраске собственных соединений цинка. В фотометрических методах используют в основном свойства окрашенных соединений цинка с органическими лигандами, такими, например, как дитизон и его аналоги, цинкон, ПАН, магнезон и многие другие.

Ионы цинка в свободном состоянии или в комплексных соединениях легко восстанавливаются на ртутном капаящем электроде. Это свойство лежит в основе полярографического метода его определения.

С целью снижения границы устанавливаемого содержания цинка и повышения избирательности физических и химических методов его определения при анализе минерального сырья широко используют комбинированные методы, в которых конечному определению предшествует химическая подготовка пробы, предусматривающая отделение цинка от мешающих элементов при одновременном концентрировании цинка [18, 31, 37].

Подобно меди, цинк осаждают сероводородом, сульфидами натрия или аммония, тиацетамидом в виде малорастворимого сульфида. Применение последнего осадителя предпочтительнее,



так как происходит образование кристаллического осадка, менее склонного к пептизации. Осаждение протекает в щелочной среде. Одновременно с ионами цинка осаждаются ионы  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ . Если осаждение проводить в кислой среде, то можно отделить ионы цинка от ионов меди, а в аммиачной среде — от ионов магния и щелочных металлов.

Отделение цинка от легко гидролизующихся элементов осаждением последних аммиаком или щелочью не всегда приводит к положительным результатам, так как цинк сорбируется осадком гидроксида. Переосаждение осадка позволяет более полно отделить цинк.

Трибутилфосфат (ТБФ) в бензоле экстрагирует ионы цинка (II) в виде комплексных соединений  $\text{Zn(A)}_n \cdot 4\text{ТБФ}$  (где  $\text{A} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ); роданидные комплексы  $\text{H}_2\text{Zn(SCN)}_4 \cdot 4\text{ТБФ}$  экстрагируются в широком диапазоне кислотности — от нейтральных ( $\text{pH} = 6$ ) до  $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ . Используя избирательную экстракцию роданидного комплекса цинка, можно количественно отделить его от ионов кадмия.

Диантипирилметан (ДАМ) экстрагирует ионы цинка (II) как в хлоридной, так и в роданидной системе в виде соединений  $(\text{ДАМ}) \cdot \text{H}_2[\text{ZnCl}_4]$  и  $(\text{ДАМ}) \cdot \text{H}_2[\text{Zn(CNS)}_4]$ . При экстракции хлоридного комплекса (кислотность  $2,5\text{—}3\text{ M HCl}$ ) ионы цинка переходят в слой органического растворителя и отделяются от  $\text{Al}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ , щелочных металлов. Цинк (II) рекстрагируют водой или разбавленным раствором аммиака. Если экстракцию проводят в иодидной системе (из сернокислых растворов, содержащих иодид калия) с помощью ДАМ, цинк можно отделить от  $\text{Cd}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ; при этом цинк остается в водной фазе.

Роданидные комплексы  $\text{Zn}$  а также  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ , частично  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Cd}$  извлекаются из сернокислого раствора изоамиловым спиртом или гексоном. Не экстрагируются комплексы  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$  и  $\text{Mn}$ . Небольшие количества меди можно связать тиомочевинной, а железа — фторидом аммония.

Образующиеся достаточно устойчивые комплексные анионы  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  из солянокислых растворов можно извлекать анионитами: амберлит IA-400, Дауэкс-1, АВ-17 и ЭДЭ-10П. Вместе с цинком сорбируются кадмий, висмут, ртуть и частично свинец. Разделение элементов основано на различной прочности их хлоридных комплексов. Цинк элюируют раствором  $0,1\text{ M HCl}$ ; при этом кадмий, висмут и ртуть в раствор не переходят; свинец элюируется вместе с цинком. Предложены также методы для выделения ионов цинка на катионитах. Достаточно полное разделение ионов цинка (II) и алюминия (III) достигается на катионите СБС. В растворах, содержащих тартрат-, оксалат- или сульфосалицилат-ионы, цинк в виде аммиачного комплексного катиона сорбируется катионитом, а ионы, образующие прочные анионные комплексы с указанными кислотами, остаются в растворе. Ионы цинка элюируют с катионита раствором  $2\text{ M HCl}$ .

В различных природных материалах и продуктах их технологической переработки на разных стадиях геологоразведочных работ цинк определяют в широком диапазоне содержаний от  $10^{-4}$  до 10%. Аналитическая служба в настоящее время владеет достаточным числом методов, которые позволяют анализировать цинк во всем интервале содержаний.

Для определения низких содержаний могут быть рекомендованы методы нейтронно-активационный, эмиссионной и атомной спектроскопии и полярографии переменного тока. Основными преимуществами нейтронно-активационного метода являются малая поправка контрольного опыта и возможность определения цинка из одной навески с другими элементами. Недостаток — необходимость работы в специально оборудованных лабораториях. Методы оптической спектроскопии и полярографические очень просты, селективны и достаточно экспрессны; из одной навески кроме цинка можно определять большую группу элементов. Методы широко применяют в анализе минерального сырья.

Пробы с высоким содержанием цинка можно анализировать методом атомной абсорбции, а однотипные руды и продукты технологической переработки — рентгеноспектральным и рентгенорадиометрическим методами. Из химических методов применяют титриметрические, главным образом комплексонометрический, абсорбциометрические и полярографические.

Для приготовления стандартного раствора цинка с содержанием 1 мг/мл навеску  $0,2500 \pm 0,0004$  г металлического цинка растворяют в небольшом объеме соляной кислоты ( $d = 1,19$ ) при нагревании, упаривают до объема 3—5 мл, прибавляют 15—20 мл воды, кипятят до растворения солей и переносят водой в мерную колбу вместимостью 250 мл.

## 2.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

### 2.3.1. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

#### 2.3.1.1. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА

Методика рекомендована для определения цинка от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-2}\%$  в горных породах [70].

Нейтронно-активационное определение цинка по изотопам  $^{69m}\text{Zn}$  и  $^{65}\text{Zn}$  не очень селективно, мешающее влияние оказывают радиоактивные изотопы других элементов. Поэтому, как правило, измерение проводят после радиохимического выделения цинка. В разделе 1.3.1.1. приведено описание схемы нейтронно-активационного определения группы элементов [68]. По той же схеме предусмотрено определение цинка. Цинк вместе с другими элементами сорбируют из 8M HCl на анионите Даукс-1. После элюирования меди 0,5M HCl с анионита цинк остается на смоле, анионит сорбированными на нем элементами смывают 30 мл 8M HCl в стакан вместимостью 100 мл и измеряют интенсивность фотопика цинка



438,7 кэВ на многоканальном гамма-спектрометре с Ge (Li)-детектором.

Возможно определение цинка по другой схеме (рис. 2). Навеску пробы 100 мг облучают в потоке нейтронов ядерного реактора плотностью  $10^{13}$  нейтрон/(см<sup>2</sup> · с) в течение 4 сут. Образец разлагают в бомбочке с вкладышем из фторопласта смесью 20 мл

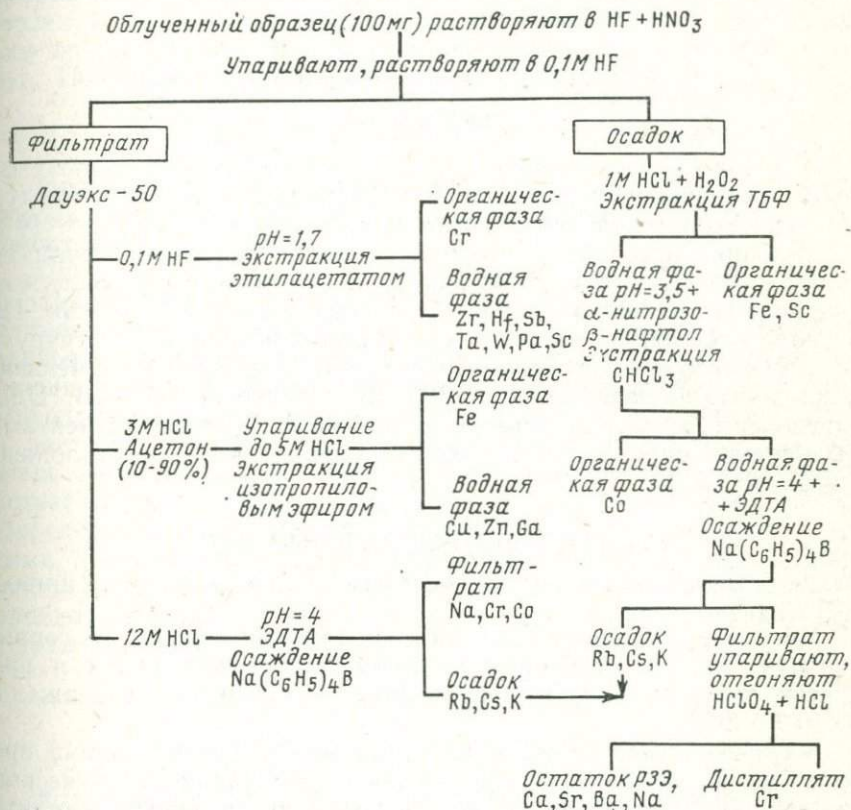


РИС. 2. Схема группового радиохимического разделения элементов

плавиковой и 2 мл азотной ( $d=1,40$ ) кислот в течение 4 ч при  $t=240^{\circ}\text{C}$ . Содержимое упаривают досуха, обрабатывают еще 5 мл HF и вновь упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 15 мл 0,1 М HF. Осадок фторидов отделяют центрифугированием и промывают его тремя порциями по 2 мл 0,1 М HF. Фильтрат и промывные воды объединяют и пропускают через колонку с 5 г катионита Дауэкс-50, предварительно промытого 6 М HCl, водой и 50 мл 0,1 М HF. На катионите сорбируются Fe, Cu, Zn, Ga, Na, Sr, Co, Rb, Cs, K. Затем катионит промывают 50 мл 0,1 М HF и элюируют Cu, Zn, Ga и Fe 100 мл смеси 3 М HCl и

ацетона (1:9). Элюат упаривают досуха; растворяют содержимое в 20 мл 8 М НСl, восстанавливают Fe (III) до Fe (II) хлористым оловом (0,25 М в 8 М НСl) и экстрагируют галлий равным объемом изоамилового спирта. В водной фазе Fe (II) окисляют до Fe (III) персульфатом аммония (0,25 М в 8 М НСl) и экстрагируют Fe (III) изопропиловым эфиром. В водной фазе определяют цинк в присутствии меди. Измерение цинка проводят по фотопику  $^{69m}\text{Zn}$  с энергией 438,7 кэВ.

### 2.3.1.2. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СПЕКТРОМЕТРА

Методика рекомендована для определения цинка в горных породах, свинцово-цинковых и полиметаллических рудах и продуктах технологической переработки при содержании  $1 \cdot 10^{-2}$  — 10%.

Методика основана на измерении интенсивности  $K_{\alpha}$ -серии характеристического излучения цинка, возникающего при возбуждении радиоактивным изотопом  $^{109}\text{Cd}$  активностью  $3,7 \cdot 10^8$  Бк. Измерение проводят в тонких слоях. Излучение цинка регистрируют на 1024-канальном спектрометре с Si (Li)-детектором, имеющим энергетическое разрешение  $\sim 300$  эВ по энергии 5,9 кэВ. Цинк определяют из одной навески с медью и другими элементами. Выполнение определения и расчет содержания цинка изложены в разделе 1.3.1.2.

### 2.3.2. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД

#### 2.3.2.1. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА

Методика рекомендована для определения цинка в горных породах, свинцово-цинковых и полиметаллических рудах и продуктах технологической переработки в интервале содержаний  $5 \cdot 10^{-3}$  — 30%.

Флуоресцентное рентгеноспектральное определение цинка проводят по  $K_{\alpha_1}$ -линии. С целью исключения влияния химического состава пробы и крупности ее частиц на интенсивность аналитической линии цинка используют метод внутреннего стандарта. При определении цинка внутренним стандартом служит тантал. Определение цинка можно проводить по той же методике и из той же навески, что и определение меди; описание методики дано в разделе 1.3.2.1.

### 2.3.3. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

#### 2.3.3.1. ЭМИССИОННО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА

Методика рекомендована для определения цинка в силикатных горных породах в интервале содержаний  $3 \cdot 10^{-3}$  — 1%.

Цинк определяют методом вдвухания порошков в плазму дуги [44]. В зависимости от содержания цинка в пробе для его опре-



деления используют разные линии спектра. Низкие содержания от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $3 \cdot 10^{-1}\%$  определяют по линии 334,502 нм, высокие 0,03—1% — по линии 334,557 нм. Другие элементы, присутствующие в пробе, не оказывают мешающего влияния на определение цинка по этим линиям. Влияние на изменение состава анализируемой пробы устраняют введением буферной смеси, состоящей из спектрально чистого угольного порошка с 40% хлористого натрия и 0,01% германия, в пробы и образцы сравнения в соотношении 1:1. Методика является многоэлементной, из одной навески пробы кроме цинка можно определять медь, кадмий и свинец. Подробно ее описание приведено в разделе 1.3.3.1.

#### 2.3.3.2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА

Методика рекомендована для определения цинка в горных породах, свинцово-цинковых и полиметаллических рудах при содержании  $5 \cdot 10^{-4}$ —20%.

Цинк определяют по его резонансной линии 228,86 нм. Атомизацию цинка осуществляют в пламени ацетилен-воздух или пламени воздух-пропан щечковой горелки. Измерение абсорбции проводят на атомно-абсорбционном фотометре любой марки при ширине щели 0,1—0,5 мм для приборов с дисперсией 11—18 Å/мм. Пропорциональность между абсорбцией и концентрацией цинка в растворе наблюдается в интервале 0,05—15 мкг/мл для пламени ацетилен-воздух. Для другого пламени эту зависимость устанавливают экспериментально в каждом конкретном случае. Определение цинка можно проводить из одного раствора с другими цветными и пороодообразующими элементами. Ни один из них не оказывает мешающего влияния на абсорбцию цинка. Подробно определение цинка атомно-абсорбционным методом приведено в разделе 1.3.3.3.

#### 2.3.4. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

##### 2.3.4.1. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА

Комплексонометрическое определение цинка. Методика рекомендована для определения цинка в свинцово-цинковых и полиметаллических рудах при содержании цинка от 3% и выше. Методика неприменима для анализа руд, содержащих более 0,05% кадмия и 0,1% марганца, никеля и кобальта\*.

Методика основана на способности цинка образовывать с ЭДТА прочное растворимое внутрикомплексное соединение  $ZnY^{2-}$  [42].

Цинк титруют при  $pH=5-6$ . В качестве буферного раствора применяют раствор ацетата натрия. Индикатором служит кислелюбый оранжевый. В точке эквивалентности окраска раствора переходит от красно-фиолетовой к чисто желтой. Определению

\* Инструкция НСАМ № 115-X [50].

цинк мешают кадмий, медь, марганец, никель, кобальт, свинец, так как эти элементы титруются ЭДТА в тех же условиях, что и цинк, а также железо (III), алюминий и другие элементы, которые в условиях титрования цинка образуют осадки гидроксидов.

В ходе анализа свинец предварительно выделяют в виде сульфата, алюминий связывают во фторидный комплекс добавлением фтористого аммония, а для полного связывания железа (при его содержании не более 5%) прибавляют бифторид аммония. Медь связывают в бесцветный комплекс тиосульфатом натрия. Чтобы довести рН раствора до 5—6, прибавляют ацетат натрия.

Методикой не предусмотрено отделение Cd, Ni, Co и Mn.

Для определения цинка навеску 0,5—1 г руды помещают в стакан вместимостью 300 мл, разлагают смесью соляной, азотной и серной кислот — до появления паров серной кислоты. Раствор охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова нагревают до выделения паров серной кислоты, прибавляют 70 мл воды и кипятят 15—20 мин. Осадок сульфата свинца вместе с нерастворимым остатком отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором серной кислоты до исчезновения реакции на трехвалентное железо (проба с раствором роданистого аммония) и два раза водой.

В фильтрате определяют цинк одним из следующих способов.

1. Если в пробе содержание железа не превышает 5%, раствор нейтрализуют аммиаком (1:1) до выпадения осадка гидроксидов, затем приливают 20 мл 20%-ного раствора фтористого аммония до растворения осадка гидроксидов. К прозрачному раствору (рН=5,2—5,8) прибавляют 20 мл 20%-ного раствора тиосульфата натрия и 20 мл 20%-ного раствора уксуснокислого натрия (значение рН=5—6 проверяют по индикаторной бумаге). Раствор разбавляют водой до 200 мл, прибавляют на кончике шпателя индикатор ксиленоловый оранжевый и титруют 0,5 М раствором ЭДТА до перехода окраски от красно-фиолетовой к желтой.

2. В присутствии больших количеств железа (более 5%) к раствору прибавляют 0,5 г хлористого аммония, нагревают и осаждают полуторные оксиды большим избытком аммиака (10 мл аммиака на 100 мл раствора). Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором хлористого аммония, смывают с фильтра, растворяют в соляной кислоте (1:1), разбавляют водой до 100—150 мл и снова осаждают полуторные оксиды избытком аммиака. Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором хлористого аммония, фильтраты объединяют, упаривают до 200 мл и далее поступают так, как описано в первом варианте.

Комплексонометрическое определение цинка с предварительным отделением. Методика рекомендована для определения цинка в свинцово-цинковых и полиметаллических рудах при содержании от 0,5% и выше\*.

\* Инструкция НСАМ № 115-X [50].



С целью повышения селективности комплексометрического определения цинка его отделяют от алюминия, железа, меди, никеля, кобальта и марганца на анионите АВ-17 в СI-форме. Сорбцию цинка ведут из 2 М солянокислого раствора. Цинк, кадмий, висмут, ртуть и частично свинец поглощаются анионитом. Цинк элюируют 0,1 М HCl. При этом кадмий, висмут и ртуть остаются сорбированными на анионите, а свинец частично переходит в элюат.

Для устранения мешающего влияния свинца его предварительно отделяют в виде сульфата в процессе разложения пробы. Висмут, кадмий и ртуть, остающиеся на анионите после элюирования цинка, можно извлечь с анионита разбавленной азотной или серной кислотой. В этом варианте метода природные материалы также разлагают соляной, азотной и серной кислотами.

Для определения цинка раствор или его аликвотную часть, полученные после кислотного разложения, упаривают досуха. Затем прибавляют 20—25 мл 2 М HCl и нагревают до растворения солей. Остывший раствор пропускают через колонку с анионитом АВ-17, предварительно промытым 50 мл 2 М HCl (со скоростью 1 мл/мин). После окончания сорбции цинка колонку промывают 150 мл той же кислоты. Сорбированный цинк элюируют 200 мл 0,1 М HCl. К элюату добавляют 1—2 капли раствора метилового оранжевого, приливают раствор аммиака (1:1) до перехода окраски индикатора в желтую, добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора (рН=5,5), ксиленоловый оранжевый (на конце шпателя), титруют цинк 0,02 М раствором ЭДТА до перехода окраски от красно-фиолетовой до желтой. По ходу анализа ведут контрольный опыт.

#### 2.3.4.2. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА

Определение цинка с ПАН-1. Методика рекомендована для определения цинка в горных породах при содержании  $5 \cdot 10^{-4}$ —0,5% [18].

ПАН-1 (2-2-пиридилазо-1-нафтол) при рН=8,5 образует с ионами  $Zn^{2+}$  комплексное соединение с отношением Zn/ПАН-1, равным 1:2, которое имеет два максимума поглощения при 545 и 580 нм. Комплекс хорошо экстрагируется бензолом. Определению микрограммовых количеств цинка не мешают миллиграммовые количества Cd, Pb, Al, Mo, Mg, Cu.

Для определения цинка навеску пробы 0,1—1 г разлагают при нагревании смесью 10 мл HF, 10 мл HNO<sub>3</sub> и 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1). Содержимое упаривают досуха, смачивают HCl ( $d=1,19$ ), переносят водой в стакан вместимостью 100 мл и кипятят до растворения солей. Затем его переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, отбирают аликвотную часть раствора, содержащего до 10 мкг цинка, помещают в делительную воронку, приливают 1 мл

0,003 M раствора реагента, 5 мл ацетатно-аммиачной буферной смеси с  $pH=6,1$ . Полученный раствор встряхивают в течение 1 мин с 5 мл бензола. После разделения слоев органическую фазу фотометрируют. Содержание цинка определяют по градуировочному графику, который строят в интервале концентраций 0,1—10 мкг цинка в фотометрируемом объеме. Стандартные растворы цинка при построении графика проводят через стадию экстракции.

Определение цинка с магнезоном ХС. Методика рекомендована для определения цинка в горных породах при содержании  $5 \cdot 10^{-4}$ —0,5% [7].

Водный раствор магнезона ХС (2-нафтол-(1-азо-2)-4'-хлорфенол-6'-сульфокислота, натриевая соль) окрашен в нейтральной среде в ярко-красный цвет, в щелочной—в синий цвет. При  $pH=6,8$  в присутствии ионов  $Zn^{2+}$  окраска реагента изменяется от красной до красно-фиолетовой из-за образования комплекса с соотношением  $Zn : R = 1 : 1$ . При  $pH=9$ —10,5 окраска изменяется от синей до фиолетово-розовой. Максимумы светопоглощения реагента и его комплекса с цинком лежат при 590 и 550 им соответственно.

При различных  $pH$  магнезон ХС образует окрашенные соединения с Fe, Cu, Cd, Ni, In. Для устранения их мешающего влияния Fe осаждают аммиаком, а оставшееся количество связывают в цитратный комплекс; остальные элементы отделяют осаждением диэтилдитиокарбаматом. Определению до 4 мкг Zn в 5 мл раствора не мешают 1 мг Ca, Sr, Ba, Mo; 0,5 г Hg; 0,2 г Mg, Al; 0,1 г Ga; 0,05 г Zr; 0,025 г Pb; 0,005 г Ti.

Для определения цинка навеску пробы 0,1—1 г растворяют при нагревании в смеси 25 мл HCl (1:1) и 5 мл  $HNO_3$  ( $d=1,40$ ). Раствор упаривают до объема 5 мл, после охлаждения переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака до появления осадка гидроксида железа. Добавляют еще 10 мл  $NH_4OH$  и 5 мл 5%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, разбавляют до метки водой, перемешивают и фильтруют. 25 мл фильтрата переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, нейтрализуют HCl (1:1), добавляют еще 1—2 капли кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 2,5 мл 10%-ного раствора лимонной кислоты, 7,5 мл ацетона, 3 мл 0,02%-ного раствора магнезона ХС и 1,25 мл 10%-ного раствора  $NH_4OH$ . Доводят водой до метки, перемешивают и фотометрируют, используя раствор реагента в качестве раствора сравнения.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 25 мл помещают 0; 0,5; 1; 5 мл стандартного раствора цинка с содержанием 1 мкг/мл, приливают 2,5 мл 10%-ного раствора лимонной кислоты и далее поступают, как при подготовке раствора пробы.



Определение цинка методом полярографии переменного тока. Методика рекомендована для определения цинка в горных породах при содержании  $5 \cdot 10^{-3}$ —0,5%. Методика применима, если содержание никеля в пробе не превышает содержание цинка, а содержание кобальта в 50 раз меньше содержания цинка [37].

Ионы цинка (II) восстанавливаются на ртутном каплющем электроде в щелочной, кислой или нейтральной среде [25]. При анализе минерального сырья для полярографического определения цинка чаще всего используют хлоридно-аммиачный раствор. В 1 М хлоридно-аммиачном растворе цинк дает один пик восстановления, отвечающий двухэлектронному процессу. Потенциал пика равен —1,38 В. Процесс восстановления частично необратим. Полярограмму цинка снимают в пределах от —1,2 до —1,6 В.

Определению цинка мешают кобальт, никель, ванадий и германий, потенциалы пиков которых совпадают или близки к потенциалу пика цинка. Влияние кобальта будет незначимо, если его концентрация в растворе меньше 50-кратной концентрации цинка. Никель и ванадий не будут мешать при равной концентрации, а германий, если его концентрация в три раза превысит концентрацию цинка в растворе.

В тех случаях, когда предполагают наличие в пробах германия, навеску пробы предварительно медленно озоляют при температуре 600°С. Влиянием ванадия можно пренебречь, так как он будет соосаждаться с осадком гидроксида железа. Поэтому при определении цинка следует обратить особое внимание лишь на присутствие в пробах никеля и кобальта.

Определению цинка мешают железо и алюминий при содержании их в пробе выше 10%. В хлоридно-аммиачном растворе цинк может сорбироваться на поверхности осадка гидроксидов или образовывать труднорастворимые соединения типа шпинелей, вследствие чего даже переосаждение гидроксидов аммиаком не уменьшает потери цинка. Если концентрацию аммиака в растворе увеличить до 2,5—3 М или кислый раствор пробы вливать в аммиачный раствор фона, то потерю цинка практически можно исключить.

Методом полярографии переменного тока цинк определяют из одного раствора с медью и кадмием. Подготовка пробы к анализу изложена в разделе 1.3.4.3.

Определение цинка методом полярографии постоянного тока. Методика рекомендована для определения цинка от  $5 \cdot 10^{-2}$  до 10% в горных породах, свинцово-цинковых и полиметаллических рудах. Содержание железа и алюминия не должно превышать 20%, марганца 0,5%, селена и ванадия 0,1%; содержание никеля не более содержания цинка, меди не более

5-кратного содержания цинка, кобальта и теллура менее 100-кратного содержания цинка\*.

Цинк полярографируют в хлоридно-аммиачном растворе. Потенциал полуволны — 1,38 В. В этом растворе определению цинка мешают очень многие элементы, потенциалы полуволн которых близки или совпадают с потенциалом полуволны цинка [25].

Если цинк определяют из одной навески с медью, то подготовку пробы ведут аналогично тому, как это описано в разделе 1.3.4.3. Если же в ходе анализа необходимо определять только цинк, то используют прием избирательного разложения пробы соляной кислотой (1:1) при нагревании. При этом сульфидные минералы цинка переходят в раствор, а сульфидные минералы железа и меди растворяются лишь частично. Этим приемом достигается отделение от цинка мешающих его определению больших количеств железа и меди. Разложение HCl (1:1) непригодно, если медь содержится в пробе в форме кислоторастворимых минералов. Вместе с цинком в этих условиях растворяется сульфид кадмия.

Для определения цинка навеску пробы 0,1—1 г разлагают соляной кислотой (1:1) в стакане вместимостью 100 мл при кипячении. Нерастворимый остаток отфильтровывают и отбрасывают. Фильтрат кипятят, добавляют пероксид водорода (несколько капель) для полного окисления железа (II), добавляют воду, нагревают и переносят в колбу вместимостью 50 мл, создают условия для полярографирования цинка в хлоридно-аммиачном растворе и снимают полярограмму в пределах от —1,2 до —1,6 В.

Определение цинка методом полярографии постоянного тока с предварительным отделением. Методика рекомендована для определения цинка при содержании  $1 \cdot 10^{-3}$ —10% в горных породах, свинцово-цинковых и полиметаллических рудах\*\*.

Для отделения цинка практически от всех мешающих элементов применяют метод ионообменной хроматографии. Вместе с цинком в элюат частично переходит лишь свинец.

Содержание свинца в анализируемом растворе допустимо не более 5—10 мг. Свинец, связываясь с анионитом в более прочное соединение, чем цинк, насыщает активные центры смолы, и непоглощенный цинк при недостаточном количестве анионита перейдет в фильтрат. Поэтому свинец предварительно выделяют в виде хлорида в процессе разложения пробы и отфильтровывают вместе с нерастворимым остатком.

Для определения цинка навеску пробы 0,1—1 г в стакане вместимостью 100 мл разлагают соляной кислотой ( $d=1,19$ ) при кипячении до прекращения выделения сероводорода. Осторожно (не снимая стекла) добавляют несколько капель пероксида водорода и продолжают кипячение еще несколько минут. Затем

\* Инструкция НСАМ № 34-X [50].

\*\* Инструкция НСАМ № 35-X [50].



снимают стекло и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой ( $d=1,19$ ) и снова упаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 20—30 мл 2 М НСl и нагревают до кипения. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают соляной кислотой той же концентрации и отбрасывают.

Фильтрат переносят в колонку с анионитом АВ-17. Диаметр колонки 0,8—1 см; высота слоя анионита 12—15 см; масса анионита 4—5 г. Смолу предварительно промывают 200 мл НСl (1:250) и 100 мл 2 М НСl. Пропускают раствор пробы через анионит со скоростью 1—2 мл в 1 мин и промывают 100—150 мл 2 М НСl. Последние капли вытекающего из колонки промывного раствора не должны давать явно выраженной реакции ионов железа (III) с роданистым аммонием.

Цинк десорбируют 200—250 мл 0,1 М НСl, собирая элюат в стакан. Раствор упаривают до объема 3—5 мл (избегая перегрева), прибавляют воду, нагревают для растворения солей и переносят в колбу вместимостью 50 мл. Приливают 20 мл аммиачно-хлоридного фона, прибавляют 1 мл 1%-ного раствора желатины, 1 г безводного сульфита натрия. Раствор перемешивают и через 15—20 мин снимают полярограмму цинка.

### 3. КАДМИЙ

#### 3.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАДМИЯ

Кадмий является важнейшим рассеянным элементом. В природных условиях он не образует самостоятельных месторождений и концентрируется главным образом в цинксодержащих рудах, из продуктов переработки которых он извлекается. Среднее содержание кадмия в земной коре, по А. П. Виноградову, составляет  $1,3 \cdot 10^{-5}\%$ . В основных магматических породах он присутствует в количестве  $1,9 \cdot 10^{-5}\%$ , в средних —  $1,8 \cdot 10^{-5}\%$ , в кислых —  $1 \cdot 10^{-5}\%$ . В осадочных породах его содержится  $3 \cdot 10^{-6}\%$ , в почвах  $5 \cdot 10^{-5}\%$ , в океанической воде  $1 \cdot 10^{-8}\%$  [10].

В эндогенных условиях кадмий как халькофильный элемент в виде изоморфной примеси входит в состав сульфидов цинка, меди и свинца. Главным минералом — концентратором кадмия является сфалерит ( $ZnS$ ). Содержание кадмия в сфалерите составляет десятые доли процента, иногда достигает первых процентов. Известна разновидность сфалерита с содержанием кадмия до 5% (пришбрамит). Существование собственных эндогенных минералов кадмия не доказано.

В поверхностных условиях поведение кадмия такое же, как и цинка. При освобождении из сфалерита он переходит в форму сульфата, обладающего высокой растворимостью, легко мигрирует и осаждается в карбонатных породах в виде изоморфной примеси в смитсоните ( $ZnCO_3$ ). Причем содержание кадмия в окисленных рудах соизмеримо с таковым в сульфидных. Помимо того, в обедненных кислородом участках зоны окисления нередко отмечается образование самостоятельного кадмиевого минерала гринокита ( $CdS$  — 77,6% Cd). Изредка на поверхности агрегатов окисленных цинксодержащих руд в виде корочек и налетов встречаются еще два минерала кадмия — отавит ( $CdCO_3$  — 61,5% Cd) и монтепонит ( $CdO$  — 77,8% Cd). Однако они не образуют существенных скоплений и имеют чисто минералогическое значение [47].

Кадмий присутствует в цинксодержащих рудах всех промышленно-генетических типов месторождений меди, свинца и цинка. Содержание его в рудах обычно находится в прямой корреляционной зависимости от содержания в них цинка (при соотношении Cd:Zn до 1:200 и даже 1:100) и составляет сотые доли процента. При разведочных работах содержания кадмия во всех цинксодержащих рудах определяются по групповым и мономинеральным пробам, а также по продуктам их технологической переработки.



Для перевода кадмия в раствор используют те же приемы, что и для цинка, т. е. разложение материала кислотами. Сульфидные минералы и свинцово-цинковые руды разлагают соляной кислотой (1:1). Более сложные полиметаллические руды и горные породы вскрывают смесью соляной и азотной или плавиковой, азотной и хлорной. Пробы можно разлагать также сплавлением с содой и с содой и бурой [16].

## 3.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАДМИЯ

Кадмий — химический элемент побочной подгруппы второй группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 48, атомная масса 112,40. Известно восемь стабильных изотопов кадмия с массовыми числами 106 (1,215%), 108 (0,875%), 110 (12,30%), 111 (12,75%), 112 (24,07%), 113 (12,26%), 114 (28,86%) и 116 (7,55%).

При обучении кадмия тепловыми нейтронами ядерного реактора из его стабильных изотопов образуются радиоактивные (табл. 5) [15].

Из многочисленных радиоактивных изотопов кадмия при нейтронно-активационном определении используют три:  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{115}\text{Cd}$  и  $^{115\text{m}}\text{Cd}$  (см. табл. 5). Остальные применяют реже, так как они являются короткоживущими или предел обнаружения по ним высок.

Активность  $^{109}\text{Cd}$  рассчитывают по фотопику находящегося с ним в равновесии дочернего изотопа  $^{109\text{m}}\text{Ag}$  с энергией 88 кэВ и  $T_{1/2}=39,2$  с. Определению мешает  $^{109}\text{Pd}$ , при бета-распаде которого образуется  $^{109\text{m}}\text{Ag}$ . Измерение  $^{115}\text{Cd}$  и  $^{115\text{m}}\text{Cd}$  проводят по фотопику с энергией 527 кэВ или по фотопику дочернего изотопа  $^{115\text{m}}\text{In}$  с энергией 336 кэВ и  $T_{1/2}=4,5$  ч [15]. В последнем случае активность измеряют через сутки с момента разделения изотопов с целью установления равновесия. Кроме гамма-излучения  $^{115\text{m}}\text{Cd}$  обладает жестким бета-излучением, по которому также можно проводить измерение активности его препаратов. Нейтронно-активационное определение кадмия ни по одному из трех изотопов не является селективным. Для выделения кадмия и отделения его от мешающих элементов используют осаждение в виде малорастворимого сульфида [36] или роданопиридинового комплексного соединения [4], экстракцию диэтилдитиокарбамата кадмия хлороформом и наиболее часто сорбцию на аннионитах [26, 27].

Ядра атомов кадмия обладают высоким поперечным сечением захвата нейтронов —  $2,4 \cdot 10^{-26}\text{м}^2$  [63]. На измерении степени ослабления потока медленных нейтронов, проходящего через пробу, содержащую кадмий, основан нейтронно-абсорбционный метод его определения. Предел обнаружения кадмия как в порошковых, так и в жидких пробах  $5 \cdot 10^{-2}\%$ . Определению кадмия нейтронно-абсорбционным методом могут мешать (завышать результаты) элементы, также обладающие высо-

ким сечением захвата нейтронов, например такие, как гадолиний, самарий, европий, диспрозий; бор, литий, индий, марганец и ртуть или элементы, ядра которых способны рассеивать нейтроны. К ним относятся водород, хлор, железо, свинец и др. Ошибки анализа, обусловленные присутствием мешающих элементов и возможными вариациями вариациями минералогического и вещественного состава, можно исключить, если в качестве образцов

ТАБЛИЦА 5

Радиоактивные изотопы кадмия, получаемые по реакции ( $n, \gamma$ )

Массовое число	Период полураспада	Тип распада	Энергия излучения, кэВ		Сечение захвата тепловых нейтронов, $\cdot 10^{-28}$ м <sup>2</sup>
			$\beta$ -частиц	наиболее интенсивной $\gamma$ -линии	
107	6,7 ч	Э. з., $\beta^+$	320	93	1,0
109	470 дн	Э. з., $\gamma$	—	88	—
111 <sup>m</sup>	48,7 мин	И. п.	—	247	0,2
113 <sup>m</sup>	5,1 год	$\beta^-$	570	—	—
115	2,2 дн		1110; 590	527	—
115 <sup>m</sup>	44 дн	$\beta^-, \gamma, \text{и. п.}$	1610; 700	528; 336	—
117	50 мин		3000; 1600	273	1,5
117 <sup>m</sup>	3,0 ч	И. п.	—	1996	—

сравнения использовать пробы, близкие по составу к исследуемым.

Для проведения нейтронно-абсорбционного анализа разработан аппарат типа «Нейтрон» и РАП-2М, состоящая из Ро-Ве или Ва-Ве источника нейтронов и сцинтилляционного детектора нейтронов.

В невозбужденном состоянии электронные оболочки атома кадмия имеют строение  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$ . При возбуждении кадмия гамма-квантами с энергией 59,6 кэВ радиоактивного источника  $^{241}\text{Am}$  возникает характеристическое излучение кадмия, измерение которого проводят по наиболее чувствительной  $K_{\alpha_1}$ -линии. Предел обнаружения рентгенорадиометрического определения кадмия  $5 \cdot 10^{-2}\%$ . При анализе проб сложного состава влияние мешающих излучателей можно исключить, применяя дифференциальные фильтры из рутения и родия. В этом случае определению кадмия мешает лишь серебро, 1% которого можно принять за 0,6—0,7% кадмия.

Рентгеновский флуоресцентный спектр кадмия возникает в результате взаимодействия кадмия с жестким излучением рентгеновской трубки. Кадмий обычно определяют по  $K_{\alpha_1}$ -линии, имеющей максимальный выход флуоресценции. Потенциал возбуждения этой линии 26,7 кВ. В связи с очень высоким потенциалом возбуждения линии кадмия рентгеноспектральное его определение можно проводить лишь на аппаратуре, оснащенной рент-



геновской трубкой, выдерживающей высокое напряжение более 50 кВ.

Температура кипения металлического кадмия ниже, чем цинка; в угольной дуге он испаряется перед цинком, сразу после ртути и мышьяка. На испарение 20 мг кадмия требуется 20—30 с. Оксид кадмия также испаряется из канала электрода в течение первых 20—30 с, не образуя расплава. При испарении карбоната он вначале разлагается на оксид, а затем уже испаряется. Сульфид в ряду летучести находится между сульфидами германия и свинца. Из-за высокой летучести кадмия и его соединений испарение его из канала электрода следует вести медленно [44]. Потенциалы ионизации кадмия соответственно 8,99; 16,84 и 30 эВ.

Спектр кадмия, получаемый при возбуждении его в дуге электрического тока, имеет около 30 линий. Из них наиболее чувствительными линиями, по которым проводят спектральное определение кадмия, являются линии 228,801; 326,106; 340,365 и 346,620 нм. Потенциалы возбуждения этих линий соответственно 5,41; 3,8; 7,37 и 7,37 эВ. Соединения кадмия легко диссоциируют в высокотемпературном пламени газовой горелки [22]. При возбуждении в пламени кадмий дает малолинейчатый спектр с одной резонансной линией 228,8 нм, по которой измеряют его абсорбцию.

По своим химическим свойствам он очень близок к цинку. *Кадмий* — серебристо-белый металл. На воздухе он покрывается пленкой, которая предохраняет его от дальнейшего окисления. Разбавленные серная и соляная кислоты при нагревании медленно растворяют кадмий. Горячая разбавленная азотная кислота энергично реагирует с кадмием с выделением окислов азота. В противоположность цинку кадмий нерастворим в едких щелочах. Со ртутью он реагирует с образованием амальгамы. Из кадмия высокой чистоты готовят стандартный раствор, который используют при определении кадмия различными методами.

Подобно цинку, кадмий в своих соединениях проявляет устойчивую степень окисления два; относится к непереходным элементам, хотя и проявляет свойства, например склонность к комплексообразованию, объединяющие его с группой переходных элементов.

*Оксид кадмия*  $\text{CdO}$  получают при нагревании металла на воздухе или при прокаливании его гидроксида, карбоната или нитрата. В зависимости от температуры прокаливания образуется оксид кадмия различного цвета, отличающийся величиной частиц. В качестве весовой формы он малоудобен.

*Гидроксид*  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  осаждают едкими щелочами из растворов солей кадмия. Полнота осаждения достигается при  $\text{pH}=9,7$ . Он практически нерастворим в избытке осадителя, но легко растворяется в кислотах, цианидах и аммиаке [62].

*Сульфид*  $\text{CdS}$  образуется при действии на растворы кадмия сероводорода, сульфидов натрия или аммония и тиоацетамида. Сульфид, благодаря своей малой растворимости, находит применение при отделении кадмия от мешающих элементов.

При кристаллизации раствора оксида или карбоната кадмия в разбавленной серной кислоте получают *сульфат кадмия*  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , который при нагревании в интервале температур  $80\text{—}120^\circ\text{C}$  переходит в моногидрат; при температуре  $320^\circ$  образуется безводная соль, устойчивая до  $900^\circ\text{C}$ . Из сульфата кадмия можно готовить стандартные растворы кадмия.

Ионы кадмия склонны к комплексообразованию. Особенно прочна связь между ионами кадмия и галогенид-ионами. Ионы кадмия способны связывать в комплекс также нейтральные частицы, например аммиак и его органические производные. Образованием такого рода комплекса и объясняется растворимость в водном растворе аммиака большинства труднорастворимых в воде соединений кадмия. Комплексные соединения образуются с координационными числами 4 и 6. Они находят применение при разделении кадмия и сопутствующих ему элементов. Из комплексных соединений с органическими лигандами следует отметить *этилендиаминтетраацетат кадмия*. В чистых растворах комплексообразование с ЭДТА начинается при  $\text{pH}=1$ , а при  $\text{pH}=4,5$  99,9% кадмия переходит в комплекс ( $\text{pK}=16,46$ ) [42]. Реакция лежит в основе титриметрического метода определения кадмия.

Среди органических реагентов, с которыми кадмий образует окрашенные соединения, в первую очередь следует остановиться на *дитизонате кадмия*. Красно-розовый комплекс образуется в области  $\text{pH}$  от 6 до 14. Соединение хорошо экстрагируется хлороформом и гораздо хуже четыреххлористым углеродом. Реакция образования дитизоната кадмия малоспецифична. Для усиления ее специфичности используют различие в прочности дитизонатов кадмия и сопутствующих элементов в зависимости от  $\text{pH}$  среды. Дитизонаты  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sn(II)}$  и  $\text{Zn}$  и других элементов устойчивы в кислой среде и разрушаются в щелочной, в то время как дитизонат кадмия наиболее устойчив в щелочном растворе. Это различие позволяет провести их разделение. При экстракции дитизонатов широко используют маскирующие вещества (для связывания в прочный комплекс мешающих элементов), такие, как диметилглиоксим, тартрат- и цианид-ионы.

Довольно большую группу реагентов для определения кадмия составляют азокрасители (ПАН, кадион, бромбензотиазол и др.) и основные (родамин В и производные антипирина) красители. Реагенты малоспецифичны, их можно использовать только после отделения кадмия от мешающих элементов [62]. Следует отметить, что ни один из методов, основанных на взаимодействии кадмия с перечисленными выше реагентами, не получил широкого распространения при анализе минерального сырья.

Способность ионов кадмия легко восстанавливаться на ртутном капавшем электроде в кислых, нейтральных и щелочных растворах лежит в основе его полярографического определения.

Соединения кадмия ядовиты, и поэтому следует соблюдать особые предосторожности при работе с ними.



Избирательность и пределы обнаружения химических и физических методов определения кадмия могут быть повышены, если применить химические методы его предварительного концентрирования. Химические свойства кадмия и цинка близки, поэтому, с одной стороны, в анализе обычно используют те же способы выделения кадмия, что и для цинка, а с другой — возникает сложная аналитическая задача их разделения [62].

Для выделения сравнительно больших количеств кадмия используют методы осаждения. От  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Mn}$  кадмий отделяют в виде сульфида из слабокислого раствора минеральной кислоты при действии сероводородом. От больших количеств цинка кадмий в виде сульфида можно отделить только при фракционном осаждении из слабокислой среды ( $\text{pH} = 1,5$ ) при условии, что в раствор вносят ограниченное количество сульфида натрия. Получаемый осадок сульфида кадмия загрязнен цинком. Отделения кадмия от цинка можно достичь осаждением кадмия насыщенным раствором соли Рейнеке в присутствии тиомочевины из  $1 \text{ M}$  раствора минеральной кислоты. От легко гидролизующихся элементов —  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$  и др. — кадмий, подобно цинку и меди, отделяют в виде аммиачного комплекса при осаждении мешающих элементов аммиаком.

Очень эффективны для выделения и концентрирования кадмия экстракционные методы. Кадмий экстрагируют органическими растворителями в виде простых галогенидных комплексов, внутрикомплексных соединений или тройных комплексов.

Иодид кадмия экстрагируют из  $1,6\text{--}2,0 \text{ M}$   $\text{HI}$  диэтиловым эфиром или изоамиловым спиртом. При экстракции происходит достаточно полное отделение кадмия от  $\text{Al}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$  и  $\text{Zn}$ . Наибольшее применение при анализе минерального сырья нашла экстракция кадмия в виде его дитизоната. Используя различную устойчивость комплексов дитизонатов металлов к маскирующим комплексообразователям, кислотам и щелочам, можно количественно отделить кадмий от многих сопутствующих элементов, в том числе от  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Tl}$ .

Отделения кадмия от цинка, висмута, меди, ртути, железа и других элементов достигают хроматографическим методом. С анионитов ЭДЭ-10П, АВ-17 или Дауэкс-1 кадмий селективно десорбируют  $0,05 \text{ M}$   $\text{HCl}$  после сорбции всех элементов из  $2 \text{ M}$   $\text{HCl}$ . На катионите КУ-2 можно отделить кадмий от меди и цинка. Элементы сорбируют из  $0,001 \text{ M}$  тартратного или цитратного раствора. Если необходимо отделить только медь, то ее элюируют  $0,1 \text{ M}$  раствором тартрата или цитрата натрия. Если требуется отделение  $\text{Zn}$  и  $\text{Cu}$ , то колонку с катионитом промывают раствором моноэтаноламина. Медь и цинк при этом полностью элюируются, а кадмий остается на катионите. Его десорбируют  $2 \text{ M}$   $\text{HCl}$ .

В геологической практике определение кадмия выполняют при геолого-поисковых работах, включающих также геохимические исследования, и при разведочных работах. В анализе природных объектов, а также продуктов технологической оценки руд опре-

деление кадмия охватывает интервал содержаний от  $10^{-6}$  до 10%. Для этой цели можно использовать как физические, так и химические методы. Из физических методов наибольшее применение нашли эмиссионный спектральный и атомно-абсорбционный методы, обладающие низким пределом обнаружения и высокой избирательностью, что позволяет определять низкие и средние содержания кадмия в разнообразном по составу минеральном сырье. Для определения низких содержаний кадмия можно применять нейтронно-активационный метод.

Нейтронно-абсорбционный, рентгеноградиометрический и рентгеноспектральный методы обладают сравнительно невысоким пределом обнаружения кадмия, сильно зависят от химического состава пробы, требуют сложной аппаратуры. Поэтому их можно использовать лишь при экспрессных анализах однотипных продуктов, главным образом технологических. Конкретные методики определения кадмия этими методами применительно к анализу минерального сырья в настоящее время не разработаны.

Широкое применение для определения кадмия нашли химические методы, особенно полярография переменного и постоянного тока. Полярография переменного тока обладает низким пределом обнаружения и высокой селективностью. Применение способов химического отделения кадмия от мешающих элементов в полярографии постоянного тока позволяет использовать метод при анализе руд сложного состава. Полярографическим методом проводят определение кадмия в интервале содержаний  $5 \cdot 10^{-4}$  — 5%. Для определения высоких содержаний кадмия ( $5 \cdot 10^{-1}$  — 10%) из химических методов используют комплексонометрию с отделением мешающих элементов.

Для приготовления стандартного раствора кадмия с содержанием 1 мг/мл навеску металлического кадмия  $0,2500 \pm 0,0004$  г растворяют в небольшом объеме азотной кислоты (1:1) при нагревании. Раствор упаривают до объема 3—5 мл, приливают 15—20 мл соляной кислоты ( $d=1,19$ ), кипятят и упаривают до влажных солей. Обработку соляной кислотой повторяют дважды, для полного удаления следов азотной кислоты, после чего содержимое упаривают досуха. Остаток смачивают соляной кислотой, приливают 15—20 мл воды, кипятят и переносят водой в мерную колбу вместимостью 250 мл.

### 3.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ

#### 3.3.1. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ МЕТОД

##### 3.3.1.1. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ

Методика рекомендована для определения кадмия при его содержании  $4 \cdot 10^{-7}$  —  $5 \cdot 10^{-2}\%$  в горных породах. Определению мешает  $^{109}\text{Pd}$ , при  $\beta$ -распаде которого образуется  $^{109\text{m}}\text{Ag}$  [26].

Одна из схем радиохимического выделения кадмия приведена на рис. 3. По этой схеме одновременно с кадмием можно опреде-



для цинка и индия с нижней границей содержаниями  $2 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-6}\%$ .

Для определения кадмия навеску пробы и эталона массой 100 мг в запаянных кварцевых ампулах облучают в течение 80—100 ч в потоке нейтронов плотностью  $(5-8) \cdot 10^{13}$  нейтрон/(см<sup>2</sup> · с). Время «остывания» — 1 нед.

Облученную пробу в тefлоновой чашке разлагают при нагревании смесью HF, HNO<sub>3</sub> ( $d=1,40$ ) и 8M HClO<sub>4</sub> в присутствии 100 мкг Cd, In и Zn. Содержимое упаривают до удаления свободной HClO<sub>4</sub>. Остаток растворяют в 5 мл 8M HCl при нагревании. Раствор фильтруют через колонку с блочным пористым фторопластом. Фильтр промывают 1 мл 11,7M HCl и 1 мл 9M HCl + 0,1M HF. Фильтрат и промывные воды пропускают через колонку (7 × 100 мм), заполненную порошком тefлона (размер зерен 0,1—0,2 мм) с нанесенным на него трибутилфосфатом (ТБФ). Скорость пропускания 0,8—1 мл/мин (под небольшим давлением). ТБФ наносят, пропуская через колонку его раствор в ацетоне (2:1), избыток раствора удаляют продуванием воздуха через колонку; затем колонку промывают водой, 1M NaOH, снова водой и 8M HCl (по 5 мл). После пропускания анализируемого раствора колонку промывают 4 мл 9M HCl + 0,1M HF и десорбируют индий 10 мл 11,7M HCl. Фильтрат и промывные воды вновь пропускают через подобную же колонку, но заполненную фторопластом со смесью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (ДЭЭГФК) и декана (1:1) для сорбции <sup>233</sup>Ra, <sup>181</sup>Hf и <sup>46</sup>Sc. Фильтрат упаривают до 2—3 мл и пропускают через колонку (5 × 100 мм) с анионитом АВ-17. Колонку промывают 5 мл 0,5M HCl и элюируют Zn 7 мл 0,02M HCl, а кадмий 10 мл H<sub>2</sub>O. Фракцию кадмия подкисляют одной каплей H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $d=1,84$ ), добавляют 0,5 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия (2 мг/мл), 5 мл CCl<sub>4</sub> и экстрагируют кадмий. Экстракцию повторяют. Объединенную органическую фракцию промывают 5 мл 0,2M NaOH. Затем несколько раз встряхивают органическую фазу с 5 мл

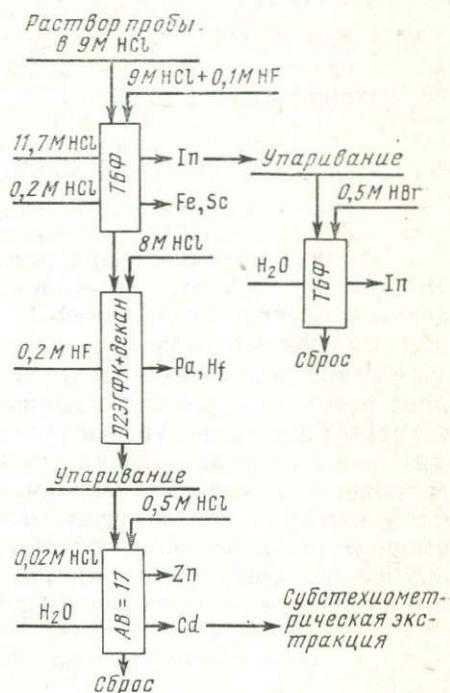


РИС. 3. Схема радиохимического выделения и очистки <sup>115</sup>Cd, <sup>114</sup>In, <sup>65</sup>Zn

$1,25 \cdot 10^{-4}$  М раствора  $\text{CuSO}_4$  для вытеснения кадмия из комплекса. При последних двух операциях добавляют по 2 капли уксусной кислоты. Водную фазу промывают 5 мл  $\text{CCl}_4$  и упаривают на алюминиевой тарелочке.

Бета-активность  $^{115}\text{Cd} + ^{115\text{m}}\text{Cd}$  измеряют на торцовом счетчике через сутки после выделения для установления равновесия  $^{115}\text{Cd} - ^{115\text{m}}\text{In}$ . Оценку содержания кадмия можно проводить и по гамма-излучению долгоживущего изотопа  $^{115\text{m}}\text{Cd}$  через 3 нед. после выделения. В этом случае нижняя граница определяемых содержаний кадмия  $2 \cdot 10^{-6}\%$ .

### 3.3.2. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

#### 3.3.2.1. ЭМИССИОННО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ

Методика рекомендована для определения кадмия в силикатных горных породах, свинцово-цинковых и полиметаллических рудах в интервале содержаний  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}\%$ . Содержание ванадия не должно быть больше 0,5%.

Кадмий определяют из одной навески с медью, цинком и свинцом методом вдвухвания порошков в плазму дуги переменного тока [44] по аналитической линии 326,105 нм. Определению кадмия мешает ванадий, аналитическая линия которого 326,108 нм появляется в спектре ванадия при содержании в пробе выше 0,5% и налагается на аналитическую линию кадмия. О присутствии ванадия в пробе можно судить по его контрольной линии 325,963 нм. Определение кадмия выполняют по той же прописи, что и определение меди (см. раздел 1.3.3.1).

#### 3.3.2.2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ

Методика рекомендована для определения кадмия в горных породах, свинцово-цинковых, полиметаллических рудах и продуктах технологической переработки руд в интервале содержаний  $5 \cdot 10^{-4} - 20\%$ .

Методика основана на измерении абсорбции кадмия при распылении его солянокислого раствора в пламя воздух-ацетилен или воздух-пропан. Источником возбуждения служат спектральные лампы с полым катодом, высокочастотные или двухразрядные лампы. Измерение проводят на спектрофотометре любой марки по резонансной линии кадмия 228,8 нм при ширине щели 0,1—0,5 мм для приборов с дисперсией 11—18 А/мм. Линейная зависимость между значением абсорбции и концентрацией кадмия в растворе наблюдается в интервале 0,1—15 мкг/мл.

Определению кадмия практически не мешают ни порообразующие, ни цветные металлы, присутствующие в растворе. Из одной навески одновременно с кадмием можно определять большую группу элементов, в том числе медь, цинк, свинец и др. Описание методики приведено в разделе 1.3.3.2.



### 3.3.3. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

#### 3.3.3.1. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ

Комплексонометрическое определение кадмия с предварительным отделением. Методика рекомендована для определения кадмия в продуктах технологической переработки свинцово-цинковых и полиметаллических руд при его содержании от 0,5% и больше [42].

Методика основана на образовании ионов  $Cd^{2+}$  с ЭДТА прочного комплексного соединения. Титрование проводят при  $pH = 5-6$  (среда ацетатного буферного раствора) с индикатором кислородным оранжевым. В этих же условиях вместе с кадмием будут титроваться цинк, медь, марганец, никель, кобальт и свинец. Железо и алюминий также мешают определению кадмия, в условиях титрования они образуют осадок гидроксидов.

Влияние большинства мешающих элементов можно исключить, связав их в прочные комплексные соединения различными реагентами, или, если содержание мешающих элементов невелико, то можно их влиянием пренебречь. Исключение составляет цинк, содержание которого в пробе всегда выше, чем содержание кадмия, и он будет титроваться в условиях титрования кадмия.

Для отделения большинства мешающих элементов, в том числе и цинка, используют анионный обмен. Элементы сорбируют на анионите АВ-17 из 2 М  $HCl$ , а затем кадмий селективно вымывают с анионита 200 мл 0,05 М  $HCl$ . Подробно выполнение определения приведено в разделе 2.3.4.1.

#### 3.3.3.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ

Определение кадмия методом полярографии переменного тока. Методика рекомендована для определения кадмия в горных породах, свинцово-цинковых и полиметаллических рудах в интервале содержаний  $5 \cdot 10^{-4} - 0,5\%$ . Содержание теллура и никеля в пробе должно быть не более 2%, меди не более 600-кратного содержания кадмия [37].

Ионы кадмия в слабокислых или аммиачных растворах обратимо восстанавливаются на ртутном каплющем электроде в одну стадию, с участием двух электронов. Для полярографического определения кадмия в рудах наибольшее распространение получил метод, в котором в качестве полярографического фона используют раствор хлорида аммония, содержащий избыток аммиака. Потенциал пика кадмия в 1 М хлоридно-аммиачном растворе — 0,81 В.

В этом растворе на ртутном каплющем электроде при потенциалах, близких к потенциалу пика кадмия, восстанавливаются также медь, теллур (IV), никель и цинк. Медь восстанавливается обратимо и не мешает определению кадмия при соотношении  $Cd : Cu$ , равном 1 : 600. Теллур и никель восстанавливаются необратимо и при содержании их в природных материалах до 2% не

мешают определению кадмия. Восстановление иона  $Zn$  протекает частично необратимо при потенциалах более отрицательных, чем потенциал восстановления кадмия, и он практически не оказывает влияния на определение кадмия. Это позволяет проводить прямое определение кадмия в сфалерите. Мешающее влияние кислорода устраняют введением в раствор сульфита натрия.

Большие количества полоторных гидроксидов могут заметно адсорбировать кадмий. Для уменьшения его сорбции кислый раствор пробы вливают в раствор фона [54]. При разложении пробы следует избегать применения серной кислоты, особенно если пробы содержат более 1% свинца. Выпадающий в осадок сульфат свинца способен захватывать заметные количества кадмия. Кадмий в пробах обычно определяют из одной навески с медью и цинком по методике, описание которой приведено в разделе 1.3.4.3.

Определение кадмия методом полярографии постоянного тока. Методика рекомендована для определения кадмия от  $5 \cdot 10^{-2}$  до 5% в горных породах, свинцово-цинковых и полиметаллических рудах. В природном материале содержание алюминия и железа не должно превышать 20%, меди должно быть не более 2-кратного содержания кадмия, теллура и никеля — не более 100-кратного содержания кадмия.

Кадмий в рудах определяют в хлоридно-аммиачном фоне. Потенциал полуволны кадмия в этом растворе — 0,8 В. Как правило, кадмий определяют из одной навески с медью и цинком. Если пробы анализируют одновременно на все элементы, то определение выполняют по методике, приведенной в разделе 1.3.4.3. Если же требуется избирательное определение кадмия, то подготовку пробы к анализу проводят по методике, описанной в разделе 2.3.4.3.

Определение кадмия методом полярографии постоянного тока с предварительным отделением. Методика рекомендована для определения кадмия при содержании  $5 \cdot 10^{-4}$  — 0,5% в горных породах, свинцово-цинковых и полиметаллических рудах\*.

Для отделения кадмия от всех мешающих элементов, в том числе от цинка, применяют сорбцию его на анионите АВ-17 из 2 М HCl с последующей десорбцией 0,05 М HCl. Определение выполняют по прописи, приведенной в разделе 2.3.4.3.

---

\* Инструкция НСАМ № 23-Х [50].



## 4. РТУТЬ

### 4.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РТУТИ

Ртуть является цветным металлом. В природных условиях ртуть находится в крайне рассеянном состоянии. Промышленные концентрации ее редки и обычно не превышают 10—25 тыс. т металла, но встречаются и уникальные месторождения с запасами в несколько сот тысяч тонн. Среднее содержание ртути в земной коре, по А. П. Виноградову, составляет  $8,3 \cdot 10^{-6}\%$ , в основных магматических породах  $9 \cdot 10^{-6}\%$ , в средних  $2,1 \cdot 10^{-6}\%$ , кислых  $8 \cdot 10^{-6}\%$ . Среднее содержание ее в осадочных породах  $4 \cdot 10^{-5}\%$ , в почвах  $1 \cdot 10^{-6}\%$ , в океанической воде  $3 \cdot 10^{-9}\%$  [10].

Ртуть принадлежит к группе халькофильных элементов (по В. М. Гольдшмидту) и в собственных эндогенных месторождениях представлена в основном в сульфидной форме; кроме того, в виде примеси она постоянно присутствует практически во всех сульфидных (и сульфидсодержащих) месторождениях других металлов, в рудах которых она считается строго контролируемой вредной примесью.

В поверхностных условиях сульфид ртути — киноварь устойчива и накапливается в россыпях. Иногда за счет ее разрушения образуется самородная ртуть, накапливающаяся в нижней части зоны окисления. Изредка в пределах последней образуются хлориды и окислы ртути, а также амальгамы золота и серебра [47].

В настоящее время известны 25 природных минералов ртути, основные из них указаны ниже [11].

	Содержание Hg, %
Киноварь HgS	86,2
Самородная ртуть Hg	около 100
Метациннабарит HgS	86,2
Ливингстонит HgSb <sub>4</sub> S <sub>7</sub>	22
Амальгама золота (AuHg)	до 34
Амальгама серебра от Ag <sub>2</sub> Hg <sub>3</sub> до Ag <sub>36</sub> Hg	до 73
Потарит (PdHg) (амальгама палладия)	55,6
Тиманит HgSe	71,7
Колорадоит HgTe	61,2
Монтроидит HgO	92,6
Каломель Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84,9

Главным минералом ртути является киноварь, на долю которой приходится свыше 90% запасов и добычи металла. Самородная ртуть редка. Полиморфная разновидность киновари — метациннабарит и ливингстонит встречаются также редко, но иногда образуют самостоятельные скопления. Селенид и теллурид ртути — тиманит и колорадоит очень редки, как и амальгамы

благородных металлов, образующиеся в основном в зоне окисления. Хлорид ртути — каломель — нередко встречается в зоне окисления ртути содержащих руд, окисел ртути — монтроидит — очень редок.

Помимо собственных минералов ртуть является постоянной примесью в других минералах (сульфидах, сульфосолях):

	Содержание Hg, %		Содержание Hg, %
Аурипигмент	$3,1 \cdot 10^{-4}$	Галенит	$2 \cdot 10^{-4}$
Реальгар	0,79	Халькопирит	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Антимонит	$(1-9) \cdot 10^{-2}$	Борнит	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Марказит	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Халькозин	$(1,8-2,5) \cdot 10^{-4}$
Молибденит	$2,4 \cdot 10^{-4}$	Бурнонит	$(2,4-4,0) \cdot 10^{-4}$
Пирротин	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Блеклые руды	до 13,7
Сфалерит	$6 \cdot 10^{-3}$	Каменный уголь	$1 \cdot 10^{-6}$
Пирит	$2,1 \cdot 10^{-3}$		

При переработке руд, содержащих указанные минералы, ртуть при любых ее концентрациях (от  $10^{-4}\%$ ) улавливается и утилизируется.

Практически все промышленные месторождения ртути относятся к одному низкотемпературному гидротермальному близкповерхностному типу. Наряду с ртутью в них постоянно присутствуют сурьма и мышьяк, а также свинец, цинк, медь и др. В зависимости от содержаний сурьмы и мышьяка различаются собственно ртутные (киноварные), сурьмяно-ртутные (антимонит-киноварные) и мышьяково-ртутные (с киноварью, блеклыми рудами, реальгаром, аурипигментом и другими минералами). Основное значение имеют собственно ртутные месторождения. Содержания ртути в промышленных рудах колеблются от тысячных долей до нескольких процентов, составляя в среднем от 0,05% в бедных рудах до 0,3% и более — в богатых. Содержания в ртутных рудах других компонентов (Sb, As, Pb, Zn, Cu и др.) также варьируют в больших пределах — от сотых и десятых долей до первых процентов. Содержания ртути в рудах других металлов — полиметаллических, свинцово-цинковых, медно-цинковых, золото-серебряных, оловянных, вольфрамовых и др. — колеблются от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}\%$ .

Изучение собственно ртутных руд на содержание в них других компонентов осуществляется обычно на стадиях предварительной и детальной разведки по групповым пробам.

При анализе собственных сульфидных минералов и руд, а также различных ртути содержащих природных материалов вскрытые кислотами используется довольно редко. Одну азотную кислоту не применяют, так как ее окислительного потенциала недостаточно для разложения сульфидов ртути [16]. Смесь соляной и азотной кислот растворяет природные соединения ртути, однако разложение царской водкой требует соблюдения особых предосторожностей, что связано с летучестью соединений ртути, особенно хлорида ртути (II), который частично улетучивается даже при выпаривании раствора на водяной бане. Сплавление



с содой приводит также к значительным потерям или полному улетучиванию ртути. Для разложения сульфидных руд, содержащих ртуть в виде киновари, применяют серную кислоту, при этом в раствор вводят окислитель (перманганат, азотную кислоту, нитраты). В случае применения в качестве окислителя перманганата калия после полного разложения сульфидов в раствор добавляют щавелевую кислоту для восстановления и перевода в раствор двуокиси марганца. Затем нагревают раствор до паров серной кислоты, при этом ртуть не теряется. Серная кислота с перманганатом калия энергично растворяет и киноварь, и металлическую ртуть.

Одним из способов разложения киновари является сплавление со смесью аммонийных солей, состоящей из хлористого и азотно-кислого аммония в соотношении 1:2,5 (твердая царская водка). Сульфиды ртути, сырьмы, мышьяка могут быть легко переведены в раствор растиранием в течение 2—3 мин с сульфидом натрия или сплавлением с  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  за счет образования тиосолей этих металлов. Установлено, что сульфид ртути растворяется в кислых растворах иодида калия с выделением сероводорода, при этом образуется растворимый иодид ртути.

Для разложения сульфидных руд широкое распространение получил метод спекания и отгонки ртути. Навеска смешивается с восстановителем — обычно с порошком металлического железа. Смесь нагревается в специальных трубках, в результате термической реакции образуется сульфид железа, а металлическая ртуть количественно отгоняется и концентрируется на холодных частях трубки.

## 4.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РТУТИ

Ртуть — химический элемент побочной подгруппы второй группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Ее порядковый номер 80, атомная масса 200,61. Распределение электронов в атоме ртути  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$ . Известно семь стабильных изотопов ртути с массовыми числами 196 (0,146%), 198 (10,02%), 199 (16,84%), 200 (23,13%), 201 (13,22%), 202 (29,80%) и 204 (6,85%). В скобках дано содержание в природной смеси. В результате взаимодействия ядра атома ртути с тепловыми нейтронами получаются четыре радиоактивных изотопа (табл. 6) [15].

Нейтронно-активационное определение ртути проводят по изотопу  $^{197}\text{Hg}$  с энергией гамма-излучения 77 кэВ. Определению по этому изотопу мешают многие элементы. Для радиохимического выделения ртути используют чаще всего дистилляцию или сорбцию на анионитах [26, 67]. Предел обнаружения нейтронно-активационного определения ртути  $5 \cdot 10^{-6}\%$ .

Ядра атомов ртути обладают высоким сечением поглощения нейтронов —  $3,8 \cdot 10^{-26}\text{м}^2$  [63]. Это свойство ядра ртути лежит

в основе ее нейтронно-абсорбционного определения с пределом обнаружения  $5 \cdot 10^{-2}\%$ .

Взаимодействие электронных оболочек атома ртути с жестким гамма-излучением радиоактивного источника приводит к возникновению излучения, на измерении интенсивности которого основан рентгенорадиометрический метод ее определения. Нижняя граница определения содержания ртути этим методом  $2,5 \cdot 10^{-2}\%$ .

ТАБЛИЦА 6

Радиоактивные изотопы ртути, получаемые по реакции ( $n, \gamma$ )

Массовое число	Период полураспада	Тип распада	Энергия излучения, кэВ		Сечение захвата тепловых нейтронов, $\cdot 10^{-28}$ м <sup>2</sup>
			$\beta$ -частиц	наиболее интенсивной $\gamma$ -линии	
197	65 ч	Э. з., $\gamma$	—	77	3070
197 <sup>m</sup>	23,8 ч	И. п., Э. з.	—	134	125
203	47 сут	$\beta^-$ , $\gamma$	225	279	4,87
205	5,1 мин	$\beta^-$ , $\gamma$	1800	204	0,43

Ртуть относится к числу элементов, которые при взаимодействии их электронных оболочек с рентгеновским излучением трубки дают хороший выход флуоресценции. Наиболее чувствительной линией рентгеновского спектра ртути является  $L_{\alpha_1}$ -линия [9]. Определение ртути можно проводить по  $L_{\alpha_1}$ -линии с использованием метода внешнего стандарта [14] или по методу внутреннего стандарта сравнением интенсивности аналитической линии  $L_{\alpha_1}$  ртути с интенсивностью  $L_{\beta}$ -линии вольфрама [69]. В работе [29] для учета влияния химического состава пробы на интенсивность аналитической линии ртути предложен способ измерения массового коэффициента поглощения аналитической линии в пробе и образце сравнения.

Ртуть принадлежит к числу металлов, наиболее легко испаряемых в дуге электрического тока. В ряду летучести она находится на первом месте. Сульфид и оксид ртути также в ряду летучести расположены раньше других элементов. Полное испарение 20 мг ртути или ее соединений происходит в первые секунды после включения дуги [44]. Потенциалы ионизации ртути 10,43, 18,65 и 34,3 эВ.

Спектр ртути имеет около 45 линий. Ртуть определяют эмиссионным методом обычно по ее наиболее интенсивной линии 253,652 нм, появляющейся в спектре при содержании ртути в анализируемых материалах около 0,03%. Так как ртуть быстро испаряется из канала электрода, то ее количественное определение эмиссионным спектральным методом проводят из больших навесок и используют камерные электроды специальной конструкции.



Вдувание порошка руды в дугу электрического тока усиливает линию ртути в спектре исследуемой руды.

Одним из самых чувствительных методов определения ртути является атомно-абсорбционный. Этим методом быстро и надежно можно определять до  $10^{-8}\%$  ртути. Для определения ртути используют чувствительную резонансную линию 253,67 нм.

*Ртуть* — серебристо-белый металл. При обычной температуре металлическая ртуть жидкая; плотность ее  $13,55 \text{ г/см}^3$ . Способность ртути к возгонке широко используют в аналитической практике для отделения ее от многих сопутствующих элементов и одновременного концентрирования.

Ртуть обладает способностью растворять многие металлы, образуя с ними сплавы, называемые амальгамами. Известны амальгамы, в которых металлы сохраняют свои свойства. Например, жидкая амальгама натрия и твердая амальгама цинка являются восстановителями и это их свойство используют в аналитической практике. Особенно легко образуется амальгама золота, на взвешивании амальгамы на золотой крышке основан один из гравиметрических методов определения ртути.

Ртуть растворяется при нагревании в концентрированной серной кислоте, в царской водке, в азотной кислоте. В соляной кислоте ртуть не растворяется.

Два электрона наружного слоя атома ртути являются валентными, однако в химических соединениях ртуть может быть в отличие от своих аналогов по группе кадмия и цинка формально одновалентной. В этом случае одна валентность затрачивается на соединение атомов ртути в виде группировки  $-\text{Hg}-\text{Hg}-$ , что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Так как при электролитической диссоциации эта группировка не разрушается, в растворах находится сложный ион  $\text{Hg}_2^{2+}$  [11].

*Оксид*  $\text{Hg}_2\text{O}$  — соединение нестойкое, темно-бурого цвета, под действием света или при нагревании разлагается на оксид ртути (II), ртуть и кислород. Особенностью ртути (I) является отсутствие у нее гидроксидов. В водных растворах соли ртути (I) постепенно разлагаются с выделением металлической ртути:



Это равновесие обусловлено близостью потенциалов системы  $2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$  ( $E_0=0,789 \text{ В}$ ) и  $\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$  ( $E_0=0,920 \text{ В}$ ) [28]. При наличии в растворе металлической ртути равновесие характеризуется следующим отношением концентраций:  $C_{\text{Hg}_2^{2+}} : C_{\text{Hg}^{2+}} = 1 : 88$ .

*Хлорид*  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (каломель) образуется под действием разбавленной соляной кислоты на соли ртути (I). Хлорид ртути (I) нерастворим в воде, разбавленных кислотах, при нагревании растворяется в азотной, серной и соляной кислотах.

Число устойчивых соединений ртути (I) ограничено вследствие реакции диспропорционирования. Ртуть (I) образует мало ком-

плексных соединений в связи со слабо выраженной склонностью ртути (I) к образованию координационных связей.

В водных растворах солей оксида ртути в присутствии ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  образуются соединения типа  $\text{HgX}^+$ ,  $\text{HgX}_2$ ,  $\text{HgX}_3^-$ ,  $\text{HgX}_4^{2-}$  (где  $X$  — галогенид). Соединения ртути типа  $\text{HgX}^+$ ,  $\text{HgX}_2$  образуются в растворах с невысокой концентрацией галоидов, а при увеличении концентрации последних образуются комплексные анионы типа  $[\text{HgX}_3]^-$ ,  $[\text{HgX}_4]^{2-}$ . Устойчивость галогенидных комплексов возрастает в ряду  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

*Оксид*  $\text{HgO}$  — красный кристаллический порошок — получают при взаимодействии металлической ртути с кислородом при  $300$ — $350^\circ\text{C}$  или нагреванием ее азотнокислой соли. Цвет оксида ртути зависит от величины частиц соединения. При тонком измельчении оксид ртути (II) желтый. Оксид ртути растворяется в разбавленных соляной и азотной кислотах, но нерастворим в воде. При действии щелочей на растворы солей ртути (II) выделяется желтый оксид ртути (II). Гидроксид ртути (II) неустойчив и отщепляет воду уже в процессе образования.

*Сульфид*  $\text{HgS}$ . Из азотнокислого раствора сероводород осаждает сульфид ртути, который растворим в царской водке, в горячей азотной кислоте, в соляной кислоте в присутствии окислителей, но нерастворим в щелочах, в сульфиде аммония, хорошо растворяется в сульфидах натрия или калия. Сульфид ртути обладает малой растворимостью, и в течение многих лет он применялся при гравиметрическом определении ртути.  $\text{HgS}$  можно использовать в качестве исходного соединения при возгонке ртути в присутствии восстановителей. Кроме сульфида ртути (II) известны и другие труднорастворимые соли — нодат, оксалат, арсенат.

*Хлорид*  $\text{HgCl}_2$  (сулема) отличается от солей ртути малой степенью диссоциации. Растворим в воде, кислотах. При нагревании солянокислых растворов улетучивается полностью. Остальные галогениды (бромид и иодид) плохо растворимы в воде, но растворяются в избытке галоидоводородной кислоты с образованием комплексных соединений.

*Роданид*  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  образуется в виде белого кристаллического осадка при добавлении роданида щелочного металла к раствору солей ртути (II). Он растворяется в горячей воде, при нагревании разлагается. В растворах, содержащих избыток роданид-ионов, ртуть растворяется, образуя устойчивые комплексные соединения. На свойствах роданида ртути основан широко применяемый титриметрический метод ее определения.

Известно большое число комплексных соединений ионов ртути (II) с неорганическими и органическими лигандами. Связь ртуть—лиганд ковалентная. Ртуть (II), имея конфигурацию электронной оболочки  $d^{10}$ , может образовывать комплексные соединения с координационными числами 2 (линейные комплексы) и 4 (тетраэдрические).



Наиболее устойчивы комплексы с лигандами, содержащими атомы галогенов, углерода, азота. Анионные однозарядные галогенидные комплексы ртути способны образовывать ассоциаты с катионами основных красителей (главным образом родаминовых), экстрагируемые органическими растворителями. На способности некоторых из этих соединений флуоресцировать основаны флуоресцентные методы определения ртути.

Ртуть (II) образует с дитизином однозамещенный оранжево-желтый *дитизонат* и двузамещенный фиолетово-красный дитизонат. При анализе нашел применение только однозамещенный дитизонат ртути. В экстракционно-абсорбциометрическом варианте метода дитизонат ртути экстрагируется обычно четыреххлористым углеродом или хлороформом.

Известны реакции ртути с аналогами дитизона, с меркупралем, антипирином и его производными и др. *1-2-пиридилазо-2-нафтол* (ПАН) является селективным и очень чувствительным реагентом для определения микрограммовых содержаний ртути [11]. Он образует с ионами Hg (II) красное внутрикомплексное соединение при pH=7,5 с максимумом поглощения при 560 нм. В качестве экстрагента может быть применен хлороформ.

Ионы ртути (I) и ртути (II) восстанавливаются на ртутном капаящем электроде во всех электролитах, в которых они не образуют труднорастворимых соединений. Четкие волны ионов ртути могут быть получены на фонах азотной, хлорной и уксусной кислот, растворов солей этих кислот, при восстановлении ртути из комплексных ионов, образованных неорганическими и органическими лигандами [25].

О. А. Сонгиной и В. Г. Бариковым исследовано поведение ионов ртути на графитовом электроде в азотнокислом электролите. Показано, что поведение ртути на графитовом электроде подчиняется тем же закономерностям, что и на ртутном капаящем электроде. Все соединения ртути ядовиты. Сама ртуть токсична в парообразном состоянии. Поэтому, работая с ртутью и ее соединениями, необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Химические и физические методы определения ртути недостаточно избирательны, а некоторые и недостаточно чувствительны. Поэтому в ходе анализа необходимо предварительно отделять ртуть от мешающих элементов и ее концентрировать. Из известных методов отделения и концентрирования ртути в практике анализа природных объектов применяются: возгонка ртути в виде металла, экстракция и ионообменная хроматография.

Отделение и концентрирование ртути в виде металла можно выполнить двумя способами: восстановлением из раствора ее соединений различными восстановителями или термической отгонкой из навески анализируемого материала также в присутствии восстановителей. Для восстановления применяют аскорбиновую кислоту, гидрохинон, гидросиламин, хлорид олова (II). Таким образом ртуть отделяют от железа, свинца, кадмия, меди,

сурьмы, висмута. Металлическую ртуть можно отфильтровать и содержание ее определить гравиметрическим методом или любым другим после переведения ртути в раствор.

Самое широкое распространение в анализе природных объектов получил метод термической отгонки ртути в стеклянных трубках Пенфильда. Если необходимо, с целью снижения предела обнаружения ртути можно увеличить навеску анализируемого материала до 5—10 г, а отгонку ртути проводить в кварцевой трубке при нагревании в электропечи.

Отделение ртути экстракцией широко используется при подготовке к различным методам ее определения. Ртуть может быть экстрагирована в виде галогенидных и роданидных соединений, галогенидных соединений с основными красителями, в виде внутрикомплексных соединений с органическими лигандами. В форме хлоридных комплексов ртуть (II) экстрагируют из слабодиссоциированных солянокислых растворов многими органическими растворителями, в том числе этилацетатом, нитробензолом и др. Экстракция, однако, не избирательна, экстракт, кроме ртути, содержит много различных элементов [11].

При отделении ртути от цинка, кадмия, галлия (III), индия (III), таллия (III), олова (II), свинца, мышьяка (III) и сурьмы (III) в геохимическом анализе применяют циклические соединения (циклогексанон, циклогексанол). Бромид ртути (II) можно экстрагировать из водных растворов диэтиловым эфиром, хотя избирательность реакции невысокая. Многие элементы попадают в экстракт, например Au (III), Ga (III), In (III), Tl (III), Sb (V), Sn (II и IV). В виде иодидных комплексов ртуть (II) экстрагируют диэтиловым эфиром из водных растворов 6—9 М HI. Ее отделяют от многих элементов, но ионы Sb (III), Cd, Au (III) экстрагируются вместе с ртутью. В меньших количествах экстрагируются Cu (II), As (III), Bi (III), In (III), Mo (VI), Te (IV), Zn.

Исследована экстракция Hg (II) из растворов галогенидов и роданида калия этилацетатом и бензолом. Экстракция возрастает в ряду лигандов  $\text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  и с уменьшением концентрации лиганда. Кислородсодержащие растворители являются лучшими растворителями для ртути (II), чем бескислородные.

Галогенидные комплексы ртути образуют экстрагируемые соединения с рядом красителей, например с родамином С, этилродамином С, бутилродамином С и родамином 6Ж. На способности этих соединений ртути флуоресцировать основаны чувствительные методы ее определения.

Для более полного отделения ртути (II) от большого числа сопутствующих элементов перед проведением реакции с основными красителями предложены некоторые, специально применяемые в этом случае приемы: экстракция бензолом ассоциата бромида ртути  $[\text{HgBr}_3]^-$  с кристаллическим фиолетовым, вначале в присутствии окислителя (ион  $\text{NO}_3^-$ ), а затем восстановителя



(аскорбиновая кислота). После двух последовательных экстракций экстракт содержит лишь ассоциат ртути (II) и золота [3, 37].

В качестве методов отделения и концентрирования ртути применяется экстракция внутрикомплексных соединений ртути органическими растворителями. Используются свойства многих соединений ртути с органическими лигандами: 8-оксихинолин и его производные, нитрозофенолин, меркаптохинолин, дитизон и его производные.

Наряду с другими методами отделения ртути от сопутствующих элементов применяют также метод ионообменной хроматографии. В зависимости от характера применяемого ионита, а также от состава анализируемого раствора ртуть может быть отделена от многих элементов или их групп. В анализе используются смолы Дауэкс-1, амберлит IA-400, АВ-17, ЭДЭ-10П. На анионите АВ-17 из солянокислого раствора отделяются медь, кобальт, свинец, цинк, кадмий, галлий, индий. Из 0,5 М  $\text{HNO}_3$  отделяются висмут, кадмий, свинец, медь, рутений, родий, палладий, в качестве элюанта для ртути используют раствор 0,4 М  $\text{HNO}_3$  + 0,01 М  $\text{HCl}$  [11]. Большой интерес представляет ионообменная смола, содержащая диметиламинобензилиденроданан. Из 0,01 М азотной или соляной кислоты ртуть отделяется от Ag, Cu (II), Au (III), Pd (II), Pt (IV), Os (VI). Элюируют ртуть 2 М  $\text{HNO}_3$  [11].

Содержание ртути в природных объектах колеблется в широком интервале от  $10^{-8}$  до  $n \cdot 10\%$ . Для определения ртути в природных материалах могут быть применены различные химические и физические методы.

Выбор метода анализа зависит от предполагаемого содержания ртути, необходимой точности результатов, времени выполнения анализа (стоимости). Большую роль в выборе метода играет техническая оснащенность лаборатории.

В связи с развитием геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых ртуть и методы ее определения привлекают большое внимание геологов. Ртуть в силу своих физических свойств (жидкий металл при обычной температуре, высокая степень летучести, при известных условиях способность растворяться в воде) удовлетворяет требованиям металла-индикатора, поэтому наибольший объем работ приходится на определение ее низких содержаний. На всех стадиях развития геохимических работ геологами предъявлялись к аналитикам требования по снижению пределов обнаружения методов и повышению производительности.

Определение ртути на уровне  $10^{-4}$ — $10^{-5}\%$  обеспечивают химические — колориметрические или флуориметрические методы, но низкая производительность не может удовлетворить требований по объемам работ. Предел обнаружения массового спектрального анализа  $(3-5) \cdot 10^{-3}\%$ . Применение специальных методик (спектральных) позволило снизить предел обнаружения до  $10^{-6}\%$ , что

также недостаточно для геохимических исследований. Кроме того, методика малопроизводительна и в интервале содержаний  $10^{-5}$ — $10^{-6}\%$  дает плохо воспроизводимые результаты. Большим недостатком является масса пробы, необходимая для анализа, 10—20 г.

Требованиям поисковой геохимии по определению низких концентраций ртути вполне удовлетворяет атомно-абсорбционный метод анализа [57]. Благодаря высокой чувствительности, быстрой и простоте выполнения метод находит все более широкое применение для определения микроколичеств ртути в самых разнообразных объектах.

Для определения низких содержаний ртути определенную перспективу имеет нейтронно-активационный метод, особенно если ртуть определяют совместно с другими элементами. Из физических методов для определения высоких содержаний ртути в природных объектах разработаны и применяют в практике два варианта флуоресцентного рентгенорадиометрического метода.

Из химических методов удобным при массовом анализе руд является ускоренный титриметрический метод, применяются и гравиметрические методы, из них в настоящее время наибольшее применение находит ускоренный метод возгонки ртути в трубках Пенфильда. В практике анализа минерального сырья при определении ртути электрохимические методы, включая и полярографию, имеют ограниченное применение. По чувствительности они уступают колориметрическим и флуоресцентным методам, а методам атомной абсорбции, кроме того, и по производительности.

Для приготовления стандартного раствора ртути с содержанием 1 мг/мл навеску 1 г металлической ртути помещают в стакан вместимостью 50 мл и растворяют в небольшом объеме (3—5 мл)  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,40$ ). Во избежание сильного разогревания раствора его охлаждают в кристаллизаторе со льдом. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доливают до метки водой. Растворы с меньшим содержанием ртути готовят разбавлением исходного 0,2 М раствором  $\text{HNO}_3$ .

## 4.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

### 4.3.1. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

#### 4.3.1.1. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ

Методика рекомендована для определения ртути от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-2}\%$  в горных породах [68].

Ртуть определяют из одной навески с медью и цинком по методике, описание которой приведено в разделе 1.3.1.1. После кислотного разложения облученной пробы ртуть вместе с другими элементами (Cu, Zn, Sb, Fe, Co и др.) сорбируют на анионите Дауэкс-1 из 8 М  $\text{HCl}$ . Cu, Co, Fe десорбируют с анионита 0,5 М  $\text{HCl}$ .  $^{197}\text{Hg}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  и  $^{122}\text{Sb}$  измеряют сорбированными на анионите.



Измерение  $^{197}\text{Hg}$  проводят на многоканальном гамма-спектрометре с Ge (Li)-детектором по фотопику с энергией гамма-квантов 77 кэВ.

#### 4.3.1.2. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ

Методика рекомендована для определения ртути в известково-кальцитовых, мергельных и песчаных породах при содержании от  $2,5 \cdot 10^{-2}$  до 7%. Содержание вольфрама и осмия не более 1%, золота, рения и таллия — не более 4-кратного содержания ртути\*.

Ртуть определяют в промежуточных слоях способом «подложки» [34, 63] по  $K_{\alpha}$ -линиям характеристического излучения, возбуждаемого радиоактивным источником  $^{170}\text{Tm}$  ( $E_x = 52$  кэВ;  $E_{\gamma} = 84$  кэВ). Для подавления мешающих излучений с энергией, не возбуждающей  $K$ -уровня ртути, а также для снижения предела обнаружения и повышения воспроизводимости определений между источником и пробой устанавливают свинцовый фильтр с поверхностной плотностью около  $1 \text{ г/см}^2$ .

Аналитические линии ртути ( $E_{K_{\alpha_1}} = 72,8$  кэВ;  $E_{K_{\alpha_2}} = 68,9$  кэВ) отделяют от аналитических линий других элементов с помощью дифференциальных фильтров из соединений тантала ( $E_{K_{\text{кр}}} = 67,3$  кэВ) и рения ( $E_{K_{\text{кр}}} = 71,6$  кэВ). Чтобы учесть влияние состава пробы, применяют способ гипотетических эталонов или «способ подложки», который заключается в измерении интенсивности излучения от образцов сравнения, анализируемой пробы и подложки, экранированной образцом сравнения и пробой. В качестве образца сравнения используют стандартный или контрольный образец на ртуть с известным содержанием и близкого вещественного состава к анализируемому пробам. Для приготовления подложки навеску 200 мг оксида ртути смешивают с 800 мг парафина или 500 мг полистирола (первая смесь) и 2,2 г оксида ртути с тем же количеством парафина или полистирола (вторая смесь). Из смесей прессуют две таблетки. Первую используют при анализе проб с содержанием до 2% ртути, вторую — более 2%.

Основными мешающими элементами при определении ртути флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом являются вольфрам ( $K_{\beta_2}$ ), рений ( $K_{\beta_{1,2}}$ ), осмий ( $K_{\beta_1}$ ), золото ( $K_{\alpha_1}$ ) и таллий ( $K_{\alpha_2}$ ). Присутствие в пробах до 1% W и Os не сказывается на результатах определения ртути, 1% Au эквивалентен 0,5% Hg, 1% Re — 0,2% Hg, 1% Tl — 0,07% Hg.

Содержание мешающих элементов устанавливают по результатам полуколичественного спектрального анализа. Если содержание мешающих элементов в пробе превышает допустимое, то методика может быть применена для ориентировочного определе-

\* Методика разработана Б. Я. Левшиным и В. Г. Милошевской (инструкция НСАМ № 94-ЯФ) [50].

ния ртути. В этом случае из результатов определения ртути вычитают поправку, которую рассчитывают, умножая содержание мешающего элемента на его ртутный эквивалент. Измерения проводят на приборе «Минерал-3» или другой анализирующей рентгенорадиометрической аппаратуре со сцинтилляционным детектором рентгеновского излучения NaI (Tl).

При определении ртути анализируемую пробу, образец сравнения\* и пустую пробу (близкую по составу к анализируемой и не содержащую ртуть) готовят в виде прессованных таблеток массой 8,2 г и диаметром 3,4 см, с поверхностной плотностью 900 мг/см<sup>2</sup>. В целлулоидную оправу, которая входит в комплект прибора, вставляют подложку и устанавливают ее в гнездо кассеты. Во второе гнездо вставляют пустую оправу. Пробу в виде таблетки устанавливают в гнездо кассеты, в которой находится пустая оправа. Кассету помещают в датчик таким образом, чтобы проба полностью находилась под потоком возбуждающего излучения, и измеряют скорость счета от пробы с рениевым и танталовым фильтрами, делая по два четырехминутных замера с каждым фильтром. Затем оправу с пробой помещают на оправу с подложкой и измеряют скорость счета от подложки, экранированной пробой, с рениевым и танталовым фильтрами, делая по два одномоментных замера. После измерений с каждой парой фильтров пробу поворачивают на 180°, чтобы учесть нарушение параллельности плоскостей пробы, и вновь проводят измерение с двумя фильтрами. Результаты измерения пробы пересчитывают на одну минуту и все замеры усредняют. Три раза в течение дня измеряют пустую пробу и образец сравнения. Пустую пробу с подложкой не измеряют.

По результатам измерений пустой пробы определяют среднее значение разности скорости счета  $\Delta_0$ , измеренных с фильтрами из рения  $N_0'$  и тантала  $N_0''$ .

$$\Delta_0 = (N_0' - N_0'')_{\text{ср.}}$$

Для каждой измеренной пробы или образца сравнения вычисляют следующие величины:

1) среднее значение разности скоростей счета с рениевым  $N'_{\text{пр}}$  и танталовым  $N''_{\text{пр}}$  фильтрами, полученных при измерении пробы без подложки:  $\Delta_{\text{пр}} = (N'_{\text{пр}} - N''_{\text{пр}})_{\text{ср}}$  и с подложкой:  $N'_{\text{п. пр}}$  и  $N''_{\text{п. пр}}$ .

Практически подложку подбирают таким образом, чтобы  $2\Delta_{\text{об. ср}} \approx \Delta_{\text{п. об. ср}}$ , где  $\Delta_{\text{об. ср}}$  — разность скоростей счета при измерении образца сравнения с двумя фильтрами;  $\Delta_{\text{п. об. ср}}$  — разность скоростей счета при измерении подложки, перекрытой образцом сравнения;

\* Образцы сравнения с содержанием 1 и 5% ртути готовят из природного материала, не содержащего ртуть, близкого по составу к анализируемому, путем смешения с киноварью или оксидом ртути.



2) интенсивность характеристического излучения пробы  $I_{пр}$  (образца сравнения):  $I_{пр} = \Delta_{пр} - \Delta_0$ ;

3) интенсивность характеристического излучения подложки  $I_{п. пр}$  при экранировании пробой (образцом сравнения):  $I_{п. пр} = \Delta_{п. пр} - \Delta_{пр}$ ;

4) отношение интенсивностей характеристического излучения подложки  $S_{п. пр}$ , экранированной пробой и образцом сравнения:  $S_{п. пр} = I_{п. пр} / I_{п. об. ср}$ .

Из предварительно построенного графика  $i = f(S_{п. пр})$  по значению  $S_{п. пр}$  определяют  $i$  [34]. Содержание ртути вычисляют по формуле

$$\% \text{ Hg} = \frac{I_{пр} C_{об. ср}}{I_{об. ср} i}.$$

#### 4.3.1.3. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ

Методика рекомендована для определения ртути в пробах с различным вещественным составом при содержании 0,01—5%. Содержание мышьяка — не более 4%\*.

В пробах различного вещественного состава ртуть определяют после отделения ее от сопутствующих элементов методом дистилляции в промежуточных по поверхностной плотности слоях относительным методом, сравнивая интенсивность аналитических линий от стандартного и исследуемого растворов. Помех при анализе, вызываемых наличием мешающих элементов, практически нет, поэтому не применяют ни дифференциальные, ни селективные фильтры. На аналитическую линию  $L$ -серии ртути происходит наложение  $K$ -серии мышьяка ( $E = 10,6$  кэВ). Однако практически присутствие в пробах до 4% мышьяка не влияет на результаты анализа, так как при дистилляции ртути он улетучивается из трубки. Процесс дистилляции ртути подробно описан в разделе 4.3.3.1.

После окончания дистилляции ртутное кольцо растворяют в 2 мл теплой азотной кислоты ( $d = 1,40$ ). Полученный раствор помещают во фторопластовую кювету, закрывают лавсановой крышкой и измеряют интенсивность характеристического излучения  $K_{\alpha}$ -серии ртути ( $E_1 = 9,98$  кэВ;  $E_2 = 11,93$  кэВ) на приборе «Минерал-3» или другой анализирующей рентгенорадиометрической аппаратуре. Возбуждение аналитических линий осуществляют двухступенчатым способом с помощью источника  $^{170}\text{Tm}$  и промежуточной оловянной мишени. Излучение мишени близко к монохроматическому ( $E = 25,3$  кэВ). Это обеспечивает высокую контрастность (соотношение сигнал/фон) аналитической линии, которую регистрируют с помощью пропорционального детектора типа СРПО-12 или СИ-6Р. В качестве эталона используют рас-

\* Методика разработана Ю. А. Копытовым, А. В. Яковлевым и Г. А. Шитовым (инструкция НСАМ № 135-ЯФ) [50].

твор ртути с содержанием 5 мг/мл, а «фонового» раствора (не содержащего ртути) — азотную кислоту или воду, так как их рассеивающие свойства идентичны.

Кювету с раствором, содержащим ртуть, устанавливают в прободержатель штатива «Минерал-3» таким образом, чтобы раствор находился под потоком возбуждающего излучения. Измеряют скорость счета, делая два одномоментных измерения. В течение рабочего дня делают два-три измерения фонового раствора и образца сравнения с той же экспозицией.

Содержание ртути в исследуемой пробе  $C_{пр}$  рассчитывают по формуле

$$\% \text{ Hg} = K \frac{\Delta I_{пр}}{m_{пр}},$$

где  $K = C_{об. ср} \cdot m_{об. ср} / \Delta I_{об. ср}$  — коэффициент, определяемый по результатам измерения образцов сравнения;  $\Delta I_{пр} = I_{пр} - I_{ф}$ ;  $\Delta I_{об. ср} = I_{об. ср} - I_{ф}$ ;  $I_{пр}$ ,  $I_{об. ср}$ ,  $I_{ф}$  — средние скорости счета от пробы, образца сравнения и фонового раствора, имп/мин;  $m_{пр}$ ,  $m_{об. ср}$  — массы пробы и образца сравнения, г.

## 4.3.2. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

### 4.3.2.1. ЭМИССИОННО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ

Методика рекомендована для определения ртути при содержании  $1 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-2}\%$  в горных породах\*.

Ртуть определяют по линии 253,652 нм с применением камерного электрода специальной конструкции (рис. 4). Глубина канала электрода 10—15 мм, навеска анализируемой пробы до 500 мг. Определение проводят на приборе СТЭ-1 или любом другом спектрографе методом испарения пробы из камерного угольного электрода с использованием двойной дуги. Спектр снимают на пластину типа П чувствительностью 16 единиц. Одновременно со ртутью можно определять мышьяк и сурьму от  $3 \cdot 10^{-4}\%$  по линиям соответственно 234,984 и 259,806 нм.

Навеску пробы и образцов сравнения массой 400 мг разбавляют 100 мг буферной смеси, состоящей из фтористого натрия и хлористого кадмия (1:1) или серы и углерода (1:1), и тщательно перемешивают со спиртом в агатовой ступке. Готовые смеси помещают в камерные угольные электроды, которые вставляют поочередно в отверстие на подставке, расположенной между верхним и нижним электродами. Сила тока двойной дуги — 20 А. Дуговые разряды включены последовательно; освещение трехлинзовое; экспозиция 2,5 мин.

Содержание ртути в пробах определяют по градуировочному графику зависимости  $\Delta S = f(\lg C)$ . На каждой пластинке снимают серию проб и образцов сравнения, которые готовят из киновари

\* Методика разработана А. А. Гусельниковым (ИМГРЭ).



на основе, имитирующей гранит. Содержание ртути в образцах сравнения колеблется от 0,0001 до 0,03%. Интерпретацию спектров ведут по почернению линии с учетом фона.

#### 4.3.2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ

Для определения ртути используют чувствительную резонансную линию 253,67 нм. В качестве источника ультрафиолетового излучения предложено несколько типов ртутных ламп. Из них наиболее приемлема для использования в фотометрах, работающих в области спектра ртути, лампа ПРК-4 с высокочастотным возбуждением. Значительные исследования были проведены за рубежом по разработке конструкций атомно-абсорбционных фотометров, предназначенных для проведения экспрессных анализов на ртуть в широком диапазоне содержаний в различных материалах. Из атомно-абсорбционных фотометров, разработанных в СССР, наибольший интерес представляют РАФ-1М, КазРАФ-4 [11, 43] и РАФ-4М [58].

Процесс определения ртути состоит из двух операций: 1) термической возгонки ртути из пробы и поглощения паров ртути сорбентом, 2) восстановления ртути в сорбенте до металла, перевода ее в газовую фазу потоком воздуха и измерения ее концентрации на фотометре. Для поглощения ртути используют жидкостные и твердые сорбенты [11, 58, 75].

Определение ртути на фотометре РАФ-1М. Методика рекомендована для определения ртути в горных породах при содержании  $3 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ % [11, 43].

Фотометр РАФ-1М предназначен не только для анализа порошковых проб, но и для анализа растворов и проб воздуха на содержание ртути в диапазоне  $2 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-2}$  мкг/мл (растворы). Время выполнения анализа около 1 мин.

Для определения навеску пробы 0,3—1 г в тарированной стальной ложечке помещают в кварцевую трубку печи, нагретой до 700°С, где происходит возгонка ртути. Пары ртути через систему фильтров с током воздуха поступают в сосуд с жидким сорбентом — 5 мл 0,1%-ного раствора иода (1 мл 5%-ного спиртового раствора иода разбавляют в 500 мл воды). После окончания возгона в сосуд прибавляют несколько капель восстановителя (20%-ного раствора двухлористого олова в соляной кислоте 1:3).

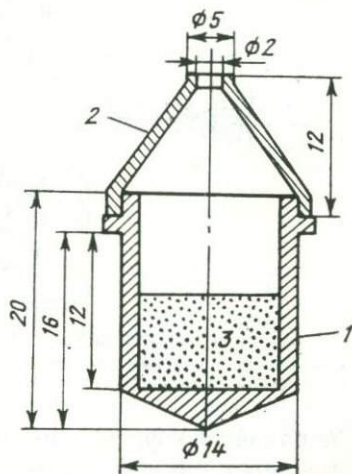


РИС. 4. Схема камерного электрода (предложена А. А. Гусельниковым).

1 — графитовая камера; 2 — графитовая крышка; 3 — анализируемая проба

Восстановленную до металла ртуть с потоком воздуха прокачивают в измерительную кювету фотометра. При выходе из измерительной кюветы воздух проходит через поглотитель (оксид серебра) и, свободный от паров ртути, поступает в кювету сравнения и затем в атмосферу. Скорость прохождения воздуха 1,6 л/мин. Использование в приборе измерительной схемы сравнения позволяет исключить из схемы монохроматор. Излучение от лампы ПРК-4 проходит через измерительную кювету и кювету сравнения

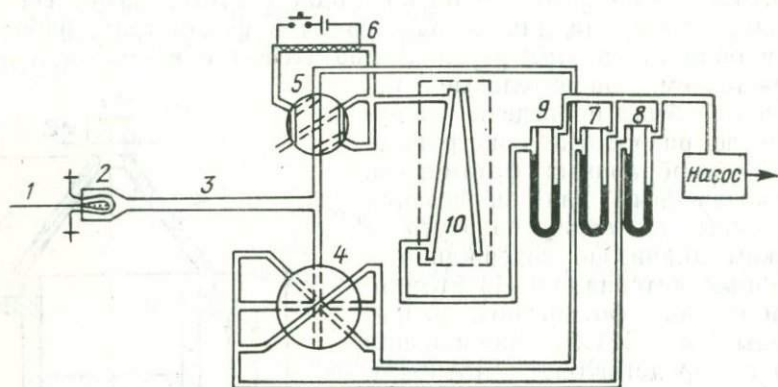


РИС. 5. Принципиальная схема прибора.

1 — лоток с пробой; 2 — муфель; 3 — смеситель; 4 — распределительный кран; 5 — кран-переключатель; 6 — золотой сорбент; 7, 8, 9 — газовые расходомеры; 10 — фотометр

и попадает на фотоэлементы. Усиленный сигнал с фотоэлементов измеряется микроамперметром, который отградуирован в единицах концентрации ртути. Градуировку проводят по стандартным образцам сравнения с установленным содержанием ртути.

Определение ртути на фотометре РАФ-4М. Методика рекомендована для определения ртути в горных породах при содержании  $1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$  \*.

Для определения ртути в широком диапазоне содержаний А. А. Гусельниковым и В. К. Резцовым предложена конструкция фотометра РАФ-4М (рис. 5), в котором вместо жидкостного сорбента, используемого в РАФ-1, применен золотой [75]. В схему фотометра введен блок распределения газовой смеси, который позволяет не всю ртуть направлять на сорбент, а лишь часть ее и тем самым исключить «заражение» ртутью золотого сорбента и газовой смеси. Использование блока распределения дает возможность проводить определение ртути в пробах в широком диапазоне содержаний  $1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$ .

Для определения ртути навеску пробы 50 мг помещают в лоток 1 и ставят в муфель 2, где нагревают ее в течение 30 с до  $700^\circ\text{C}$ . Возгоняемые пары ртути током воздуха протягивают в смеситель 3, где они равномерно перемешиваются с атмосфер-

\* Методика разработана А. А. Гусельниковым и В. К. Резцовым (ИМГРЭ).



ным воздухом. Далее газозвоздушная смесь поступает в блок распределения, где она дозируется, и часть газовой смеси через кран 5 поступает на золотой сорбент 6, на котором происходит сорбирование паров ртути. Очищенная от паров ртути смесь выбрасывается в атмосферу. Другая часть газовой смеси поступает через кран 4 в атмосферу. Контроль дозировки осуществляется расходомерами 7, 8, 9. После окончания процесса отгонки паров ртути из пробы и сорбирования части ее на золотом сорбенте переключением крана 5 пары ртути с сорбента возгоняются при его нагревании и поступают в измерительный канал фотометра 10, где осуществляется измерение содержания ртути.

ТАБЛИЦА 7

Режим работы блока распределения газозвоздушной смеси

Интервал содержания ртути в пробах, %	Доля газозвоздушной смеси, проходящей через сорбент	Скорость прохождения газозвоздушной смеси, л/мин	
		через сорбент	в атмосферу
$1 \cdot 10^{-8}$ — $9 \cdot 10^{-5}$	1,0	1	—
$1 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-4}$	0,1	1	10
$5 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,1	5
$5 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	0,01	0,1	10

Золотой сорбент представляет собой золотую проволоку диаметром 0,02 мм, которую наматывают на нихром (диаметр 0,3 мм) виток к витку. Намотанную «струну» свивают в спираль. На один сорбент расходуют 400—500 мг золотой проволоки.

Общая скорость прохождения газозвоздушной смеси 16 л/мин, а через измерительную систему 1 л/мин. В зависимости от содержания ртути в пробе скорости прохождения ее через сорбент и выброса в атмосферу изменяются (табл. 7).

Содержание ртути находят по градуировочным графикам, построенным по СОС. Для каждого диапазона определяемых содержаний (см. табл. 7) строят график.

### 4.3.3. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

#### 4.3.3.1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ

Методика рекомендована для определения ртути в ртутных и полиметаллических рудах при содержании 0,5—10% [11].

Методика основана на возгонке ртути в трубках Пенфильда и взвешивании ее в виде металла. Лучшие результаты получают, если в качестве восстановителей использовать железные опилки и металлическую медь. Применяются также вещества, способствующие переводу соединений ртути в оксид, разлагающийся при нагревании:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{PbCrO}_4$  и смесь  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$  в соотношении 12 : 1,6 : 4.

Для определения ртути навеску пробы 0,5—1 г небольшими порциями осторожно всыпают через воронку с оттянутым концом в шарик трубки для отгонки, следя за тем, чтобы частицы пробы не попали на цилиндрическую часть трубки. Через ту же воронку в шарик всыпают 0,25 г порошка железа, восстановленного водородом. Если в породе содержится пирит, то количество железа удваивают. При наличии в пробе битуминозных веществ прибавляют 0,3—0,5 г оксида кальция и, осторожно вращая трубку, смесь перемешивают.

Постепенно разогревают шарик на слабом пламени горелки (3—4 мин), держа трубку почти горизонтально. После того, как смесь нагреется до желто-красного каления ( $700\text{--}800^\circ\text{C}$ )\*, прокаливание продолжают еще 1—2 мин, непрерывно вращая шарик в пламени. Ртуть в виде серого кольца осаждается в нижней части трубки, между шариком и кольцом, образованным конденсатом влаги. Нагревая трубку, осторожно перегоняют ртуть ближе к расширению для сбора воды. В конце отгонки нагревание усиливают до максимального сокращения шарика; не вынимая его из пламени, расплавляют часть трубки, примыкающую к шарик, отрывают его тигельными щипцами и отбрасывают. Конец трубки оплавляют, и она приобретает форму пробирки. Очень важно, чтобы при отделении шарика зеркало ртути не соприкасалось с пламенем горелки, так как при этом возможна потеря ртути. Нужно также следить, чтобы образующиеся на конце трубки капли воды не стекали в горячую часть трубки во избежание ее растрескивания.

При гравиметрическом определении ртути трубку (пробирку) с налетом ртути охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Затем ртуть отгоняют при нагревании и трубку взвешивают вновь. Разница в массе и есть масса отогнанной из пробы ртути.

#### 4.3.3.2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ

Определение ртути по реакции образования роданистой ртути. Методика рекомендована для определения ртути в горных породах, ртутных и полиметаллических рудах в интервале содержаний  $1 \cdot 10^{-2}$  — 0,5%\*\*.

Методика основана на образовании малорастворимого соединения роданистой ртути (II), которая выпадает в виде белого осадка при титровании азотнокислого раствора ртути раствором роданистого аммония, в присутствии серноокислого железа в качестве индикатора. В точке эквивалентности раствор приобретает розовую окраску роданистого железа. В титруемом растворе не должны присутствовать хлорид-ионы.

Для определения ртути навеску пробы разлагают или в трубке Пенфильда (см. раздел 4.3.3.1) или кислотным способом. При

\* В присутствии хлоридов ртуть следует отгонять осторожно при температуре не выше  $700^\circ\text{C}$  во избежание потерь ртути.

\*\* Инструкция НСАМ № 19-X [50].



разложении в трубке Пенфильда в остывшую трубку со ртутью после возгонки приливают 2 мл азотной кислоты ( $d=1,4$ ). Раствор количественно переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл. Общий объем раствора должен быть около 40 мл.

При кислотном вскрытии навеску пробы 0,5—1 г помещают в колбу из жаростойкого стекла вместимостью 250—500 мл, приливают 25—35 мл  $H_2SO_4$  ( $d=1,84$ ), добавляют 1—2 г азотнокислого калия, закрывают колбу воронкой и нагревают до начала сильного выделения паров серной кислоты. Дымление продолжают не менее 1 ч с целью полного растворения киновари. Содержимое колбы охлаждают, осторожно приливают 100—150 мл воды и кипятят до растворения солей и удаления окислов азота. Если нерастворимый остаток имеет чисто белый цвет, можно титровать, не отфильтровывая его.

К раствору, полученному после разложения тем или иным способом, прибавляют по каплям при перемешивании 5%-ный раствор марганцовокислого калия (для окисления Hg (I) в Hg (II) до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 5 мин. Вносят кристаллы соли Мора до исчезновения розовой окраски, прибавляют насыщенный раствор железоаммонийных квасцов\* из расчета 0,5 мл на 25 мл раствора и титруют 0,1 М, 0,01 М или 0,01 М раствором роданистого аммония\*\* (в зависимости от содержания ртути).

#### 4.3.3.3. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ

Колориметрическое (турбодиметрическое) определение ртути по окраске ртутно-медно-иодидного комплекса. Методика рекомендована для определения ртути в интервале содержаний  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$  в горных породах, полиметаллических, мышьяковых и сурьмяных рудах, а также материалах, содержащих битумные вещества\*\*\*.

Образование осадка ртутно-медно-иодидного комплекса происходит в две стадии. Сначала выделенную из породы в виде мелких капель металлическую ртуть растворяют в растворе иода в иодистом калии. При этом образуется комплексный ртутно-иодидный анион. Затем к раствору прибавляют свежеприготовленный раствор  $NaCuSO_4$ , получаемый растворением сернокислой меди в сульфите натрия. Из раствора выпадают осадок ртутно-медно-иодидного комплекса оранжевого цвета и белый осадок иодида меди (I).

Хорошая контрастность оранжево-желтой окраски комплекса ртути на фоне белой окраски иодистой меди создает возможность определения низких концентраций ртути. рН анализируемого рас-

\* Раствор подкисляют чистой бесцветной азотной кислотой до исчезновения бурой окраски.

\*\* Титр раствора устанавливают по навеске чистой сухой ртути, как описано при определении ртути в пробе.

\*\*\* Инструкция НСАМ № 18-Х [50].

твора 8—9 поддерживается введением в анализируемый раствор бикарбоната натрия.

Ртуть определяют из навески 1 г при содержании ее  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$  и из навески 0,1 г при содержании  $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$ .

При содержании ртути  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$  определение ведут следующим образом. После дистилляции в остывшую трубку с налетом ртути приливают пипеткой 1 мл 0,2%-ного раствора иода в 2%-ном растворе иодистого калия и оставляют на 5—7 мин, если при этом раствор обесцвечивается, добавляют еще около 0,3 мл 1%-ного раствора иода.

Раствор пробы переносят из трубки в колориметрическую пробирку, ополаскивают трубку раствором медно-сульфитного комплекса\* (0,6 мл) и присоединяют его к основному раствору в колориметрической пробирке, тщательно перемешивают и дают осадку отстояться. Содержание ртути определяют, сравнивая интенсивность окраски отстоявшегося осадка испытуемого и стандартных растворов. Стандартные растворы готовят одновременно с испытуемыми.

Для приготовления шкалы стандартных растворов в колориметрические пробирки вместимостью 7—8 мл помещают, начиная со второй пробирки (1-я пробирка — контрольный опыт) от 0,1 до 1 мл стандартного раствора, содержащего 1 мкг ртути в 1 мл\*\*, доливают 0,2%-ным раствором иода в 2%-ном растворе иодистого калия до 1 мл. Прибавляют в каждую пробирку по 0,6 мл раствора медносульфитного комплекса, хорошо взбалтывают и дают осадку отстояться. Шкала пригодна для работы в течение 1 дня.

При содержании ртути  $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$  в трубку с налетом отогнанной ртути приливают пипеткой 1 мл 1%-ного раствора иода в 10%-ном растворе иодистого калия, после растворения ртути добавляют 4 мл воды, встряхивают и оставляют на 5—7 мин. Раствор переносят в колориметрическую пробирку вместимостью 25 мл, трубку ополаскивают раствором медносульфитного комплекса (3 мл) и присоединяют его к основному раствору

---

\* Раствор медно-сульфитного комплекса: 5 мл 10%-ного водного раствора сернистой (оксидной) меди помещают в колбу с притертой пробкой вместимостью 25 мл и постепенно при перемешивании приливают небольшими порциями 12,5 мл насыщенного на холоду раствора сульфита натрия. При этом выпадает осадок. Раствор перемешивают до полного его растворения. К прозрачному раствору приливают пипеткой 7,6 мл 8%-ного водного раствора бикарбоната натрия и перемешивают. Раствор должен быть прозрачным и бесцветным. Раствор готовят непосредственно перед употреблением. 25 мл раствор достаточно для выполнения анализа 20 проб. Признаком непригодности раствора является изменение его цвета (позеленение) и прозрачности (помутнение).

\*\* Стандартный раствор соли ртути (основной). Навеску иодной ртути марки х. ч. 0,2265 г, высушенной при 90—100° С, вносят в мерную колбу вместимостью 1 л, в которую предварительно налито 200 мл 1%-ного раствора иода в 10%-ном растворе иодистого калия. После растворения соли ртути доливают водой до метки, 1 мл раствора содержит 100 мкг ртути. Стандартные растворы с содержанием ртути 100; 1 и 0,1 мкг/мл готовят последовательным разбавлением основного стандартного раствора раствором 0,2%-ного иода в 2%-ном растворе иодистого калия.



в колориметрической пробирке, перемешивают и дают осадку отстояться. Содержание ртути определяют, как описано выше.

Для приготовления шкалы стандартных растворов в колориметрические пробирки вместимостью 25 мл помещают, начиная со второй пробирки, от 0,3 до 1 мл (через 0,1 мл) стандартный раствор, содержащий 10 мкг ртути в 1 мл, и доливают 0,2%-ным раствором иода в 2%-ном растворе иодистого калия до 5 мл. В каждую пробирку прибавляют по 3 мл раствора медносульфитного комплекса, хорошо взбалтывают и дают отстояться. Содержание ртути в пробе определяют, как описано выше.

Флуориметрическое определение ртути с родамином С. Методика рекомендована для определения ртути в горных породах и ртутьсодержащих рудах при содержании  $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ % [61].

Для определения малых содержаний ртути в рудах и минералах Д. П. Щербовым с сотрудниками предложен флуориметрический метод, основанный на образовании ассоциата аниона бромидного комплекса ртути с катионом роданина С. Соединение экстрагируется органическими растворителями и флуоресцирует оранжевым цветом. Максимум в спектре возбуждения флуоресценции экстракта находится при 560 нм, максимум излучения около 590 нм. Наилучшие условия проведения реакции ртути с родамином С — раствор 2,2 М по  $H_2SO_4$  и 0,2 М по бромид-иону. Реакция мало избирательна. Для отделения ртути от мешающих элементов ее предварительно экстрагируют бензольным раствором дитизона из 0,25 М  $H_2SO_4$  и реэкстрагируют раствором 2,2 М по  $H_2SO_4$  и 0,5 М по КВг.

Для определения ртути навеску пробы 0,1—1 г разлагают смесью азотной ( $d=1,04$ ) и соляной ( $d=1,19$ ) кислот в соотношении 1:2. Отфильтровывают нерастворимый остаток. Объем фильтра не должен превышать 30—40 мл. Содержимое нейтрализуют раствором щелочи до появления осадка гидроксида, приливают 5 мл 2,7 М  $H_2SO_4$  (или 5 мл 5 М  $HNO_3$ ). Затем прибавляют 1—2 мл 50%-ного раствора мочевины, доводят объем водой до 50 мл, переносят в делительную воронку, приливают 10 мл 0,01%-ного раствора дитизона в бензоле и встряхивают в течение 1 мин. После разделения фаз бензольный слой промывают водой, 5 мл 10%-ного раствора роданида калия и еще раз водой. К органическому слою приливают 4 мл 2,7 М  $H_2SO_4$  и 1 мл 2 М раствора КВг и встряхивают 1 мин. Водный слой сливают в пробирку для флуориметрирования, прибавляют 0,5 мл 0,5%-ного раствора роданина С, доводят объем 2,7 М  $H_2SO_4$  до 10 мл, приливают 5 мл бензола и встряхивают 30 с. Бензольный слой флуориметрируют и рассчитывают содержание ртути по градуировочному графику, построенному по серии стандартных растворов (1—10 мкг ртути), проведенных через стадии экстракции.

Флуориметрическое и абсорбциометрическое определение ртути с бутилродамином С. Методика

рекомендована для определения ртути в горных породах и ртутных полиметаллических рудах при содержании  $3 \cdot 10^{-5}$ —5% \*.

Методика основана на способности галогенидных комплексов ртути образовывать ионные ассоциаты с основными красителями. Смешанный иодидно-бромидный комплекс ртути с кристаллическим фиолетовым экстрагируют толуолом. Для повышения чувствительности определения ртути катион кристаллического фиолетового замещают катионом бутилродамина С.

В зависимости от содержания ртути измеряют на флуориметре флуоресценцию или на спектрофотометре абсорбцию разбавленного ацетоном экстракта. Максимум поглощения при спектрофотометрии—565 нм, при флуоресценции—590 нм. Линейная зависимость интенсивности флуоресценции от содержания ртути соблюдается в интервале от 0,1 до 2 мкг ртути в 10 мл раствора, а абсорбции от содержания ртути в интервале от 2 до 10 мкг ртути в 10 мл раствора.

Определению ртути мешают элементы, которые могут экстрагироваться в виде ионных ассоциатов с кристаллическим фиолетовым: Au (III), Tl (III), Sb (V), Re (VII), As, I, Cd, Ag, Pt. Чтобы устранить влияние этих элементов, ртуть экстрагируют толуолом в виде иодида и промывают экстракт раствором аскорбиновой кислоты, при этом происходит также отделение органических компонентов пробы, завышающих результаты определения ртути.

Для определения ртути навеску пробы 0,1—1 г разлагают на водяной бане азотной ( $d=1,40$ ) и соляной ( $d=1,19$ ) кислотами. Отфильтровывают нерастворимый остаток, фильтрат собирают в колбу вместимостью 50 мл. Если предполагаемое содержание ртути более  $1 \cdot 10^{-4}$ %, то отбирают для анализа аликвотную часть раствора не более 10 мл, если менее  $1 \cdot 10^{-4}$ %, то анализируют весь объем раствора.

Аликвотную часть раствора (если отобрано менее 10 мл, доливают до 10 мл раствором, содержащим 20 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,40$ ) и 4 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ) в 200 мл воды) или весь раствор помещают в стаканчик вместимостью 50 мл, добавляют 2—3 капли 5%-ного раствора хлорного железа и нейтрализуют 5%-ным раствором едкого натра до начала выпадения осадка гидроксидов ( $\text{pH}=4$ —5). Добавляют 0,6 мл азотной кислоты (1:3), переносят раствор в делительную воронку с помощью 2—3 (не более) мл воды, добавляют 1 мл 0,001 М раствора иодистого калия, 10 мл толуола и экстрагируют в течение 30 с. Сливают и отбрасывают водную фазу. Переливают экстракт через верхнее отверстие делительной воронки в другую воронку, приливают 10 мл воды, 0,1 мл 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты и сразу же (во избежание восстановления ртути аскорбиновой кислотой) встряхивают с толуолом в течение 30 с. После 10-минутного отстаивания сливают водную фазу. Снова приливают 10 мл воды, 0,1 мл 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты и вновь встряхивают в течение

\* Методика разработана Л. И. Опариной (инструкция НСАМ № 161-X) [50].



30 с. Водную фазу отбрасывают. К экстракту добавляют 10 мл 0,15 М  $H_2SO_4$ , 0,2 мл 0,005 М раствора кристаллического фиолетового, 0,5 мл 0,1 М раствора КВг и встряхивают в течение 1 мин. Водный слой отбрасывают. Экстракт сливают в сухую пробирку с притертой пробкой. Прибавляют 5 мл раствора для замещения\* и встряхивают в течение 30 с. После 15—20-минутного отстаивания отбирают пипеткой в сухую пробирку с притертой пробкой 8 мл экстракта, добавляют 2 мл ацетона и перемешивают.

При содержании ртути менее 2 мкг измеряют флуоресценцию толуольно-ацетонового раствора на флуориметре с первичным светофильтром 546 нм и вторичным № 7. При содержании ртути от 2 до 10 мкг измеряют абсорбцию раствора на спектрофотометре при 565 нм в кюветах с толщиной слоя 20 мм. Содержание ртути рассчитывают по градуировочному графику, построенному по двум сериям стандартных растворов ртути (0,1—2 мкг, 2—10 мкг), проведенных через стадии экстракции.

#### 4.3.3.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ

Определение ртути методом полярографии постоянного тока. Методика рекомендована для определения ртути в ртутьсодержащих рудах и горных породах при содержании  $5 \cdot 10^{-3}$ —5%\*\*.

В нейтральном растворе (рН=7) 0,24 М по КI и 0,015 М по  $I_2$  ртуть необратимо восстанавливается на ртутном каплюющем электроде. По внешнему виду волна восстановления ртути отличается от волны восстановления других элементов. Она состоит как бы из одной верхней ветви обычной полярограммы. Высоту волны измеряют при напряжении поляризации —0,8 В от нулевой линии тока. От мешающих элементов ртуть отделяют дистилляцией в виде иодида в трубках Пенфильда.

Для определения ртути навеску пробы 0,1—2 г всыпают в трубку Пенфильда, туда же всыпают 0,5 г порошка металлического железа и 0,2 г смеси иодистого калия с оксидом железа (III) (1:100) и осторожно перемешивают. Для дистилляции иодистой ртути трубку нагревают в пламени газовой горелки в течение 3—5 мин. Подробно процесс отгона ртути изложен в разделе 4.3.3.1.

В остывшую трубку вливают 5—10 мл раствора фона\*\*\*, обмывая им стенки трубки, и через 3—5 мин переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл. Трубку обмывают 2—3 раза

\* В делительную воронку вместимостью 200 мл наливают 86 мл 5,5 М раствора  $H_2SO_4$ , 10 мл 0,1 М раствора КВг и 4 мл 0,005 М раствора бутилового эфира родамина С, перемешивают, приливают 25—30 мл толуола, встряхивают в течение 30 с, переносят водный раствор в другую делительную воронку и вторично промывают 25—30 мл толуола. Полученный раствор годен в течение 1 дня.

\*\* Методика разработана В. Г. Сочевановым и Г. А. Волковой (инструкция НСАМ № 28-Х) [50].

\*\*\* 40 г КI растворяют в 100 мл воды, прибавляют 4 г пода, после растворения добавляют 70 г уксуснокислого натрия, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят до метки водой.

с таким расчетом, чтобы общий объем раствора не превышал 30—35 мл. Прибавляют 5 мл насыщенного раствора сульфита натрия, 5 мл 1%-ного раствора желатина, 1—2 капли 0,1%-ного раствора нейтрального и по каплям 25%-ный раствор аммиака до перехода розовой окраски раствора в желтую. Раствор доливают до метки водой.

Полярограмму ртути снимают от нулевой линии (при выключенной ячейке) до  $-0,8$  В приложенного напряжения поляризации. Содержание ртути рассчитывают по результатам полярографирования стандартных растворов ртути, близких по концентрации к анализируемому.



Галлий и рассматриваемые в следующих главах индий, таллий и германий принадлежат (подобно описанным выше кадмию и ртути) к числу «рассеянных» элементов. Сколько-нибудь крупных скоплений в природе они не образуют, но в очень малых количествах их обнаруживают почти во всех породах. Собственные минералы галлия, индия и таллия чрезвычайно редки; как и немногие, то же очень редкие минералы германия, они не имеют практического значения и до сих пор почти не встречались на месторождениях СССР. В основном эти металлы входят в состав минералов других элементов.

Галлий, индий и таллий связывает обычное химическое сходство элементов одной группы; все они были открыты одним и тем же способом — спектральным анализом. Положение элементов в таблице Д. И. Менделеева обуславливает и степень их химического сродства с другими элементами, и характер нахождения в природе.

### 5.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛЛИЯ

Среднее содержание галлия (в  $10^{-3}\%$ ) в различных породах следующее [10]: ультраосновные (дуниты) 0,2, основные (базальт, габбро) 1,8, средние (диориты, андезиты) 2, кислые (граниты, гранодиориты) 2, осадочные (глины, сланцы) 3, среднее содержание в земной коре 1,9. Таким образом, он связан и с основными, и с кислыми породами.

Галлий, как правило, накапливается в минералах алюминия и в сульфидах цинка, но встречается в железных и других рудах, а также наряду с германием в каменных углях. Из собственных минералов галлия обнаружен лишь один, не имеющий никакого практического значения, — галлит ( $\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ ), содержащий до 35% Ga; находится он и в очень редких минералах германия: германите (до 1,85% Ga), реньерите (до 0,55%) и флейшерите (до 0,64% Ga). Содержание галлия (в %) в обычных минералах и горных породах следующее [50]: алуниты — 0,001—0,005, бокситы 0,001—0,1, полевые шпаты 0,001—0,03, слюды 0,003—0,05, сфалерит 0,0003—0,1, гематит до 0,7, касситерит 0,005, угли (зола) 0,001—0,01 (до 1,5).

Обычно галлий сопровождает алюминий. Во всех алюмосиликатах отношение Ga:Al около 1:5000. В малых количествах его находят в алунитах, бокситах, каолинах, нефелинах, золе некоторых каменных углей. Все бокситы и другие виды алюминиевого сырья надо исследовать на галлий. Практический интерес могут представить и многие полиметаллические (цинковые) месторожде-

ний, в которых галлий связан с сульфидами, и некоторые осадочные месторождения железа (используемые для попутного получения германия). Спектральный анализ постоянно обнаруживает галлий в почвах, где его вероятное содержание порядка  $10^{-3}\%$  [10]. При технологической переработке алюминиевого сырья галлий накапливается в щелоках, при производстве цветных металлов — в кеках, при газификации углей — в сажистых уносах и летучих частях золы [17, 59]. Вследствие очень низкого содержания галлия в природных образованиях источником сырья для его получения служат побочные продукты при переработке руд, в которых он находится в виде примесей, а именно — продукты алюминиевого и цинкового производства и сжигания углей.

При определении галлия в пробах минерального сырья применимы общие методы, служащие для вскрытия вмещающих его минералов и пород [16]. Силикаты разлагают посредством HF с добавлением  $H_2SO_4$ , сульфиды — HCl с последующим введением  $HNO_3$  или их смесью с добавлением  $H_3PO_4$ , смесью  $HNO_3$  с HBr или  $Br_2$ , после чего нерастворимый остаток доплавляют с  $K_2S_2O_7$ . Бокситы можно непосредственно сплавлять с  $K_2S_2O_7$ , с KOH или смесью  $Na_2CO_3 + Na_2B_4O_7$ .

Следует также иметь в виду, что после сплавления с  $Na_2O_2$ , переводящего некоторые элементы в анионы, галлий значительно адсорбируется гидроксидами двух- и трехвалентных металлов и даже стенками железных тиглей. В случае перегрева при кислотном разложении проб на песчаных банях необходимо учитывать летучесть  $GaCl_3$ . Сфалериты и другие сульфидные минералы быстро и без потерь разлагаются смесью  $HNO_3$  с  $H_3PO_4$ . Угли разлагают так же, как и пробы.

## 5.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛЛИЯ

Галлий — химический элемент главной подгруппы третьей группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 31, атомная масса 69,72.

Природный галлий состоит из двух изотопов с массовыми числами 69 (60,2%) и 71 (39,8%); при облучении достаточно мощным потоком тепловых нейтронов образуются два радиоактивных изотопа  $^{70}Ga$  ( $T_{1/2} = 21$  мин) и  $^{72}Ga$  ( $T_{1/2} = 14$  ч). В аналитической практике используют  $^{72}Ga$ , измерение проводят по наиболее интенсивной  $\gamma$ -линии 834 кэВ.  $^{72}Ga$  используют в  $\gamma$ -спектрометрическом варианте (непосредственное измерение активности облученного образца) для определения до  $10^{-5}\%$  Ga в сульфидных рудах; при меньшем содержании галлия в горных породах и рудах (до  $10^{-7}\%$ ) применяют более трудоемкий радиохимический вариант (после облучения пробы галлий выделяют экстракцией ацетилацетоном, диэтиловым эфиром или с 8-оксихинолином). Оба варианта применены и для определения галлия в метеоритном веществе.



При определении больших количеств  $—10^{-4}—10^{-5}\%$  Ga в полиметаллических рудах использован метод изотопного разбавления [77]. Несмотря на низкий предел обнаружения нейтронно-активационного определения галлия, из-за сложности аппаратуры (ядерные реакторы) в массовом анализе минерального сырья оно пока не применяется.

В невозбужденном атоме галлия электроны распределяются по орбиталям в следующем порядке:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ . При возбуждении глубинных электронов  $K$ - и  $L$ -уровней (потоком электронов или жестким рентгеновским излучением [33]) в рентгеновском спектре галлия возникают следующие линии (в скобках указана длина их волны в нм):  $K_{\alpha_1}$  (0,1340),  $K_{\alpha_2}$  (0,1344),  $K_{\beta_1}$  (0,1208),  $L_{\alpha_2}$  (1,1290),  $L_{\beta_1}$  (1,1023) [9], служащие основой рентгеноспектрального определения галлия. При количественном анализе по линии  $K_{\alpha_1}$  для сравнения рекомендована линия гафния  $L_{\beta_2}$  (0,1326); возможно использование и линий Fe, In и Zn. Эти определения малочувствительны, после предварительного обогащения можно находить лишь до  $10^{-2}\%$  Ga; по рентгенофлуоресцентному способу в углях и марганцевых рудах доступно определению до  $10^{-3}\%$  Ga [17].

При рентгенорадиометрическом определении с фильтрующими элементами Cu и Zn линии галлия  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$  свободны от помех со стороны других элементов; анализу по линиям  $K_{\beta_{1,3}}$  мешает Zn, по  $L_{\alpha_1}$  — Ir и Pt, по  $L_{\alpha_2}$  те же элементы и Au, по линии  $L_{\beta_{1,3}}$  — Hf и Ta. Источниками возбуждения могут служить радиоактивные изотопы:  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{147}\text{Pm}$ ,  $^{170}\text{Tm}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ . Однако предел обнаружения и этого метода (до  $5 \cdot 10^{-3}\%$ ) тоже недостаточен для анализа подавляющего большинства природных проб на галлий [63].

Три внешних электрона  $H$ -уровня оболочки галлия ( $4s^2$ ,  $4p^1$ ) являются валентными. Их потенциалы ионизации ( $\text{Ga}^0—\text{Ga}^+—\text{Ga}^{2+}—\text{Ga}^{3+}$ ) равны: 6; 20,51; 30,7 эВ (для четвертого электрона — 64,2 эВ). В ряду летучести свободных элементов в угольной дуге галлий находится в его средней части, после Al, Cu, In, Sn, перед Ge и элементами группы железа. В ряду оксидов он расположен после Mo, Sn и W, между In и Ge и до Cu, Fe, Mg и Mn [44]. При испарении в дуге оксидных и силикатных руд галлий обычно поступает в пламя после элементов, расположенных в начале ряда летучести оксидов и до Co, Fe и Ni; из расплавов сульфидных руд и минералов — частично тоже до начала испарения Fe (из сфалерита — большей частью совместно с Zn).

При испарении и возбуждении нейтральных или ионизованных атомов галлия в электрической дуге, искре или высокотемпературном пламени газовой горелки возникает линейчатый спектр. Основные аналитические линии Ga в спектре появляются в следующем порядке: 249,364; 417,206; 287,424; 294,418; 250,017; 265,986 нм. Определению Ga по линии 294,364 нм мешают Ni при его содер-

жании в пробе больше 0,1%, а также Fe, Co, Mn, U, V, Se и Ta при содержании их больше 10% [21, 44].

Абсолютные пределы обнаружения Ga (в мкг) зависят от источника возбуждения спектра: в дуге постоянного тока 0,1, в медной искре — 0,06 и в графитовой искре — 0,003 [52]. В рудах Ga обычно определяют в угольной дуге по линии 294,364 нм; линией сравнения служит Sn 303,412 нм (для этого в пробу вводят 0,005% SnCl<sub>2</sub>), пределы определяемых содержаний 0,0001—0,01% Ga. Можно использовать и линии Bi — 280,963 или 289,98 нм, а при работе в видимой части спектра — аналитические пары линий: Ga 403,298 — Co 409,24 или Ga 417,206 — Co 409,24 нм. Описано и прямое определение Ga по линии 294,364 нм, интенсивность которой измеряют по отношению к фону [21]. При металлометрической съемке предел обнаружения полуколичественного определения Ga 0,0005—0,001%, что близко к его кларку.

Для снижения предела обнаружения и устранения влияния компонентов пробы предложены химико-спектральные методы, включающие предварительное разложение и обогащение пробы путем осаждения или экстракции и последующего спектрального анализа концентрата. При определении в цинковых рудах описано предварительное соосаждение Ga с Fe(OH)<sub>3</sub> или Al(OH)<sub>3</sub>, при анализе магматических пород кремний удаляют в виде SiF<sub>4</sub>, а из раствора осаждают примеси, в том числе и Ga, сульфидом натрия и аммиаком при pH=9. При определении в окисленных и сульфидных рудах и в бокситах галлий из солянокислого раствора выделяется экстракцией диэтиловым эфиром в виде хлорида или роданида; при определении в гранитах и гнейсах — предпочтительнее экстракция циклогексаном из 3M соляной кислоты [17].

В фотометрии пламени интенсивность излучения Ga измеряют при длинах волн 403,298 и 417,206 нм [52, 65, 71, 76]. В зависимости от используемой аппаратуры и применяемых пламен пределы обнаружения этими методами могут существенно изменяться; в литературе даны следующие величины нижних границ определяемых содержаний (мкг Ga/мл): по линии 417,206 нм — 0,002 (условия не указаны); 0,02 (пламя Ag-H<sub>2</sub>-воздух), 0,04 (H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 0,07 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>); по той же линии или по 403,298 нм — 0,1 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O). В присутствии Mn определение Ga целесообразно проводить по линии 417,206 нм, на которую линия магния не налагается. Железо также вносит помехи вследствие наложения его излучения (500 мкг/мл Fe эквивалентно 15 мкг/мл Ga), подобное влияние несколько слабее оказывают также Al, Cu и In. Для устранения мешающего влияния указанных элементов рекомендуют отделять галлий экстракцией его в виде хлорида или 8-оксихинолина [41]. Для определения низких содержаний Ga в рудах целесообразно предварительно концентрировать его экстракцией бутилацетатом из 6M HCl и непосредственно вводить в пламя полученный органический экстракт [12].

*Галлий* — синевато-белый мягкий металл, по своим свойствам металлический галлий сходен с Al. Устойчивость зависит от его



чистоты. При комнатной температуре в сухом воздухе Ga не окисляется, взаимодействие с кислородом начинается лишь при 260° С; он хорошо растворяется в HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в щелочах и растворе NH<sub>4</sub>OH; в HNO<sub>3</sub> металлический Ga пассивируется. Лучший растворитель для галлия — смесь HNO<sub>3</sub> с HCl (1 : 3).

В соответствии с числом электронов на внешней оболочке атома и величиной потенциала для соединения Ga наиболее характерна степень окисления три, внешняя электронная оболочка 3d<sup>10</sup>. Ионы Ga (I) хотя и существуют, но образуются лишь в сильновосстановительных условиях (потенциал системы Ga<sup>3+</sup>/Ga<sup>+</sup> — 1,24 В) и значения в практике анализа не имеют.

Оксид Ga (III) — Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — белый, тугоплавкий (T<sub>пл.</sub> = 1900° С) кристаллический порошок, устойчивый при высоких температурах; он может служить весовой формой при определении больших содержаний Ga.

Гидроксид Ga(OH)<sub>3</sub> образуется при нейтрализации разбавленных водных растворов солей Ga<sup>3+</sup> растворами NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>OH и выделяется в виде белого аморфного осадка. В отличие от гидроксида Al гидроксид Ga растворяется в большом количестве концентрированного аммиака, что необходимо учитывать при выделении осадка полуторных оксидов (это свойство можно использовать для разделения Ga и Al). В зависимости от кислотности среды Ga находится в растворе в виде различных гидросокомплексов [39].

Трихлорид GaCl<sub>3</sub> образует длинные белые кристаллы, расплывающиеся на влажном воздухе с гидролитическим отщеплением хлористого водорода. В растворах GaCl<sub>3</sub> устойчив до pH=3,4, при понижении кислотности он подвергается гидролизу с выделением гидроксида Ga(OH)<sub>3</sub>; GaCl<sub>3</sub> легко извлекается в виде [GaCl<sub>4</sub>] из 5—6 М HCl простыми и сложными эфирами.

Влияние кислотности среды на извлечение Ga и некоторых других элементов диэтиловым эфиром дано на рис. 6. Это свойство используют для выделения Ga; аналогично ведут себя [GaBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup> и [GaI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Анион [GaCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> способен к реакции присоединения различных органических веществ, содержащих азот, кислород, серу, в частности родаминовых красителей; это свойство используют для его фотометрического определения [3, 17, 32].

Ферроцианид Ga[Fe(CN)<sub>6</sub>] образуется в виде осадка при взаимодействии растворов Ga и K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] в 0,005—0,0025 М HCl.

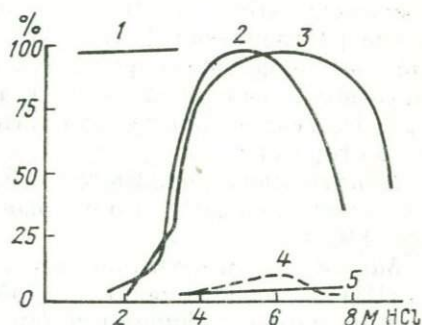


РИС. 6. Влияние концентрации HCl на экстракцию диэтиловым эфиром.

1 — Tl (III); 2 — Ga (III); 3 — Fe (III); 4 — Tl (I); 5 — In (III)

Эту реакцию используют в амперометрическом титровании [48] и для открытия Ga в полевых условиях.

Соединения с Ga образуют следующие органические реагенты.

*Двузамещенный этилендиаминтетраацетат* натрия взаимодействует с ионами Ga в соотношении 1 : 1 в кислой —  $\text{pH}=1,8-2,5$  — среде;  $\text{pK}=20,3$ . В стехиометрическом соотношении реакция идет лишь при нагревании [6].

*8-оксихинолин* в слабокислых, нейтральных и слабоаммиачных растворах количественно осаждает Ga (III) в виде желто-зеленого комплекса ( $\text{ПР} = 8,7 \cdot 10^{-33}$ ). Осадок извлекают инертные органические растворители ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ), экстракты окрашены в желтый цвет и флуоресцируют желто-зеленым светом; оптимальная кислотность водной фазы при экстракции хлороформом —  $\text{pH} = 3,5$ . Реагент используют в полевых условиях для извлечения галлия из горных пород.

*Диантипирилпропилметан* в 5,5—6,0 М HCl образует с Ga осадок, который в ходе его весового определения высушивают при 100—110° С.

*Морин* в слабокислой среде ( $\text{pH}=3-5$ ) взаимодействует с Ga (III) в соотношении 1 : 1 с образованием желтого соединения, экстрагируемого эфирами и бутанолом. Экстракт флуоресцирует зеленым светом.

*Купферон* количественно осаждает Ga (III) из сернокислых растворов в виде соединения, переходящего после прокаливании при 750° С в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

*Галлион* в бифталатном буферном растворе с  $\text{pH}=2,4-3,4$  взаимодействует с Ga с образованием ярко-голубого комплексного соединения в соотношении 1 : 1. Такая же окраска появляется и при растирании с реагентом возогнанного оксихинолината галлия.

*Люмогаллион ИРЕА* в слабокислой среде ( $\text{pH}=3,6$ ) образует с Ga (III) комплекс, обладающий как в водном растворе, так и в изопентаноловом экстракте малиново-красной флуоресценцией.

*1-2-пиридилазо-2-нафтол* (ПАН) в водно-ацетатной среде взаимодействует с Ga (III) с образованием красного внутрикомплексного соединения, растворимого в хлороформе и изопентаноле; соотношение компонентов в водном растворе 1 : 3, а в органическом 1 : 5. Реагент используют в качестве индикатора при комплексометрическом титровании Ga (III).

*Родаминовые красители* образуют с  $[\text{GaCl}_4]^-$  в соотношении 1 : 1 яркоокрашенные и флуоресцирующие ассоциаты, извлекаемые ароматическими углеводородами из сильнокислой среды. Наиболее широко в аналитической практике используют родамин С. Экстракцию проводят из 6 М HCl (рис. 7). Интенсивная фиолетово-красная окраска экстракта и его оранжевая флуоресценция позволяют определять малые количества Ga в различных видах минерального сырья. Аналогичные реакции дают другие представители этого класса красителей — родамин 6 Ж и бутилродамин С.

Недостаточная избирательность методов определения Ga часто требует его предварительного отделения от большинства сопутст-



вующих элементов, для чего предложены методы, основанные на осаждении, экстракции или ионном обмене. При этом в одних случаях Ga переходит в осадок, в экстракт или задерживается на хроматографической колонке, а мешающие элементы остаются в растворе; в других, наоборот, Ga остается в исходном растворе.

Осаждение для отделения Ga в практической работе применяется редко (лишь при определении его макроколичеств). От Fe и Al он может быть отделен осаждением их гидроксидов в горячем аммиачном растворе— $\text{Ga}(\text{OH})_3$  остается в растворе. Недостаток метода заключается в способности Ga адсорбироваться на выпадающем осадке. При нейтрализации аммиаком в присутствии хлорида аммония до  $\text{pH}=3,4$  Ga, как и Al, переходит в осадок и таким образом может быть отделен от Mn, Ni, щелочноземельных элементов, но при избытке аммиака Ga остается в растворе.

Из 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Ga можно полностью осадить купферомом и отделить его таким путем от Al, Co, In, Mn, Ni, V, Zn и PЗЭ. В присутствии первых четырех элементов и Cd, Cu, Mo, щелочноземельных и щелочных металлов Ga можно выделить в виде гидроксида слабым органическим основанием — пиридином. Осаждение в виде основного сульфата в присутствии Ga, Mn и Zn возможно при нагревании растворов, содержащих  $\text{SO}_4^{2-}$  и мочевины. Предложены также другие методы отделения галлия осаждением: от Al, Fe, In и Ti — фосфатом кальция при  $\text{pH}=2,5-7,0$ ; от Cd, Co, Cu, Mo, Ni, W и Zn — фторидом натрия в виде осадка двойных фторидов; от основной массы Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, V, U и щелочноземельных элементов — 5%-ным раствором 8-оксихинолина из 2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; от многих элементов — диантипирилметаном из 5,5 — 6 M HCl.

Экстракцию широко применяют для отделения микроколичеств Ga от сопутствующих элементов из 5—6 M HCl не смешивающимися с водой органическими растворителями (ароматическими углеводородами, простыми и сложными эфирами и др.). В аналитической практике в качестве экстрагента для отделения галлия чаще всего используют бутилацетат и диэтиловый эфир, которые из 6 M HCl отделяют его от Al, Cd, Co, Cu, Zn, Ni и др. Мешающее влияние As (V), Au (III), Fe (III), Mo (VI), Sb (V), Te (IV) и Tl (III) устраняют предварительным восстановлением их раствором  $\text{TiCl}_3$  [45].

Диэтиловый эфир используют для отделения галлия от многих элементов и из 3—7 M роданида аммония и HBr [20, 31]. Эффективным экстрагентом для извлечения галлия из соляной кислоты

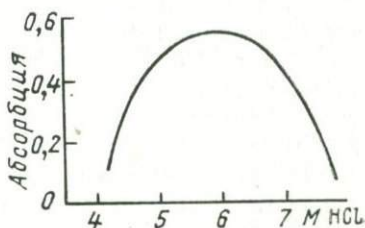


РИС. 7. Влияние концентрации HCl на экстракцию бензолом (толуолом) соединения Ga с роданидом С

служит и изопропиловый эфир. Хороший эффект отделения дает извлечение хлороформом комплекса галлия с 8-оксихинолином при  $pH=2,6$  [51]. Кроме того, описаны способы экстракционного отделения Ga раствором дибутилфосфорной кислоты — в дибутиловом эфире; ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в керосине; теноилтрифторацетоном в бензоле; изоамиллацетатом; раствором пиридиллазонафтаола в хлороформе и четыреххлористом углеводе; бензоатом натрия в бутаноле, изопентаноле или ацетилацетате; раствором 5,7-дибром-8-оксихинолина в хлороформе; три-*n*-октилфосфиноксида в циклогексане; диантипирилметана в хлороформе.

Хроматографическое отделение галлия с использованием ионитов описано в ряде работ. Катионит марки СБС позволяет отделить Ga от Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn; при  $pH=9-10$  в присутствии винной, щавелевой или сульфосалициловой кислот Ga образует трехзарядный анион, который не поглощается катионитом, тогда как мешающие элементы задерживаются на колонке [17, 32]. С помощью анионита АН-2Ф можно разделить Ga и Al при их соотношении 1 : 1000. На смоле КУ-2 малые количества Ga отделяют от больших количеств Zn. Анионит АВ-17 (Дауэкс-1) в HCl-среде обеспечивает количественное отделение Ga от Al, In, Tl и Zn (в 7 M HCl). Предложен метод отделения Ga от Cd и Pb на сульфокатионите в слабокислой среде. От Fe (II) Ga можно отделить с помощью анионита в роданидной форме, элюируя его комплекс из колонки 0,1 M HCl.

Из всех перечисленных методов отделения Ga от сопутствующих элементов наиболее распространена при анализе минерального сырья экстракция его галогенидных соединений бутилацетатом.

Гравиметрические методы в аналитической практике геологических лабораторий, которые имеют дело с минеральным сырьем, содержащим микрограммовые количества Ga, можно применять лишь при установлении титра стандартных растворов. Для этой цели используют органические реагенты, которых предложено более полутора десятков [6]; чаще других описывают применение 8-оксихинолина, купферона, диэтилдитиокарбамата и производных пиразолона (диантипирилметана, диантипирилпропилметана). Указанные реактивы образуют с Ga осадки, которые могут быть высушены и взвешены непосредственно или после их сжигания и прокаливании до  $Ga_2O_3$ . Предпочтения заслуживает диантипирилпропилметан; его соединение с Ga удовлетворяет требованиям, предъявляемым к весовой форме. Фактор пересчета на Ga равен 0,1084. Метод позволяет определять Ga в присутствии Al, Bi, Cd, Co, Cu, In, Mg, Ni, Mn и Zn. Мешают определению Fe (III) и Tl (III), которые следует восстановить до низшей степени окисления. При определении используют 1%-ный раствор диантипирилпропилметана в  $CH_3COOH$  (1 : 10). Диантипирилпропилметан включен в рациональный ассортимент органических реактивов для гравиметрического определения Ga.

Титриметрические методы определения Ga, как и гравиметрические, могут применяться для установления титра стандартных ра-



створов. Из неорганических реагентов наиболее изучено титрование раствором  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Конечную точку титрования при использовании этого реагента устанавливают с применением редокс-индикаторов (3,3-диметилнафтидисульфокислоты и 3,3-диметилнафтидина) или амперометрическим методом по току восстановления  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

Большое практическое применение нашло комплексометрическое титрование, основанное на реакции с этилендиаминтетраацетатом натрия [42, 60]. При  $pH=1,8-2,5$  Ga реагирует с ЭДТА в стехиометрическом соотношении лишь при нагревании, а при  $pH=2,5-4,0$  и на холоду. Для установления точки эквивалентности обычно применяют ПАН, образующий с галлием в кислой среде соединение малинового цвета с резким переходом окраски. Прямое титрование раствором ЭДТА проводят при температуре  $70-80^\circ C$ ; в точке эквивалентности окраска индикатора из малиново-красной переходит в желтую. Определению не мешают элементы в степени окисления два и три. Погрешность определения не превышает 0,9%.

Для фотометрического определения галлия предложено много органических, преимущественно кислородсодержащих реагентов, которые можно разделить на три основные группы [31]: конденсированные полициклические соединения (I—III) — производные антрахинона (I), флавона (II), хинолина (III); азосоединения (IV) — люмогаллион ИРЕА и азометины (V) — салицилал-2-аминофенол и др.; трифенилметановые красители (VI) — бриллиантовый зеленый, кристаллический фиолетовый и др., и ксантеновые (VII) — родамины.

Реагенты первой группы образуют с галлием в слабокислой среде внутрикомплексные соединения путем замещения водорода гидроксильной группы металлом, координационно связанным с кислородом (I и II) или азотом (III). Реагенты второй группы (IV и V), имеющие гидроксилы в о- и о'-положениях к азогруппе, взаимодействуют также в слабокислой среде с Ga и некоторыми другими элементами с образованием замкнутых структур; Ga замещает водород гидроксила и дает координационную связь с азотом. Соединения с реактивами, имеющими в своем составе не более одной сульфогруппы, экстрагируют кислородсодержащими растворителями. Катионы основных красителей третьей группы (VI и VII) образуют с тетрагалогенидными ацидокомплексами Ga ионные ассоциаты, извлекаемые инертными ароматическими экстрагентами. Продукты взаимодействия Ga с реагентами всех трех групп обладают интенсивной окраской, а некоторые — способностью к флуоресценции, позволяющими использовать их для абсорбциометрических или флуориметрических определений.

Для абсорбциометрических определений предложено более 60 реагентов, в том числе 8-оксихинолин, различные замещенные родамины, галлиоц ИРЕА; этот последний и включен в рациональный ассортимент реактивов на галлий [6]. Для флуориметрических определений также описано большое число реагентов [31,

61], в том числе морин, 8-оксихинолин, салицилал-2-аминофенол, сульфонафтолазорезорцин, люмогаллион ИРЕА, родамины. Низкий предел обнаружения достигается с применением морина и люмогаллиона, но они реагируют и со многими другими элементами, которые необходимо тщательно отделять. Поэтому для целей геологической службы они значительно уступают родаминам, представляющим собой основные реагенты для определения галлия в минеральном сырье. Подробнее родамин С, имеющий наибольшее распространение, описан ниже.

Галлий восстанавливается в  $10^{-3}$  М растворах HCl и HNO<sub>3</sub> при потенциале полуволны  $E_{1/2} = -1,36$  В; в более кислых растворах на полярографическую волну Ga накладывается волна ионов водорода. В растворах 0,2 М NH<sub>4</sub>OH Ga восстанавливается при  $-1,5$  В. Определению сильно мешает Fe (III); при соотношении Ga : Fe, равном 1 : 20, адсорбция Ga гидроксидом железа достигает практически 100%; Al и Ti<sup>+</sup> при соотношении Ga : Al(Ti), равном 1 : 1, значительно понижают высоту волны Ga; небольшие количества Al (до 8 мг в 100 мл) растворяются в насыщенном аммиаке и не мешают определению; нитраты полностью уничтожают волну Ga. Аммиачный фон в присутствии NH<sub>4</sub>Cl применен для определения Ga в глиноземных материалах, бокситах, отходах полиметаллических руд и других объектах.

Потенциал полуволны Ga на фоне салициловой кислоты при pH=2,8—3,4 равен  $-0,85$  В, при этом ионы Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> не оказывают влияния на волну салицилата Ga. Этот фон может быть использован для определения малых количеств Ga в различных материалах при условии отделения мешающих элементов. В присутствии Ge определение Ga можно проводить на фоне 1 М раствора LiCl при pH=3—3,5, на котором Ga образует четкие, хорошо выраженные волны ( $E_{1/2} = -0,78$  В); в этих условиях в 10 мл можно определять 0,2—1,5 мг Ga в присутствии примерно 1 мг Ge.

В 0,02—1 М растворах пирокатехина и 0,1—1 М растворах KCl при pH=4—5 Ga восстанавливается на ртутном капаящем электроде с образованием хорошо выраженной волны с  $E_{1/2}$  около 1,06 В. Галлий можно полярографировать без отделения Al, Fe и Co, но Ni и Zn, восстанавливающиеся при потенциалах, близких к Ga, необходимо предварительно отделять; Cd, Cu, In, Pb и Tl определению не мешают. В практике массового анализа минерального сырья полярографические методы не используют [17, 25, 54].

Для амперометрического определения Ga [48] можно применять реакции осаждения и комплексообразования. Разработано определение Ga по току окисления ферроцианида на платиновом электроде; конечная точка отвечает отношению галлия к ферроцианиду, равному 4 : 3. Осадок имеет состав Ga<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>. Этим методом можно определять до 10 мкг Ga в 20 мл титруемого раствора. Постоянный спутник Ga—Al не мешает титрованию, хотя при относительно больших его количествах величина тока окисле-



ния ферроцианида заметно понижается, вследствие чего определение конечной точки становится менее отчетливым.

На фоне 0,001—0,1 М  $H_2SO_4$  пользуясь вибрирующим платиновым электродом, Ga можно титровать раствором купферона. Мешающее влияние Fe устраняют добавлением аскорбиновой кислоты; Al при соотношении Al : Ga = 50 : 1 определению не мешает. Описано комплексометрическое титрование Ga на разных фонах и с различными электродами раствором ЭДТА и осадительное — с тиоксидом в буферном растворе (рН=4—7) с платиновым электродом; минимально определяемое количество Ga с этим реактивом — 2,5 мкг/мл; определение возможно в присутствии Al, In и Tl. Амперометрическое определение Ga может быть использовано для установления титров его стандартных растворов.

Все основные, применяемые в практической работе, методы определения галлия являются относительными и нуждаются в использовании стандартных растворов. Обычно их готовят из металлического галлия. Его навеску 0,1 г растворяют в 10 мл HCl (1 : 1) с добавлением нескольких капель  $H_2O_2$ , приливают 1 мл 10%-ного раствора NaCl и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 25 мл 6 М HCl, раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают до метки кислотой той же концентрации; 1 мл этого раствора содержит 1 мг Ga. По мере надобности его разбавляют до требуемой концентрации для фотометрических определений — 6 М HCl.

## 5.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛЛИЯ

### 5.3.1. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

#### 5.3.1.1. ЭМИССИОННО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ

Полуколичественное определение. Методика рекомендована для определения галлия от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-1}\%$ , относится к VII категории точности и используется для качественной оценки руд и горных пород на галлий [44].

Спектры регистрируют на спектрографе ДФС-8 с дифракционной решеткой 600 штрихов на 1 мм. Истертую до 200 меш. пробу вносят в канал угольного электрода размером  $2 \times 2$  мм и сжигают в угольной дуге в две экспозиции: сначала в течение 30 с при постоянном токе 8 А, затем дожигают пробу до ее полного испарения при переменном токе 12 А. Дуговой промежутком, равный 3 мм, во время всего процесса горения дуги поддерживают постоянным. Спектры фотографируют на фотопластинки типа П чувствительностью 15 ед. по ГОСТу. Для установления содержания Ga используют линию 294,364 нм.

Количественное определение. Методика рекомендована для определения галлия от  $1 \cdot 10^{-4}$  до 0,1% [44].

Анализируемую пробу вводят в дуговой разряд постоянного тока из кратера угольного электрода в форме «рюмки» размером  $3 \times 4$  мм и испаряют при постоянном токе (9—10 А); для фотографирования спектров используют дифракционный спектрограф ДФС-8 с трехлинзовой системой освещения щели шириной 21 мкм; высота выреза промежуточной диафрагмы 5 мм. Спектры фотографируют на пластинках типа П чувствительностью 15 единиц. Время экспозиции 1,5 мин. Содержание Ga устанавливают по линии 294,363 нм, в качестве внутреннего стандарта используют Sn (линия 281,360 нм).

Для определения галлия навеску 0,1 г истертой до крупности 200 меш. пробы перемешивают в соотношении 1:3 с буферной смесью (1 часть  $PbO_2$  + 2 части смеси 20% NaCl и 80% угольного порошка) и хорошо истирают. Подготовленную таким способом пробу вводят в угольные электроды, утрамбовывают, смачивают 2—3 каплями смеси воды с этанолом (2:1) и высушивают в сушильном шкафу в течение 20—25 мин. Для устранения выброса пробы из электродов во время горения дуги в ней с помощью иглы делают вертикальное отверстие (по оси электрода) для выхода продуктов горения. Спектры фотографируют в указанных выше условиях. В случае присутствия в пробах больших количеств Fe необходимо учитывать наложение линии Fe 294,357 нм на линию Ga 294,363 нм; для устранения этих помех при фотометрировании интенсивность контрольной линии Fe 294,263 нм вычитают из суммарной линии Ga 294,363 нм и Fe 294,357 нм.

Для построения градуировочного графика используют образцы сравнения, по химическому составу соответствующие анализируемой пробе. Расчет содержаний Ga проводят по градуировочному графику, построенному с учетом непрерывного фона.

### 5.3.1.2. ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ

Методика рекомендована для определения галлия от  $2,5 \cdot 10^{-2}$  до 1,0% в концентратах и продуктах переработки руд [41].

Навеску анализируемого материала переводят в раствор обработкой кислотами либо сплавлением с  $K_2S_2O_7$  и последующей обработкой HCl или  $HNO_3$ . Полученный раствор нейтрализуют  $NH_4OH$  до перехода окраски метилового оранжевого из розовой в желтую. Затем раствор снова подкисляют HCl до розовой окраски, добавляют 3—4 г уротропина и кипятят 30 мин. После охлаждения отфильтровывают гидроксиды, а фильтрат упаривают и переносят в мерную колбу вместимостью 25—50 мл, отбирают аликвотные части 0,5—5 мл (в зависимости от содержания Ga), добавляют 0,25 мл 5M  $HNO_3$ , 0,5 мл бутанола и разбавляют водой до 10 мл. Растворы фильтруют через сухой фильтр и фотометрируют при ширине щели 0,05—0,1 мм, записывают спектр на регистрирующем спектрофотометре в области 415—419 нм. Определение содержания галлия рекомендуется вести по методу добавок.



Методика рекомендована для определения галлия от  $3 \cdot 10^{-4}$  до 0,1 % в рудах и горных породах [41].

Навеску 1 г помещают в платиновую чашку, прибавляют 5 мл 40 %-ной HF, 4 мл 56 %-ной HClO<sub>4</sub> и 2 мл концентрированной HNO<sub>3</sub>. Разложение ведут при умеренном нагревании в течение 1—1,5 ч. Раствор с осадком упаривают почти досуха, прибавляют 5 мл HClO<sub>4</sub> той же концентрации и, не допуская перекаливания остатка, вновь упаривают досуха. Затем снова добавляют 3 мл HClO<sub>4</sub>, нагревают до растворения солей, осторожно смывают стенки чашки небольшим количеством воды, фильтруют через фильтр «синяя лента» и промывают его 3—4 раза горячей водой; фильтр с осадком отбрасывают. Выдерживают фильтрат на водяной бане до удаления воды и осторожно упаривают досуха, не допуская перекаливания осадка. Полученный сухой остаток растворяют в 10 мл 6M HCl, прибавляют по каплям 10 %-ного раствора TiCl<sub>3</sub> до обесцвечивания последнего и избыток 3—4 капли. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 50—100 мл, приливают 5 мл бутилацетата, насыщенного 6M HCl, и экстрагируют 1 мин. После расслоения фаз нижний водный слой переносят в другую делительную воронку, приливают 5 мл бутилацетата и экстрагируют повторно. После расслоения водную фазу отбрасывают, а экстракты объединяют и трижды промывают порциями по 5 мл 6M HCl, насыщенным бутилацетатом. Промытый органический экстракт переносят в колбочки или пробирки с притертыми пробками и определяют содержание Ga на приборах, описанных при определении Tl (см. раздел 7.3.1.2); экстракт вводят в пламя ацетилен-пропан-бутан специальным распылителем, спектр записывают в интервале длин волн 415—419 нм. Предел обнаружения этим методом —  $3 \cdot 10^{-4}$  % Ga.

Для построения градуировочного графика в стаканы вместимостью 50 мл отбирают стандартные растворы, содержащие 3; 5; 10; 30; 50; 100; 200; 1000 мкг Ga, приливают 1 мл 56 %-ной HClO<sub>4</sub> и выпаривают досуха. Сухие остатки растворяют в 10 мл 6M HCl, добавляют 5 капель TiCl<sub>3</sub>, переносят в делительную воронку и дальше поступают так, как описано для проб. Построение градуировочного графика и расчеты выполняют так же, как и при определении Tl (см. раздел 7.3.1.2).

### 5.3.2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

#### 5.3.2.1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ

Методика рекомендована для определения галлия в стандартных растворах и относится к I категории точности [6].

К раствору 5—20 мг Ga добавляют 1 %-ный раствор диантипирилметана в CH<sub>3</sub>COOH (1 : 10) из расчета 1 мл на 1 мг Ga; затем при перемешивании добавляют равный объем HCl ( $d=1,19$ ). Обра-

зовавшийся хлопьевидный осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 3 и промывают сначала 6М НСl, содержащей 0,05% осадителя, а затем только 6М НСl; осадок высушивают при 100—110°С и взвешивают. Фактор пересчета массы осадка на Ga — 0,1034. При определении 3—17 мг Ga ошибка менее 2 отн. %.

#### 5.3.2.2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ

Комплексонометрическое определение галлия. Методика рекомендована для определения галлия в стандартных растворах и относится к I категории точности [6].

При определении галлия кислый раствор, содержащий 2—10 мг Ga, нейтрализуют аммиаком по универсальному индикатору до рН=2, добавляют 20—25 мл бифталатного буферного раствора с рН=2—2,6 и несколько капель 0,1%-ного раствора ПАН в этаноле. Раствор нагревают до 70—80°С и титруют 0,01М раствором ЭДТА до перехода окраски из малиново-красной в желтую. 1 мл 0,01М раствора ЭДТА соответствует 0,697 мг Ga.

#### 5.3.2.3. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ

Абсорбциометрическое определение галлия с галлионом. Методика рекомендована для определения галлия в рудах и горных породах в интервале содержаний  $2 \cdot 10^{-4}$ — $1 \times 10^{-2}\%$  [6].

При рН=2,4—3,2 (бифталатный или ацетатный буфер) галлион образует с Ga при нагревании внутрикомплексное соединение в соотношении 1:1 (рК=5) [17] голубого цвета; в зависимости от количества Ga окраска раствора изменяется от красно-фиолетовой (сам реагент) до голубой ( $\lambda_{\text{max}}$  610—615 нм) (рис. 8). Окраска водных растворов реактива и комплекса достаточно устойчива. Предел обнаружения 0,2 мкг Ga в 5 мл раствора ( $E=2,49 \cdot 10^4$ ). Определению 0,5 мкг Ga мешают по 100 мкг Co и Pb, по 50 мкг Cd и In, 20 мкг Al; мешающее влияние Cu устраняют добавлением  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а Fe — восстановлением его гидроксиламином.

В описанных условиях галлион реагирует со многими элементами, поэтому Ga определяют лишь после тщательного предварительного отделения от большинства элементов; при анализе минерального сырья для этого предложена экстракция изопропиловым эфиром или амилацетатом из 6М НСl.

Для определения галлия навеску пробы разлагают и отделяют галлий от мешающих элементов экстракцией, как и при флуориметрическом определении с родамином С; Ga реэкстрагируют разбавленным раствором аммиака, нейтрализуют 6М НСl до розовой окраски по лакмусовой бумаге и разбавляют бифталатным буферным раствором с рН=3,2. Для фотометрирования отбирают аликвотные части раствора, содержащие 0,2—12 мкг Ga, добавляют 4,5 мл буферного раствора с рН=3,2 и приливают 0,5 мл 0,1%-ного водного раствора галлиона; перемешивают, нагревают 1,5—2 мин



в сосуде с кипящей водой и после охлаждения фотометрируют при 610 нм.

Флуориметрическое и абсорбциометрическое определение галлия с родамином С. Методика рекомендована для определения галлия в силикатных породах, бокситах, сульфидных рудах и углях в интервалах содержаний  $1 \cdot 10^{-4}$  —  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-3}$  —  $2 \cdot 10^{-1}\%$  \*.

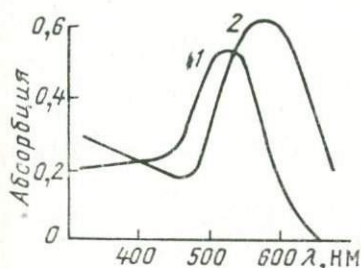


РИС. 8. Спектры светопоглощения водных растворов галлия (1) и его комплекса с Ga (2)

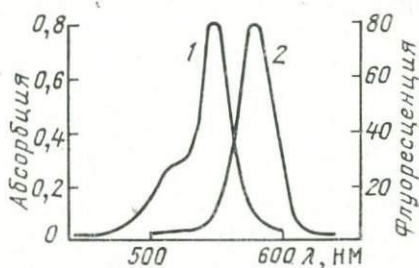


РИС. 9. Спектры светопоглощения (1) и флуоресценции (2) экстракта в бензоле (толуоле) соединения Ga с родамином С

Наибольшее применение в практике лабораторий геологической службы нашло флуориметрическое определение Ga с родамином С [3, 17, 31, 32, 45, 59, 61]. В солянокислой среде анион хлоргаллата образует с катионом родамина С окрашенное в красный цвет соединение с соотношением 1:1, флуоресцирующее оранжево-красным светом (рис. 9). Наибольшие, устойчивые в течение 3—4 ч, абсорбция и яркость флуоресценции достигаются при экстракции из 6M HCl. В этих условиях и при концентрации красителя 0,00076 M коэффициент распределения при 25° C составляет 0,57. Добавление к солянокислому раствору перед экстракцией 30% ацетона увеличивает процент экстракции комплекса.

Максимум флуоресценции экстракта находится при 580—590 нм. Продукт реакции экстрагируют смесями толуола с ацетоном (9:1), с диэтиловым эфиром (3:1) или (9:1), с бутилацетатом (4:1) или хлорбензола с четыреххлористым углеродом (4:1). Процент экстракции комплекса зависит от концентрации родамина С и от соотношения водной и органической фаз.

Кроме Ga в указанных условиях флуоресцирующие соединения образуют ионы Au (III), Sb (V), Tl (III); более слабое свечение дает Te (IV) и некоторые другие элементы; Fe (III) окрашивает экстракт в ярко-красный цвет и мешает как флуориметрическому, так и абсорбциометрическому определению Ga; As (V) вызывает увеличение абсорбции раствора (10 мкг As окрашены, как 1—2 мкг Ga). Мешающее влияние As (V), Au (III), Fe (III), Mo (VI), Sb (V), Te (IV) и Tl (III) устраняют предварительным восстанов-

\* Инструкция НСАМ № 86-X [50].

лением их раствором  $TiCl_3$ ; на холоду восстановление  $Tl$  (III) протекает медленно, поэтому в его присутствии раствор нагревают до начала кипения. При содержании в фотометрируемом объеме раствора 0,5 мкг  $Cu$  возникает посторонняя фиолетово-розовая окраска;  $Cu$  можно удалить цементацией на металлическом  $Cd$ . При этом из раствора частично выделяются  $As$ ,  $Pb$ ,  $Sb$  и некоторые другие металлы. Процент экстракции  $Ga$  в органическую фазу уменьшается при содержании в аликвотной части более 10 мг  $Al$  или  $Zn$ .

Обычно  $Ga$  определяют в аликвотной части соответствующей навески не более 20 мг; поэтому при анализе обычных видов минерального сырья, в частности бокситов, и при использовании достаточного количества свежеприготовленного  $TiCl_3$   $Ga$  можно предварительно не выделять. Если же необходимо провести отделение от мешающих элементов, его экстрагируют бутилацетатом из 6M  $HCl$ . При этом он отделяется и от меди.

В зависимости от состава исследуемого материала применяют различные способы разложения. Сульфидные руды вскрывают смесью  $HCl$  и  $HNO_3$ . Если пробы содержат силикатную часть, то нерастворимый остаток отфильтровывают, дополнительно разлагают  $HF$  и  $H_2SO_4$  и сплавляют с пиросульфатом калия. При определении  $Ga$  в углях их озоляют при 500—550° С и затем поступают так, как при анализе силикатов.

*Силикатные породы и бокситы.* Навеску 0,1—0,25 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 5 мл  $HF$ , 1—2 мл  $H_2SO_4$  (1 : 1), тщательно перемешивают и упаривают до удаления  $HF$ , а затем при более сильном нагревании и до удаления избытка  $H_2SO_4$ . К сухому остатку прибавляют 2 г  $K_2S_2O_7$  и сплавляют до получения прозрачного плава. Плав растворяют при слабом нагревании в 5 мл  $HCl$  (1 : 1) и в зависимости от предполагаемого содержания  $Ga$  разбавляют той же кислотой до объема 10; 25 или 50 мл.

*Сульфидные руды.* Навеску материала помещают в стакан вместимостью 100 мл, смачивают водой, приливают 10—15 мл  $HCl$  (1 : 1), медленно нагревают до кипения и осторожно кипятят в течение 10 мин. К остывшему раствору приливают 3—5 мл  $HNO_3$  ( $d=1,40$ ) и закрывают стакан часовым стеклом. По окончании бурной реакции раствор нагревают на плитке до кипения, кипятят до прекращения выделения пузырьков газа и упаривают досуха. Эту операцию повторяют еще 2 раза. Сухой остаток растворяют при слабом нагревании в 5 мл  $HCl$  (1 : 1) и в зависимости от предполагаемого содержания  $Ga$  доводят до объема 10; 25 или 50 мл той же кислотой.

*Смешанные материалы.* Если исследуемый материал кроме сульфидов содержит и силикатную часть, то после разложения навески  $HCl$  и  $HNO_3$  нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой. Остаток вместе с фильтром озоляют в платиновой чашке и разлагают как при анализе силикатов; фильтрат упаривают на водяной бане досуха, 2 раза обрабатывают  $HCl$  и снова упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в  $HCl$  (1 : 1) и



присоединяют к раствору, полученному при разложении пробы. Объединенный раствор переносят в мерную колбу на 25 или 50 мл и доливают до метки HCl (1:1).

*Угли.* Навеску 1—5 г (в зависимости от предполагаемого содержания Ga) озоляют в муфеле при 500—550° С при достаточном доступе воздуха и выдерживают до полного выгорания углерода. Зола переносят в платиновую чашку, смачивают водой, обрабатывают, как при анализе силикатных пород, и доводят объем раствором до 10; 25 или 50 мл.

Из раствора, полученного одним из описанных способов, отбирают в сухую пробирку с притертой пробкой аликвотную часть 1—5\* мл; если она меньше 5 мл, то доливают до 5 мл HCl (1:1). Прибавляют 1 мл раствора трихлорида титана, нагревают до начала кипения и дают остыть до комнатной температуры. Прибавляют 0,5 мл 0,5%-ного водного раствора роданина С, перемешивают, приливают 6,5 мл смеси бензола с бутилацетатом (4:1) или толуола с ацетоном (9:1), взбалтывают в течение 1 мин и оставляют для разделения фаз на 45 мин. Затем с помощью пипетки с грушей осторожно переносят органический слой в сухую пробирку с притертой пробкой и измеряют флуоресценцию экстракта на флуориметре ФО-1 (первичный светофильтр — из трех стекол СЗС-22 толщиной 3 мм, вторичный — стекла ЖС-4, ОС-14 и ОС-13 толщиной 3 мм) или на приборе ФАС-1 (первичный светофильтр —  $\lambda = 546$  нм, вторичный —  $\lambda = 610$  нм).

При анализе материала, содержащего в анализируемой навеске более 0,5 мг Си, ее отделяют цементацией на металлическом Сd. Для этого сухой остаток, полученный после разложения пробы одним из описанных способов, растворяют в 6 мл HCl (1:3). К холодному раствору прибавляют при перемешивании 1,5—2 г металлического Сd и через некоторое время, для проверки полноты выделения Си, добавляют новую порцию Сd; поверхность металла при этом не должна покрываться темным налетом (в противном случае цементацию Си продолжают). Бесцветный раствор фильтруют, промывают 2 раза HCl (1:3), упаривают на водяной бане досуха, остаток растворяют в HCl (1:1), переносят в мерную колбу вместимостью 25 или 50 мл, доливают той же кислотой до метки, отбирают необходимую аликвотную часть, прибавляют роданин С и продолжают, как указано выше.

В присутствии мешающих элементов проводят предварительное экстракционное отделение галлия. Для этого раствор, полученный одним из описанных способов, переносят в делительную воронку вместимостью 100 мл, прибавляют раствор трихлорида титана до обесцвечивания желтой окраски Fe, затем до появления фиолетовой. Через 2—3 мин приливают равный объем бутилацетата и экстрагируют хлорид галлия в течение 1 мин. После расслоения нижнюю фазу отбрасывают, экстракт промывают 5 мл HCl (1:1) в течение 30 с. Водную фазу сливают, а Ga, находящийся в верхнем органическом слое, дважды реэкстрагируют взбалтыванием в течение 1 мин с 10 мл воды. Водные реэкстракты сливают в стакан вместимостью 50 мл, прибавляют 0,1 г NaCl и упаривают на водяной бане

\* При определении галлия в породах, содержащих более 40% Al, аликвотная часть раствора должна соответствовать навеске не более 20 мг.

досуха. Отбирают аликвотную часть в пробирки, приливают 0,5 мл 0,5%-ного раствора родамина С и далее поступают так же, как при определении галлия с родамином С без отделения мешающих элементов.

Для построения градуировочного графика в пробирки для экстракции отбирают 0; 0,1; 0,4; 1; 2; 4 мл стандартного раствора, содержащего 0,1 мкг/мл Ga и 0,6; 0,8; 1; 1,2 мл раствора, содержащего 1 мкг/мл Ga. Объем в пробирках доводят HCl (1:1) до 5 мл, прибавляют 1 мл  $TiCl_3$  и оставляют на 3—5 мин. Добавляют 0,5 мл 0,5%-ного раствора родамина С, перемешивают, приливают 6,5 мл смеси бензола с бутилацетатом (4:1) или толуола с ацетоном (9:1) и экстрагируют 1 мин. Через 45 мин отделяют органический слой и измеряют флуоресценцию так, как указано выше.

Для построения графика откладывают по оси абсцисс содержание Ga, по оси ординат — интенсивность флуоресценции (или абсорбцию), выраженную в показаниях шкалы гальванометра (за вычетом показания для нулевого раствора). По всему ходу анализа проводят контрольный опыт.

На СФД-2, СФ-26 и других спектрофотометрах галлий определяют в 6 мл экстракта при толщине слоя 10 мм при  $\lambda=560$  нм в интервале 0,2—8 мкг; на ФЭК-56 со светофильтром № 6 и ртутной лампой СВД-120А — от 0,33 до 11,5 мкг, с лампой накаливания — от 0,4 до 14 мкг; на ФЭК-М с зеленым стеклянным светофильтром — от 0,66 до 8 мкг и с жидкостным Ж-57\* — от 0,5 до 8 мкг.

---

\* Ж-57 — 15%-ный раствор  $K_2Cr_2O_7$  в 5%-ной  $H_2SO_4$ ,  $l=5$  мм; 20%-ный раствор  $Cu(NO_3)_2$  в 5%-ной HCl,  $l=20$  мм.



## 6. ИНДИЙ

### 6.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИНДИЯ

Индий — рассеянный элемент, и, как правило, он накапливается в очень малых количествах в сульфидах цветных металлов.

Средние содержания индия (в  $10^{-5}\%$ ) в различных породах имеют следующие значения [10]: ультраосновные (дуниты) 0,13; основные (базальт, габбро) 2,2; кислые (граниты, гранодиориты) 2,6; осадочные (глины, сланцы) 0,5; среднее содержание земной коре 2,5.

Индий обычно связан с кислыми и умеренно кислыми гранитами и диоритами, с касситерит-сульфидными месторождениями, сфалеритом, халькопиритом и некоторыми другими минералами. Он встречается главным образом в цинковых и оловянных рудах, часто в медноколчеданных и полиметаллических, иногда в рудах вольфрама; в почвах индий ни разу не был обнаружен. При переработке полиметаллических руд основная масса индия сопровождается цинк, меньшая часть поступает в оловянные и свинцовые концентраты. В гидрометаллургических процессах большая часть индия остается с железом (в цинковом кеке) [5, 59].

Единственный очень редкий минерал индия —  $\text{In}_2\text{S}_3 \cdot \text{FeS}$ , содержащий до 55% In, практического значения не имеет. Индий рассеян в минералах других элементов (в %): борнит, ковеллин, халькопирит 0,001—0,1; буланжерит 0,01—0,3; галенит до 0,1; станнин 0,01—0,15; сфалерит 0,0001—0,601 (до 1,0); касситерит 0,0001—0,6. Поэтому при определении индия в минеральном сырье используют общие методы, служащие для вскрытия вмещающих минералов и пород. Сульфиды обычно разлагают HCl с последующим введением  $\text{HNO}_3$  или их смесью, а также сплавлением  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с добавлением NaOH или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В случае перегрева при кислотном разложении проб на песчаных банях необходимо учитывать летучесть  $\text{InCl}_3$  и  $\text{InBr}_3$  [16].

Вследствие очень низкого содержания индия в природных образованиях источником для его получения служат полупродукты и отходы от производства черных и цветных металлов — пыли от плавки свинцовых концентратов, оловянных и медеплавильных заводов.

### 6.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИНДИЯ

Индий — химический элемент главной подгруппы третьей группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 49, атомная масса 114,82 [24].

Природный индий состоит из двух стабильных изотопов с массовыми числами: 113 (4,3%) и 115 (95,7%). При облучении их достаточно мощным потоком тепловых нейтронов образуются искусственные радиоактивные изотопы  $^{114}\text{In}$  ( $T_{1/2}=50$  сут) и  $^{116}\text{In}$  ( $T_{1/2}=54$  мин) [15]. Наиболее подходит для аналитического измерения активности в нейтронно-активационном анализе  $^{114}\text{In}$ : реакция его получения из  $^{113}\text{In}$  обладает большим сечением захвата  $5,6 \cdot 10^{-27}$  м<sup>2</sup>. Этот изотоп использован для определения  $10^{-7}$ — $10^{-11}$  г In в воде и солях,  $10^{-6}\%$  In в гранитах и в качестве радиоактивного индикатора при комплексонометрическом титровании 0,2—0,9 мкг In посредством  $10^{-5}$  М раствора ЭДТА. Измерение проводят по наиболее интенсивной  $\gamma$ -линии 192 кэВ. Из-за сложности оборудования нейтронно-активационный метод определения индия в массовом анализе минерального сырья пока не применяется.

В невозбужденном атоме индия электроны распределяются по орбиталям в следующем порядке:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$ . При возбуждении глубинных электронов K- или L-уровней потоком электронов или жестким рентгеновским излучением [33] в рентгеновском спектре индия возникают следующие линии (в скобках указана длина их волны в нм):  $K_{\alpha_1}$  (0,0512),  $K_{\alpha_2}$  (0,0516),  $K_{\beta_1}$  (0,0454),  $K_{\beta_2}$  (0,0455),  $L_{\alpha_1}$  (0,3756),  $L_{\alpha_2}$  (0,3772; 0,3781);  $L_{\beta_1}$  (0,3555),  $L_{\beta_2}$  (0,3338),  $L_{\beta_3}$  (0,3470),  $L_{\beta_4}$  (0,3507) [9]. Они могут быть использованы в рентгеноспектральном анализе. При количественном определении индия обычно используют линии L-серий; при определении по  $L_{\alpha_1}$  эталонном сравнении служит линия Cd— $L_{\beta_1}$  (0,3738 нм), для  $L_{\beta_1}$  — линия Sn— $L_{\alpha_1}$  (0,3538 нм), для  $L_{\beta_2}$  — линия Cd— $L_{\gamma_1}$  (0,3335 нм) [5].

При рентгенорадиометрическом определении [63] с фильтрующими элементами Rh и Pd, линии индия  $K_{\alpha_1}$ ,  $K_{\alpha_2}$ ,  $L_{\alpha_1}$ ,  $L_{\alpha_2}$  и  $L_{\beta_{1,2}}$  свободны от помех со стороны других элементов; только анализу по линии  $K_{\beta_{1,2}}$  мешает Pd. Источником могут служить радиоактивные изотопы:  $^{147}\text{Pm}$ ,  $^{170}\text{Tm}$ . Чувствительность этого метода недостаточна для анализа большинства природных проб.

Во внешнем электронном слое In имеет три электрона. Энергии ионизации  $\text{In}^0 \rightarrow \text{In}^+ \rightarrow \text{In}^{2+} \rightarrow \text{In}^{3+}$  равны 5,79; 18,79; 27,9 эВ (для четвертого электрона 57,9 эВ). По скорости испарения In близок к Cu, Ge, Ga, Sn. В ряду летучести свободных элементов и оксидов он занимает место перед Ga. Летучесть сульфида выше, чем свободного элемента и его оксида; он находится после Mo, Re, Tl, Zn и впереди Ag, Si и элементов группы Fe [44]. Спектральный метод определения высокочувствителен. При возбуждении в дуге можно открыть около  $10^{-3}$  мкг In, в искре  $10^{-2}$  мкг, в пламени от  $10^{-2}$  до  $10^{-1}$  мкг. Для снижения предела обнаружения при испарении руд используют добавление к анализируемым пробам перед помещением их в электроды химических веществ, вступающих при разогревании электродов в реакцию с исследуемым веществом и образующих легколетучие соединения In. При использова-



нии реакций восстановления, карбидизации, нодирования, фторирования можно определять от  $10^{-5}\%$  In [21].

Из расплавов окисных и силикатных руд In улетучивается одновременно с Co, Fe и Ni. В ультрафиолетовой области спектра In можно определять в рудах по линии 303,936 и 325,609 нм [44]. Но в первом случае мешают определению большие количества Fe и Cu (ее линия 303,95 нм). При использовании линии 325,609 нм мешает Mn, однако In обладает большей летучестью и максимумы интенсивности их линий не совпадают по времени. Для разделения In и Mn в процессе испарения пробы в качестве буферного вещества может быть использован  $PbCl_2$ , который взаимодействует с анализируемой пробой и ускоряет испарение In благодаря образованию летучих хлоридов; одновременно из-за снижения температуры расплава задерживается испарение Mn. Кроме того, в буферную смесь вводят 5% NaCl, который способствует снижению температуры дуги.

Самые интенсивные линии In 451,132 и 410,177 нм чаще всего используют для анализа при возбуждении спектра в пламени газовой горелки. В угольной дуге мешает спектр CN, для его подавления в пробы предварительно добавляют не менее 50%  $K_2SO_4$ .

В фотометрии пламени при определении по эмиссионному способу из двух линий In — 410,2 и 451,1 нм — обычно используют последнюю. Предел обнаружения в пламени ацетилен-воздух составляет 0,1—0,5 мкг/мл; при использовании пламени смеси водорода с кислородом или воздухом он может быть доведен до 0,01 мкг/мл [41]. Прямолинейность градуировочного графика сохраняется до 100 мкг/мл. Интенсивность излучения In уменьшается в присутствии 2,5 M HCl,  $HNO_3$  или 1,25 M  $H_2SO_4$ . Соли Al, Ca, Co, Cr, Cu, La, Mn, Pb, Zn не влияют на излучение In вплоть до концентрации металлов 1 мг/мл; соли Fe и U — до концентрации 10 мг/мл.

Для снижения предела обнаружения и устранения влияния посторонних элементов используют экстракцию с непосредственным фотометрированием введенного в пламя органического экстракта. При извлечении бутилацетатом из 5 M раствора HBr и навеске 0,5—1 г предел обнаружения  $10^{-4}\%$  In [12].

*Индий* — серебристо-белый блестящий металл, более мягкий, чем Pb, легко растворяется в HCl, медленно в  $H_2SO_4$  и с трудом в концентрированной  $HNO_3$  [5, 7, 24]. В соответствии со значением потенциалов ионизации внешних электронов  $In(5s^25p^1)$  в водных растворах устойчив только бесцветный ион  $In^{3+}(4d^{10})$ ; соединения низших степеней окисления In малоустойчивы и в присутствии воды легко окисляются до  $In^{3+}$ .

*Гидроксид*  $In(OH)_3$  выделяется из водных растворов в виде студенистого осадка при действии щелочей, карбонатов щелочных металлов и аммиака; при прокаливании он переходит в желтый оксид  $In_2O_3$ . Свежеосажденный гидроксид хорошо растворим в кислотах, заметно — в большом избытке аммиака; по мере старения осадка растворимость уменьшается; в присутствии  $NH_4Cl$

она незначительна. В зависимости от кислотности среды In находится в растворах в виде различных гидроксокомплексов [39].

Органические основания — диметиламин, уротропин, пиридин тоже выделяют гидроксид или основные соли In, соосажающиеся с  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Тартраты, цитраты и малаты препятствуют осаждению  $\text{In}(\text{OH})_3$ ; в присутствии фторидов он осаждается аммиаком не полностью.

*Сульфид*  $\text{In}_2\text{S}_3$  выделяется из слабокислых растворов в виде светло-желтого осадка при действии сероводорода,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; он легко растворим в  $\text{HNO}_3$ .

*Сульфат*  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  — бесцветная, хорошо растворимая в воде соль, при нагревании выше  $600^\circ\text{C}$  разлагается. Из нее готовят стандартные растворы для флуоресцентного определения.

*Галогениды*. В растворах галогеноводородных кислот In образует комплексные ионы  $[\text{InX}_n]^{3-n}$ , где  $n$  зависит от концентрации галогена и кислоты. Они экстрагируются кислородсодержащими растворителями преимущественно в форме гидратированных ацидокомплексов; в частности, из кислых бромидных растворов извлекается  $\text{HInBr}_4 \cdot aq$  [20]. Бромидные комплексы In с катионами аминокантеновых красителей (родаминов) образуют окрашенные, извлекаемые инертными органическими растворителями ассоциаты, ярко флуоресцирующие в экстрактах [3]. Иодидный комплекс дает с метиловым фиолетовым труднорастворимое соединение, позволяющее выделять In из очень разбавленных растворов [5].

*Диэтилдитиокарбамат*  $\text{In}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOS}_2]_3$  количественно выделяется при  $\text{pH}=1,5-9$  в форме белого осадка, служащего для весового определения In. Он также экстрагируется  $\text{CCl}_4$ ; из тартратной среды с  $\text{pH}=5-10$  экстракт поглощает ультрафиолетовую область спектра около 300 нм [7].

*Дитизонат* извлекается  $\text{CCl}_4$  из среды с  $\text{pH}=5-6,3$  и  $\text{CHCl}_3$  из раствора с  $\text{pH}=8,2-9,5$  [51]; красный экстракт с максимумом поглощения в область 510—520 нм может быть использован для абсорбциометрического определения In.

*8-оксихинолинат*  $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$  — желтовато-зеленый осадок, выпадающий при  $\text{pH}=2,5-3$ , использовали для гравиметрического, титриметрического и экстракционно-абсорбциометрического определения In [5, 7, 45]. В настоящее время он заменен другими реагентами.

*Этилендиаминтетраацетат* — очень прочный комплекс ( $\text{pK} = 24,9$  [60]), образующийся при взаимодействии индия с ЭДТА, наиболее часто применяемым реагентом для его титриметрического определения; точку эквивалентности устанавливают по изменению окраски металлохромных индикаторов.

Непосредственное осаждение соединений, образуемых In с диэтилдитиокарбаматом, 8-оксихинолином и другими органическими реагентами, к анализу минерального сырья неприменимо и для концентрирования In применяют его выделение на тех или иных коллекторах. Наиболее распространено соосаждение с  $\text{Fe}(\text{OH})_3$



посредством  $\text{NH}_4\text{OH}$ , позволяющее отделить  $\text{In}$  от основной массы  $\text{Cu}$ .

Для экстракционного выделения индия органическими растворителями предложено много экстракционных реагентов:  $\beta$ -дикетоны, дитизон, диэтилдитиокарбамат, купферон, 8-меркаптохинолин, 8-оксихинолин и его производные, ПАН, ПАР и др. Однако основное значение имеет экстракция галогенидов  $\text{In}$ , особенно его бромидов [5, 20, 31]. Для этого можно применять простые и сложные эфиры, кетоны, спирты. Предпочтения заслуживает бутилацетат, количественно извлекающий  $\text{In}$  из 5 М НВг; при реэкстракции  $\text{HCl}$  (1:1) с добавлением  $\text{H}_2\text{O}_2$  галлий, сопровождающий  $\text{In}$ , остается в органической фазе. Такое выделение  $\text{In}$  применяют в большинстве методов анализа минерального сырья.

При хроматографическом выделении индий адсорбируется из растворов  $\text{HCl}$  в форме хлоридных ацидокомплексов на высокоосновных анионитах: Вофатит-150, Дауэкс-1, Амберлит IRA-400, АВ-17. Из 5 М  $\text{HCl}$  на Вофатите-150 задерживаются  $\text{In}$  и  $\text{Sn}$ , а  $\text{Al}$ ,  $\text{As}$  и  $\text{Fe}$  проходят через колонку;  $\text{In}$  элюируют и отделяют от  $\text{Sn}$  1 М  $\text{HCl}$ . На Дауэкс-1 в 1 М  $\text{HCl}$  можно разделить  $\text{In}$  и  $\text{Cd}$ . После адсорбции на Амберлите IRA-400  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$  и некоторые другие элементы можно элюировать 2 М  $\text{HCl}$ . Низкоосновной анионит ЭДЭ-10П позволяет отделить  $\text{In}$  (его элюируют 0,1 М НВг) от больших количеств  $\text{Co}$  и  $\text{Pb}$ , остающихся на колонке. На сильноокислотных катионитах Дауэкс-50, КУ-2 или КУ-3 можно отделить  $\text{In}$  от  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sb}$  и  $\text{Zn}$ ; после их поглощения  $\text{Sb}$  вымывают 0,1 М  $\text{HCl}$ , а  $\text{In}$  — 0,4 М  $\text{HCl}$ .

Для гравиметрического определения из десятка предложенных для индия органических реагентов наиболее избирательно осаждение диэтилдитиокарбаматом натрия. Из титриметрических методов наиболее эффективно комплексометрическое титрование  $\text{In}$  с металлохромными индикаторами, которых предложено более 20 [5, 7, 42, 60]. Практически рекомендован ПАН, дающий в конечной точке четкое изменение окраски. Он взаимодействует с  $\text{In}$  при  $\text{pH}=2,5$  с образованием интенсивно окрашенного соединения; при титровании раствором ЭДТА оно распадается и в точке эквивалентности окраска резко изменяется из красной в чисто-желтую.

Для абсорбциометрических методов определения описано более 40 органических реагентов, образующих с индием окрашенные соединения [7]; но большинство из них мало избирательны и требуют тщательного отделения  $\text{In}$  от мешающих элементов. В числе этих реагентов производные ализарина, дитизон, дифенилкарбазон, 8-меркаптохинолин, 8-оксихинолин и его производные, ПАН, пирокатехиновый фиолетовый, сульфоназо и др.

Ранее наибольшее применение для анализа минерального сырья имел 8-оксихинолин, хлороформный раствор которого экстрагирует  $\text{In}$  из водной фазы с  $\text{pH}=3,2-4,5$  в виде желтого комплекса с максимумом поглощения около 395—400 нм. В настоящее время в основном применяют аминоксантеновые красители: родамин 6Ж, родамин С и его этиловый эфир [37, 54, 59]. Катиони-

ты этих красителей в кислой среде образуют с ацидокомплексом  $[\text{InBr}_4]^-$  окрашенные ассоциаты, экстрагируемые органическими растворителями (толуол, бензол с ацетоном). Эти реакции наиболее чувствительны, но тоже мало избирательны; чаще их применяют при флуоресцентном определении  $\text{In}$  [3, 37, 54, 61].

Флуоресцирующие соединения с индием образуют орто-оксизамещенные азометины (резорцилаль- и салицилаль-2-аминофенол), флавоны (датисцетин, кемпферол, кверцетин, морин), хинолины (8-оксихинолин, его метил- и галогенпроизводные, а также 8-меркаптохинолин), но, как и в спектрофотометрии, практическое применение в анализе минерального сырья имеют лишь ассоциаты ацидокомплекса  $[\text{InBr}_4]^-$  с катионами оксиксантеновых красителей — родаминов 6Ж, С и этилродамина С [59].

Полярграфию часто используют для определения индия в минеральном сырье [54, 56]. В слабокислых и нейтральных растворах ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiNO}_3$ )  $\text{In}$  восстанавливается на ртутном капельном катоде с  $E_{1/2} = -0,63 \text{ В}$ , в растворах  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$   $E_{1/2} = -0,70 \text{ В}$ , в тартратных  $0,68 \text{ В}$ , в  $\text{HCl}$  различной концентрации от  $-0,56$  до  $-0,77 \text{ В}$ . На практике наиболее распространен солянокислый фон —  $3 \text{ М HCl}$ ,  $E_{1/2} = -0,70 \text{ В}$ . Определению мешают  $\text{As}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Zn}$  [25].

Для отделения от большинства мешающих элементов  $\text{In}$  экстрагируют бутилацетатом из  $5 \text{ М HBr}$  в присутствии восстановителей ( $\text{SnCl}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) и реэкстрагируют  $\text{HCl}$  (2:1). Его могут сопровождать  $\text{As}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Fe}$  (III) и  $\text{Sn}$ . Влияние  $\text{As}$  и  $\text{Sn}$  (даже в случае применения  $\text{Sn}$  в качестве восстановителя при экстракции) устраняют выпариванием реэкстракта со смесью  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Ga}$  определению не мешает, а помехи от  $\text{Fe}$ (III) и незначительных количеств некоторых других элементов, переходящих вместе с  $\text{In}$  в реэкстракт, устраняют добавлением порошка металлического  $\text{Fe}$  (восстановленного водородом).

Для амперометрического определения индия основные методы — осаждение  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или меркантохинолином и комплексообразование с ЭДТА [48]. С первым реагентом титруют в  $0,1 \text{ М HCl}$  с ртутным капающим электродом по току восстановления  $\text{In}$  при  $-0,75 \text{ В}$ . Определению доступны 2—80 мкг  $\text{In}$ ; многие мешающие элементы необходимо отделять. Возможно титрование с платиновым электродом по току отклонения осадителя при  $+0,8 \text{ В}$ .

Титрование  $\text{In}$  раствором ЭДТА проводят в хлоридном буферном растворе с  $\text{pH} = 1-2$  (ртутный капающий электрод). При определении сотых долей процента в сфалеритах пробы разлагают, как при флуоресцентном определении  $\text{In}$  с родамином 6Ж, извлекают  $\text{In}$  бутилацетатом из  $5 \text{ М HBr}$  и дважды реэкстрагируют водой. Объединенные растворы упаривают на песчаной бане примерно до  $5 \text{ мл}$ , добавляют  $1 \text{ мл}$  4%-ного раствора аскорбиновой кислоты и  $0,1-0,4 \text{ мл}$  5%-ного раствора тиокарбамида, нейтрализуют разбавленным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  по тропеолину 00 и прибавляют  $15 \text{ мл}$  буферного раствора ( $50 \text{ мл}$   $0,2 \text{ М}$  раствора  $\text{KCl}$  и



97 мл 0,2 М НСl в объеме 200 мл) и титруют 0,005 М раствором ЭДТА; 1 мл его соответствует 0,574 мкг In.

Фазовый анализ определения различных минералогических форм индия в минеральном сырье не описан. Разработаны способы определения некоторых соединений In в металлургических пылях, в которых раздельно определяют его оксид, сульфат и сульфид [53]. Этот метод может представить интерес при анализе мономинералов и продуктов технологической переработки минерального сырья.

Все основные, применяемые в практической работе методы определения индия относительно и нуждаются в использовании стандартных растворов. Обычно их готовят из соли сульфата индия, для чего 0,2255 г соли растворяют в 2,5%-ной  $H_2SO_4$  и ею доводят объем до 100 мл. Для флуоресцентного определения этот раствор с содержанием 1 мг/мл In разбавляют до требуемой концентрации 9 М  $H_2SO_4$ , содержащей 1,5 М КВг. Стандартные растворы можно готовить и растворением 0,1 г металлического In в НСl (1:1) с последующим разбавлением смесью  $H_2SO_4$  и КВг. Стандартные растворы для пламенной фотометрии и полярографии разбавляют 5%-ной НСl.

### 6.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИЯ

#### 6.3.1. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

##### 6.3.1.1. ЭМИССИОННО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ

Полуколичественное определение индия. Методика рекомендована для определения индия от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-2}\%$ , относится к VII категории точности и используется для качественной оценки руд и горных пород на индий [44].

Анализ проводят по линии 303,936 нм так, как описано при определении Ga (см. раздел 5.3.1).

Количественное определение индия. Методика рекомендована для определения индия в сульфидах, касситеритах и силикатных породах при его содержании от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-2}\%$  [5].

Для определения индия в сульфидах и силикатных породах навеску пробы (50—100 мкг) смешивают и растирают в ступке с равным весовым количеством  $K_2SO_4$ . Из полученной смеси берут три навески по 40 мг и помещают в чашку нижних угольных электродов, которые устанавливают в рабочее положение в дуговом штативе (спектрограф КС-55 или трехпризменный стеклянный спектрограф ИСП-51 с камерой УФ-84) и разводят их концы на 4—5 мм друг от друга.

Зажигают дугу кратковременной высокочастотной искрой от активатора типа ПС-39, через 3—4 с активатор выключают и в течение 2 мин проводят фотографирование полоски спектра высотой 1—1,5 мм. После двухминутного горения дугу гасят. На каждой пластинке фотографируют спектры четырех-пяти образцов

сравнения строго соответствующего валового состава. Спектрограммы проявляют в течение 6 мин в стандартном метол-гидрохиноновом проявителе; после фиксирования, промывки и сушки аналитические линии In 451,132 и 410,177 нм фотометрируют на микрофотометре МФ-2.

Определение индия в касситеритах\* выполняют на спектрографе ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм, при ширине щели 0,03 мм, в ультрафиолетовой области спектра; чувствительная линия In 451,13 нм в касситерите перекрыта линией олова. В качестве внутреннего стандарта используют Eu. Анализ выполняют по методу трех образцов сравнения. Образцами сравнения служит чистый SnO<sub>2</sub>, в который вводят рассчитанные количества оксидов In. Определению мешают 1% Fe, 0,01% Mn, 0,5% W. Буферную смесь готовят из истертых до 200 меш. 50 г K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 50 г угольного порошка с добавлением 0,1 г Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Навеску 0,05—0,06 г образца смешивают с равной массой буферной смеси и тщательно стирают в ступке с добавлением этанола. Смесь помещают с помощью воронки в четыре цилиндрических угольных электрода. Во избежание разбрызгивания пробы ее поверхность смачивают насыщенным спиртовым раствором купферона и просушивают электроды под лампой.

Два электрода устанавливают в дуговой штатив, вводят их концы на оптическую ось на расстояние 3 мм друг от друга и включают генератор ДГ-2 при силе тока 5 А, через несколько секунд силу тока повышают до 20 А и экспонируют спектр полностью выгорания пробы, обычно 2,5—3 мин. Спектры анализируемой пробы и образца сравнения фотографируют дважды.

#### 6.3.1.2. ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ

Методика рекомендована для определения индия от  $1 \cdot 10^{-2}$  до 1% в концентратах и продуктах переработки руд [41].

Определение индия проводят так же, как и определение Ga (см. раздел 5.3.1.2.). Спектр записывают в интервале 449—453 нм.

#### 6.3.1.3. ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ

Методика рекомендована для определения индия от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$ % в рудах и горных породах [12].

Навеску 0,5—1 г помещают в стакан вместимостью 100 мл и приливают 30 мл смеси HCl и HNO<sub>3</sub> (3:1). После прекращения бурной реакции осторожно упаривают раствор до объема 2—3 мл, затем добавляют 2—3 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и упаривают до паров, приливают 25—30 мл воды, нагревают до кипения и добавляют NH<sub>4</sub>OH до выпадения гидроксидов. Если осадок оксидов мал, то в раствор добавляют 1 мл 1%-ного раствора FeCl<sub>3</sub>.

\* Методика разработана В. Н. Алексеевой и Н. В. Ильясовой (инструкция НСАМ № 105-С) [50].



Раствор выдерживают на теплой бане до коагуляции осадка и фильтруют. Осадок гидроксидов растворяют на фильтре в 10—12 мл горячей 5 М НВг, фильтрат собирают в стакан вместимостью 100 мл, нагревают, добавляют по каплям раствор  $TiCl_3$ , до появления не исчезающей фиолетовой окраски и 2—3 капли его избытка. Переносят раствор в делительную воронку, приливают 5 мл бутилацетата и встряхивают 1 мин. После расслоения жидкостей нижний слой переносят в другую воронку. Экстракцию повторяют 5 мл бутилацетата. Органические фазы объединяют и дважды промывают 2—3 мл 5 М НВг, насыщенной бутилацетатом. Экстракт переливают в колбу или пробирку и фотометрируют на приборе, описанном при определении П (см. раздел 7.3.1); спектр записывают в интервале 449—452 нм.

Для построения градуировочного графика в стаканы вместимостью 50 мл помещают стандартные растворы, содержащие 0,5; 1; 5; 10; 20; 30; 50; 200—1000 мкг  $In$ , приливают 1 мл  $H_2SO_4$  (1:1), затем выпаривают досуха; остаток растворяют в 10 мл 5 М НВг и проводят через ход анализа одновременно с пробами, начиная с экстракции бутилацетатом.

### 6.3.2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

#### 6.3.2.1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ

Методика рекомендована для определения индия в стандартных растворах и относится к I категории точности [5].

Раствор, содержащий 2—10 мг  $In$ , разбавляют до объема 40 мл и нейтрализуют  $NH_4OH$  по метиловому оранжевому, сразу приливают 1%-ный раствор диэтилдитиокарбамата натрия до прекращения образования осадка и некоторый избыток (трехкратный по отношению к  $In$ ). После 8-часового отстаивания осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр (или тигель) № 3, промывают водой и высушивают до постоянной массы при  $105^\circ C$ . Коэффициент пересчета на  $In$  — 0,205.

#### 6.3.2.2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ

Комплексометрическое определение индия. Методика рекомендована для определения индия в стандартных растворах и относится к I категории точности [60].

Раствор 15—20 мл, содержащий 2—10 мг  $In$ , нейтрализуют 1 М раствором  $NH_4OH$  до появления муты, затем для ее растворения приливают 2 мл ледяной  $CH_3COOH$ , добавляют 2 мл 0,1%-ного раствора ПАН в этаноле и титруют 0,01 М раствором ЭДТА до изменения окраски из красной в желтую. 1 мл 0,01 М раствора ЭДТА эквивалентен 1,1476 мг  $In$ .

#### 6.3.2.3. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ

Абсорбциометрическое определение с роданидом 6Ж. Методика рекомендована для определения индия в

рудах и горных породах в интервале содержаний от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-2}\%$  \*.

Разложение проб, экстракционное выделение бутилацетатом, образование и извлечение ассоциата  $[\text{InBr}_4]^-$  с родамином 6Ж проводят так же, как и при флуориметрическом определении.

При измерении абсорбции в кювете с толщиной слоя 10 мм на спектрофотометрах (в максимуме поглощения 530 или 570 нм) и на фотоколориметрах с соответствующими лампами и светофильтрами (СФ) In можно определять в следующих пределах его содержаний: на СФД-2 и СФ-16 — 0,3—0,8 мкг; на ФЭК-56 со светофильтром № 6 и ртутной лампой — 0,45—13 мкг, с лампой накаливания 0,5—10 мкг; на ФЭК-М со светофильтром зеленым стеклянным — 0,7—8 мкг, с жидкостным — Ж-57 \*\* — 0,5—8 мкг. Градуировочный график строят, как при флуориметрировании, но в пределах 2—20 мкг In.

Флуориметрическое определение индия с родамином 6Ж. Методика рекомендована для определения индия в рудах и горных породах в интервале содержаний  $2 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-2}$  \*\*\*.

Ассоциат In с родамином 6Ж экстрагируют толуолом (бензолом) из 6—6,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащей 0,2 М КВг, он флуоресцирует желтым светом; максимум в спектре его поглощения находится при 530 нм, а максимум в спектре излучения около 560 нм. Более интенсивная флуоресценция при использовании смеси толуола с хлорбензолом (85:15).

При использовании светофильтров с границей скрещения около 545 нм в 5 мл экстракта, извлеченного из 10 мл водной фазы, при измерении на приборах ФО-1 или ФАС-1 можно флуориметрировать от 0,02 до 3 мкг In. Визуальное сравнение флуоресценции испытуемых и стандартных растворов при облучении ртутной лампой ПРК или ДРШ с ультрафиолетовыми стеклами УФС-3, УФС-4 или другими позволяет определять от 0,1 до 3 мкг In.

Из других элементов за 1 мкг In могут быть приняты 5 мкг Hg, 10 мкг Au, 30 мкг Tl, 300 мкг Sb, 500 мкг Sn; Cu и Fe дают окрашенный нефлуоресцирующий экстракт. Большую часть Cu отделяют при соосаждении In с полуторными оксидами аммиаком, а остальные, мешающие элементы — экстракцией бутилацетатом из 5 М НВг с последующей реэкстракцией HCl (2:1), содержащей пероксид. Из мешающих элементов в реэкстракт могут перейти только Au и незначительные количества Sb и Sn. Au и Sn восстанавливаются до нереакционноспособной формы железом, восстановленным водородом, и аскорбиновой кислотой. Для восстановления Fe (III) непосредственно перед экстракцией родаминово-

\* Инструкция НСАМ № 54-X [50].

\*\* Ж-57 — 15%-ный раствор  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $l=3$  мм; 20%-ный раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $l=20$  мм.

\*\*\* Инструкция НСАМ № 54-X [50].



го ассоциата добавляют  $Ti_2(SO_4)_3$  (его хлорид непригоден потому, что в присутствии  $Cl^-$  реагирует Ga). В пробах, содержащих более 1% Sn, перешедшие в реэкстракт остатки олова отгоняют в виде бромида или хлорида.

В зависимости от характера исследуемого материала применяют различные методы переведения In в раствор. Пробы с высоким содержанием  $SiO_2$  разлагают смесью  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  и  $HF$  с последующей обработкой  $HNO_3$ ; оловянные и вольфрамовые руды сплавляют со смесью  $NaOH$  и  $Na_2O_2$ .

*Сульфидные и полиметаллические руды.* Навеску 0,1—1 г помещают в стакан вместимостью 100 мл и приливают при слабом нагревании 10 мл  $HCl$  ( $d=1,19$ ), затем 15 мл  $HNO_3$  ( $d=1,40$ ) и кипятят при умеренном нагревании до полного разложения (40—50 мин). Когда раствор упарится до объема 2—3 мл, приливают 25—30 мл  $H_2O$ , нагревают до кипения и добавляют  $NH_4OH$  до выпадения гидроксидов и 2—3 мл избытка. Раствор выдерживают на теплой бане до коагуляции осадка, отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают 2—3 раза 1—2%-ным раствором  $(NH_4)_2SO_4$  с добавкой  $NH_4OH$ . Осадок гидроксидов растворяют на фильтре 20—25 мл горячего раствора  $HBr$  (5:2), приливаемого небольшими порциями. Фильтрат собирают в стакан вместимостью 100 мл.

*Силикатные породы.* Навеску 0,1—1 г пробы помещают в платиновую чашку, приливают 15—20 мл 40%-ной  $HF$  и 10—15 мл  $HNO_3$  ( $d=1,40$ ) и нагревают до полного разложения пробы. Выпаривают досуха, обработку  $HNO_3$  повторяют 2—3 раза. К остатку прибавляют 3—5 мл  $HNO_3$  ( $d=1,40$ ), разбавляют горячей водой, осаждение и растворение гидроксидов проводят так, как указано выше.

*Оловянные (касситеритовые) руды.* Навеску 0,1—0,5 г помещают в никелевый или железный тигель, куда предварительно насыпают 1—2 г  $NaOH$ , затем сверху навески 1 г  $Na_2O_2$  и сплавляют при 650—700°C до получения однородной массы. Остывший плав выщелачивают 60—70 мл воды. Раствор кипятят 3—5 мин и отфильтровывают гидроксиды, промывают осадок 2%-ным  $Na_2CO_3$ , затем осадок смывают с фильтра в стакан, в котором выщелачивали плав, промывают фильтр  $H_2SO_4$  (1:1), добавляют той же кислоты до полного растворения гидроксидов, а затем вновь осаждают их добавлением  $NH_4OH$  до выпадения осадка и 2—3 мл его избытка. Осадок растворяют в  $HBr$  так же, как и в кислотном варианте.

Фильтрат, полученный одним из указанных способов, переносят в делительную воронку вместимостью 100 мл. Добавляют по каплям при перемешивании раствор  $Ti_2(SO_4)_3$  до появления исчезающей фиолетовой окраски и 2—3 капли избытка. Приливают бутилацетат в объеме, приблизительно равном объему водного раствора, и встряхивают в течение 1 мин. После расслоения водную фазу сливают, бутилацетатную — промывают 2 раза 2—3 мл  $HBr$  (5:2), встряхивая содержимое 10—15 с. К промытому

экстракту приливают 10 мл насыщенной бутилацетатом  $\text{HCl}$  (1:1) и, встряхивая в течение 1 мин, извлекают из него  $\text{In}$ ; эту операцию повторяют еще раз. Оба реэкстракта сливают в стакан вместимостью 100 мл, приливают 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), 1 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  и упаривают до выделения паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Если остаток темнеет (желтоватый цвет осадка допустим), обмывают стенки стакана водой, приливают немного  $\text{H}_2\text{O}_2$  и снова упаривают до тех пор, пока объем раствора не уменьшится до нескольких капель.

При анализе касситеритов (разложённых сплавлением с  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) для удаления незначительных количеств  $\text{Sn}$ , которые могли пройти в реэкстракт, к остатку добавляют 7—10 мл  $\text{HBr}$  ( $d=1,38$ ), немного  $\text{H}_2\text{O}_2$  или бромной воды и упаривают до паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Обмывают стенки стакана водой и снова упаривают до появления паров.

Сернокислый остаток растворяют в 6—7 мл горячей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2:3), охлаждают и переносят раствор в градуированную пробирку вместимостью 10 или 25 мл. Ту же кислоту доливают до метки. Вносят 0,05—0,1 г  $\text{Fe}$ , восстановленного водородом, приблизительно столько же аскорбиновой кислоты и оставляют на 1 ч или более. При объеме раствора 25 мл его аликвотную часть 10 мл переносят в пробирку (с притертой пробкой) диаметром 12—15 мм; при исходном объеме 10 мл раствор отфильтровывают в пробирку через сухой фильтр. Добавляют по каплям раствор  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  до появления устойчивой фиолетовой окраски, через 5—10 мин вводят 0,5 мл раствора родамина 6Ж, перемешивают, приливают 6 мл толуола (бензола) или его смеси с хлорбензолом (85:15), 1 мл  $\text{HBr}$  (2:5) и 1 мл 15%-ной аскорбиновой кислоты. Сразу после добавления последнего реактива экстрагируют в течение 30 с и через 20 мин или более флуориметрируют.

При измерениях на приборе ФАС-1 первичным светофильтром служит стекло «546 нм», вторичным — ОС-13. На флуориметре ФО-1 применяют светофильтры: первичный — стекла ЖС-12 (толщиной 3 мм) + СС-8 (2 мм) + СЗС-21 (3 мм); вторичный — стекла ЖС-4 + ОС-12 + ОС-13 (по 3 мм каждое).

Для построения градуировочного графика в пробирки отмеривают 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 мл стандартного раствора  $\text{In}$  с его содержанием 1 мкг/мл, доводят до 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2:3) и продолжают так, как описано при анализе проб, начиная с добавления  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ . При визуальном сравнении число эталонных растворов увеличивают и берут 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,3; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 мл стандартного раствора, которые обрабатывают, как указано выше.

Флуориметрическое определение индия с родамином С. Методика рекомендована для определения индия от  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-2}\%$  в рудах и горных породах\*.

Ассоциат катиона родамин С и ацидокомплекса  $[\text{InBr}]_4^-$  экстрагируется толуолом (бензолом) с ацетоном из 2,5—2,8 М

\* Инструкция НСАМ № 54-X [50].



НВг или 4,5 М  $H_2SO_4$ , содержащей 1,5 М КВг, и флуоресцирует красно-оранжевым светом; максимум его спектра поглощения находится при 560 нм, а максимум спектра излучения — около 590 нм. Флуориметрирование со светофильтрами, имеющими границу скрещения около 575 нм, позволяет определять в 6 мл экстракта от 0,03 до 5 мкг In; отбор аликвотной части позволяет повысить верхнюю границу определяемых содержаний в 5—6 раз [59]. Флуоресцирующие соединения с родамином С образуют Au, Hg, Sb, Sn, Te и Tl, окрашенные — Cu, Fe, V. Помехи от них, как и при анализе с родамином 6Ж, устраняют соосаждением In с полоторными гидроксидами и экстракцией бутилацетатом. Вместе с In в конечный реэкстракт могут перейти следы Cu(II) и Fe(III); Cu(II) маскируют тиомочевинной, Fe(III) восстанавливают аскорбиновой кислотой.

В зависимости от состава материала и содержаний в нем In навеску 0,1—1 г разлагают по одному из вариантов, описанных при определении с родамином 6Ж. От мешающих элементов In отделяют соосаждением с гидроксидами и экстракцией бутилацетатом так же, как в способе с родамином 6Ж. К сухому остатку прибавляют 8 мл смеси 4,5 М раствора  $H_2SO_4$  и 1,5 М раствора NaBr, 1 мл свежеприготовленного 15%-ного раствора аскорбиновой кислоты и 1 мл 2,5%-ного раствора тиомочевины, перемешивают, добавляют 1 мл 0,25%-ного раствора родамина С, вновь перемешивают и переносят в пробирку. Затем приливают 6 мл смеси толуола (бензола) с ацетоном (9:1) и экстрагируют в течение 1—2 мин. Через 20 мин или более флуориметрируют на приборе ФО-1 со скрещенными светофильтрами: первичный — стекла ЖС-16 (3 мм) + СЗС-22 (9 мм); вторичный — стекла ЖС-4 + ОС-13 + ОС-14 (3 мм каждое). При измерении флуоресценции на приборе ФАС-1 используют светофильтры: первичный — 546 нм и вторичный — № 4 (610 нм).

Для построения градуировочного графика в пробирки отмеривают 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 2,5; 3,0 мл стандартного раствора, содержащего 1 мкг/мл In, добавляют 8 мл смеси 4,5 М  $H_2SO_4$  и 1,5 М раствора NaBr и далее поступают так, как описано при флуориметрировании проб, начиная с добавления аскорбиновой кислоты. При визуальном определении число растворов увеличивают и берут 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,4; 1,6; 2,2; 2,6; 3,0 мкг In.

#### 6.3.2.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ

Определение индия методом полярографии переменного тока. Методика рекомендована для определения индия в рудах и горных породах при его содержании от  $2,5 \cdot 10^{-4}$  до 10%\*.

Разложение пробы, экстракцию In из 5 М НВг (для отделения его от мешающих элементов) и реэкстракцию из органической фа-

\* Методика разработана А. Л. Боровиковой (Центральная лаборатория Восточно-Казахстанского производственного геологического объединения (ВКПГО)).

зы водой проводят так же, как и при флуоресцентном определении с родамином 6Ж. По ходу анализа проводят контрольный опыт. К объединенным реэкстрактам приливают 5 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и упаривают до дымления. Затем охлаждают, прибавляют 10 мл смеси  $HNO_3$  и  $HCl$  (1:1) и снова выпаривают до интенсивного дымления. Если остаток желтеет, то смывают стенки стакана водой, прибавляют пероксид водорода и повторяют упаривание до полного прекращения дымления.

К сухому остатку приливают  $HCl$  (1:3), нагревают до растворения солей, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводят объем до метки этой же кислотой. Наливают в стаканчик 10—20 мл, прибавляют 0,2—0,4 г металлического железа, восстановленного водородом, и через 20—25 мин полярографируют на переменноточковом полярографе в пределах поляризации — 0,6—0,8 В. Результаты анализа вычисляют по градуировочному графику. Для его построения готовят серию стандартных растворов с содержанием 0,5; 1; 2; 3; 5; 7; 10 мкг в 25 мл  $HCl$  (1:3). Наливают в стаканчик 10—20 мл, прибавляют 150—200 мг  $Fe$ , восстановленного водородом, и через 20—25 мин полярографируют так же, как и растворы проб [54].



## 7. ТАЛЛИЙ

### 7.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТАЛЛИЯ

Средние содержания таллия (в  $10^{-5}\%$ ) в различных породах имеют следующие значения [10]: ультраосновные (дуниты) — 0,1, основные (базальт, габбро) — 2, средние (диориты, андезиты) — 5, кислые (граниты, гранодиориты) — 15, осадочные (глины, сланцы) — 10, среднее содержание в земной коре — 10.

Таллий находится преимущественно в кислых интрузивных и эффузивных породах. Наибольший практический интерес представляют его ассоциация с сульфидами железа, цинка и свинца и накопление в минералах гидротермальных месторождений; в весьма малых количествах его находят в ассоциации со щелочными металлами. В кристаллических породах таллий находится в степени окисления один и по своему содержанию коррелирует с рубидием ( $Rb_2O/Tl_2O \sim 100$ ); в осадочных породах, в условиях высокого окислительного потенциала (например, в рудах марганца) возможно его нахождение в виде  $Tl^{3+}$ . Он сопутствует главным образом свинцу в галенитах и полиметаллических рудах, встречается в оловосульфосольных формациях, иногда в мышьяковых и сурьмяно-ртутных месторождениях. В почвах содержится, вероятно, около  $10^{-5}\%$  Tl. При обогащении таллий преимущественно остается в пиритных и других хвостах, при переработке которых часть его концентрируется в различных пылях, а в гидрометаллургических процессах в некоторой мере переходит в растворы [23, 59]. Поэтому Tl добывают из отходов и полупродуктов производства цветных металлов обжига на серную кислоту.

Собственные, очень редкие минералы таллия приведены ниже [23, 59]:

	Содержание Tl, %
Авиценит $7Tl_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	до 79,5
Врбаит $Tl_2S \cdot 3(As, Sb)_2S_3$	до 29,5
Гутчинсонит $(Tl, Pb)_2S \cdot (Ag, Cu)_2S \cdot 2As_2S_3$	18—35
Крукезит $(Tl, Ag, Cu)_2Se$	16—19
Лорандит $Tl_2S \cdot As_2S_3$	58,7—59,7

В основном же Tl входит в состав минералов других элементов и в некоторые горные породы [59]:

	Содержание Tl, %
Полевые шпаты	0,00005—0,08
Слюды	0,0002—0,05
Антимонит	0,001—0,1
Аурипигмент, реальгар	0,001—0,03
Буланжерит	0,005—0,1
Галенит	0,0001—0,03
Геокронит	0,01—0,5

Килиндрит	до 0,005—0,3
Пирит, марказит	0,0001—0,5
Сфалерит	0,0001—0,5
Пирролюзит, псиломелан	0,001—0,02
Карналит	0,0005—0,001
Угли (зола)	до 0,001

Поэтому при анализе в основном применимы общие методы, служащие для вскрытия вмещающих минералов и пород. Силикаты разлагают посредством HF с добавлением HCl, сульфиды — HCl с последующим введением HNO<sub>3</sub> или их смесью, а также смесью HNO<sub>3</sub> с HBr или Br<sub>2</sub>, после чего нерастворимый остаток доплавляют с K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; следует иметь в виду, что при сплавлении с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> происходит потеря Tl [16].

## 7.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТАЛЛИЯ

Таллий — химический элемент главной подгруппы третьей группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 81, атомная масса 204,37. Таллий и его соединения токсичны. Природный таллий состоит из двух стабильных изотопов с массовыми числами (в скобках указано их содержание в природной смеси): 203 (29,5%), 205 (70,5%). При их облучении достаточно мощным потоком тепловых нейтронов образуются искусственные радиоактивные изотопы <sup>204</sup>Tl ( $T_{1/2} = 4$  г) и <sup>206</sup>Tl ( $T_{1/2} = 4,19$  мин) [15]. Для аналитических целей используют <sup>204</sup>Tl, который является β-излучателем (энергия β-частиц 1765 кэВ). При облучении пробы потоком тепловых нейтронов плотностью  $2 \cdot 10^{12}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·с) по изотопу <sup>204</sup>Tl можно определять до 0,1 мкг Tl [23]. Этот же изотоп применяют в качестве индикатора при радиометрическом осадительном титровании ионов Tl<sup>+</sup> растворами иодида или бихромата калия и тетрабората натрия, ионов Tl<sup>3+</sup> — раствором 1-дитио-3-метил-5-фенилпиразолината натрия.

В невозбужденном атоме таллия электроны распределяются по орбиталям в следующем порядке:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \times \times 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$ . При возбуждении глубинных электронов K или L-уровней потоком электронов или жестким рентгеновским излучением в рентгеновском спектре таллия возникают следующие линии (в скобках дана длина их волны в нм):  $K_{\alpha_1}$  (0,0170),  $K_{\alpha_2}$  (0,0175),  $K_{\beta_1}$  (0,0150),  $K_{\beta_2}$  (0,0151),  $L_{\alpha_1}$  (0,1207),  $L_{\alpha_2}$  (0,1219),  $L_{\beta_1}$  (0,1015),  $L_{\beta_2}$  (0,1010),  $L_{\beta_3}$  (0,1001),  $L_{\beta_4}$  (0,1039),  $L_{\beta_5}$  (0,0981) [9]. Методик рентгеноспектрального определения таллия нет [23]. При рентгенорадиометрическом определении Tl [33] с фильтрующими элементами Re и Os линии таллия  $K_{\alpha_1}$ ,  $L_{\alpha_1}$ ,  $L_{\alpha_2}$ ,  $L_{\beta_{1,3}}$  свободны от помех со стороны других элементов; определению по линии  $K_{\alpha_2}$  мешает Pb, по линии  $K_{\beta_{1,3}}$  — Ir [63]. Источниками возбуждения могут служить <sup>57</sup>Co, <sup>109</sup>Cd, <sup>119</sup>Sn, <sup>238</sup>Pu. Предел обнаружения этого метода недостаточен для анализа большинства природных проб.



Три электрона внешней оболочки атома Tl ( $6s^26p$ ) являются валентными. Энергии ионизации ( $Tl^0 \rightarrow Tl^+ \rightarrow Tl^{2+} \rightarrow Tl^{3+}$ ) соответственно равны 6,106; 20,42; 29,8 эВ (для отрыва четвертого электрона — 50 эВ). Таллий обладает простым малолинейчатым спектром с рядом ярких линий. Вследствие небольшого значения первого потенциала ионизации элемент легко ионизируется в электрической дуге. Однако ионные линии таллия имеют высокие энергии возбуждения и в спектре дугового разряда появляются почти исключительно линии нейтрального атома; по ним обычно и проводят его спектрографическое определение [21].

В ряду летучести элементов Tl расположен после Zn, Te и Sb, рядом с Bi, Pb и перед Mn, Ag, Cu и Sn; в ряду окислов ему предшествуют те же элементы, за ним следует Mo, Sn, W и In. По летучести сульфидов он занимает место за Pb, Sb, Bi и Zn и предшествует Mo, Re, In, Ag и Cu; в ряду летучести карбонатов находится в одной группе с Cd, Zn, Pb, щелочными металлами; за ним следует Mn и элементы группы Fe. При анализе сульфидных и окисленных руд и минералов Tl обычно испаряется одновременно с наиболее летучими составными частями расплавов — Sb, Pb, Sn и др. [44].

При повышении содержания Tl (0,005—0,1%) его линии появляются в последовательности: 351,924; 276,787; 291,932; 292,152 нм. На первую из них возможно наложение линий Bi и Zr, на вторую и третью — линий Fe. Из-за наложения линий Ca 534,947 нм самая интенсивная линия Tl 535,046 нм на кварцевом спектрографе в обычных условиях не может быть использована. Линии 377,572; 351,924 нм попадают в область полосатого спектра угольных электродов, и открытие небольших количеств Tl по этим линиям очень сложно. Но использование линии 377,572 нм для определения  $(1-3) \cdot 10^{-4}\%$  Tl возможно при добавлении к испаряемым пробам  $K_2SO_4$ . В этом случае температура дуги снижается и полосы, перекрывающие линии Tl, ослабляются. В ряде случаев предпочитают определять Tl по линиям 276,787; 322,975 и 291,932 нм.

При массовом анализе Tl определяют по линии 276,787 нм, появляющейся в спектре при концентрации 0,003%. Для обнаружения меньших содержаний проводят отдельные съемки спектра с применением медных электродов или на спектрографе большой дисперсии. При испарении пробы из медных электродов анализ можно проводить по линии 377,572 нм, начиная с концентрации 0,001% Tl. При использовании камерных электродов, вмещающих большую навеску, достигается значительное снижение предела обнаружения. На дифракционном спектрографе для определения этого элемента пригодна линия 535,046 нм, которая здесь отделяется от мешающей линии Ca. Кроме того, при большой дисперсии проявляется сверхтонкая структура этой линии, и она разделяется на две компоненты с расстоянием между ними 0,0112 нм. На указанную линию накладывается молекулярная полоса  $C_2$ , она затрудняет определение малых содержаний Tl. Ослабление

молекулярного спектра достигается испарением пробы из электродов, предварительно пропитанных солями Li или Na (K для этой цели непригоден, так как он имеет интенсивные линии, крылья которых маскируют линию Tl). В этих условиях линия Tl 535,046 нм проявляется в спектре, начиная с концентрации 0,00003%, а линия 276,787 нм, начиная с 0,0003%.

Для количественного анализа исследуемые пробы рекомендуют разбавлять буферной смесью, состоящей из  $PbCl_2$  с 5% NaCl (1:1):  $PbCl_2$  взаимодействует с анализируемой пробой и ускоряет испарение Tl благодаря образованию летучих хлоридов, а Na способствует стабилизации температуры разряда и одновременно его линия 514,883 нм служит внутренним стандартом при анализе по линии Tl 535,052 нм. В буферную смесь добавляют также 0,1% In, линии которого 293,262 и 271,026 нм служат внутренним стандартом при работе с линией Tl 276,784 нм. Испарение Tl из проб, разбавленных указанной буферной смесью завершается в первые 30—40 с. Испарение некоторых мешающих элементов, таких как Fe, происходит значительно медленнее.

При определении Tl по линии 535,05 нм в галените (внутренний стандарт Cu) и сфалерите (стандарт  $Bi_2O_3$ ) интервал определяемых содержаний 0,001—0,1%. В силикатных горных породах, рудах, минералах Tl определяют по линии 377,572 нм (ее интенсивность измеряют по отношению к фону); интервал определяемых содержаний 0,0003—0,02%. Абсолютные пределы обнаружения Tl (в мкг) зависят от источника возбуждения спектра и соответствуют: в дуге постоянного тока 0,03%, в медной искре — 0,2% и в графитной искре — 0,05% [52]. Выбор тех или иных аналитических линий Tl зависит от состава анализируемых проб, наличия мешающих компонентов и их ожидаемого содержания.

В фотометрии пламени при определении Tl по эмиссионному способу используют линии 377,6 и 535,0 нм. При записи спектра на регистрирующем фотометре интенсивность первой из них почти в 2 раза выше, чем второй, к тому же соотношение интенсивности первой линии к фону пламени более благоприятно. Предел обнаружения Tl при помощи спектрофотометра может быть доведен до 0,3 мкг/мл по линии 377,6 нм и 1,3 мкг/мл по линии 535,0 нм. С фотометром на основе монохроматора УМ-2 предел обнаружения в пламени (смеси ацетилен с воздухом) при длине волны 535 нм достигает 0,8 мкг/мл. При использовании органических растворителей (эфир, 2-октанон) и пламени смеси ацетилен или водорода с кислородом удается обнаружить 0,05—0,13 мкг/мл Tl, градуировочный график прямолинеен до 2 мкг/мл; HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  и особенно  $H_3PO_4$  (в зависимости от их концентрации) снижают интенсивность излучения [41].

Для определения Tl в растворах предложено фотографирование спектра пламени ацетилен, в которое вводят анализируемый раствор, содержащий 0,2%  $CoSO_4$ . На полученной спектрограмме измеряют относительную интенсивность линий Tl 377,57 нм и Co 387,31 нм и рассчитывают содержание Tl по заранее приготовлен-



ному градуировочному графику. Относительное среднее квадратическое отклонение определения 0,004—0,23% Тl составляет 5%. Присутствие  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$  влияет только на определение тысячных долей процента Тl [23].

При определении Тl методом атомной абсорбции по линии 276,787 нм в пламени светильный газ-воздух или ацетилен-воздух предел обнаружения Тl 0,8 мкг/мл [71]. Предел обнаружения по этой линии при беспламенной атомизации твердых пород в графитовой кювете составляет до  $3 \cdot 10^{-6}$  мкг [76]. Для атомной флуоресценции по линии 377,52 нм, возбуждаемой в пламени водород-воздух ксеноновой дуговой лампой, предел обнаружения 0,07 мкг/мл, высокочастотной безэлектродной лампой 0,006 мкг/мл [65]. Особенно эффективна беспламенная атомизация твердых пород в графитовой кювете, позволяющая обнаруживать (по излучению при 377,573 нм) 0,002 мкг Тl. Несмотря на низкий предел обнаружения и перспективность определения таллия атомной абсорбцией и атомной флуоресценцией, такие методики для минерального сырья до настоящего времени не описаны.

*Таллий* имеет серебристо-белый цвет, но на воздухе тускнеет вследствие окисления; при взаимодействии с водой, содержащей растворенный воздух, образуется гидроксид Тl. Металл хорошо растворяется в  $\text{HNO}_3$ , труднее в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , плохо в  $\text{HCl}$  (вследствие образования на поверхности нерастворимого хлорида); со щелочами не реагирует.

Согласно распределению электронов на его внешней оболочке и разности между потенциалами ионизации его *s*- и *p*-электронов Тl может проявлять степени окисления I и III. Благодаря наличию «инертной пары» *6s*-электронов состояние Тl(I) более устойчиво, чем Тl(III). Ионы Тl(I) с величиной ионного потенциала  $E_i=0,74$  В имеют много общих свойств как со щелочными металлами, так и с ионами элементов подгруппы меди в степени окисления I.

По своим соединениям Тl(III) в общем сходен с Ga(III) и In(III), но является довольно сильным окислителем (для реакции  $\text{Tl}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Tl}^+$ ,  $E_0=1,28$  В, в 1 М  $\text{HCl}$  — 0,77 В, в 1 М  $\text{HClO}_4$  — 1,26 В [24]) и поэтому легко переходит в Тl(I). Для такого восстановления можно использовать металлические Bi, Cu; соли Fe(II), Sn(II), Ti(III); иодид, сульфит, гидразин, гидросиламин, аскорбиновую кислоту и многие другие. Металлические Al, Cd, Fe, Mg, Zn выделяют Тl в виде металла. Для окисления Тl(I) до Тl(III) применяют смесь  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ , бромат, свободные галогены (в особенности бром),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и др. [23].

*Гидроксид* Тl(OH)<sub>3</sub>, его красно-коричневые осадки выделяются из кислых растворов при их нейтрализации щелочами или аммиаком до pH=2—3. В зависимости от кислотности среды Тl находится в растворах в виде различных гидроксокомплексов Тl [39]. Тl(OH)<sub>3</sub> нерастворим в избытке щелочей; при стоянии на воздухе переходит в ТlO(OH), при нагревании осадка с раствором — обезвоживается до оксида Тl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Прокаленный оксид растворяется в

$H_2SO_4$  ( $d=1,84$ ) лишь при нагревании. Полиоксикислоты (винная и др.) препятствуют осаждению  $Tl(OH)_3$ . Гидроксид  $TlOH$  подобен щелочам и хорошо растворим в воде и этаноле. Поэтому при концентрировании  $Tl$  соосаждением с полуторными оксидами он должен находиться в степени окисления три.

Нитрат  $TlNO_3$  хорошо растворим в воде, из него обычно готовят стандартные растворы.

Галогениды —  $TlCl$ ,  $TlBr$  и  $TlI$  — соединения, малорастворимые в воде [20, 23]. Желтый осадок  $TlI$  используют для открытия в полевых условиях  $Tl$  в минералах; предел обнаружения 0,3%  $Tl$ . При избытке  $Br^-$  образуется ацидокомплекс, по-видимому, состава  $[TlBr_2]^-$ , способный к образованию ассоциата с крупным катионом родамина бЖ, экстрагируемого инертными растворителями (толуолом).

Галогениды —  $TlCl_3$ ,  $TlBr_3$ ,  $TlI_3$  очень хорошо извлекаются органическими экстрагентами и служат для концентрирования этого элемента и его отделения от некоторых других (см. рис. 6). Пример влияния концентрации  $HCl$  и природы растворителя на извлечение  $Tl$  в форме  $TlCl_3$  и  $HTlCl_4$  приведен на рис. 10 [20]. Ацидокомплекс  $[TlCl_4]^-$  тоже об-

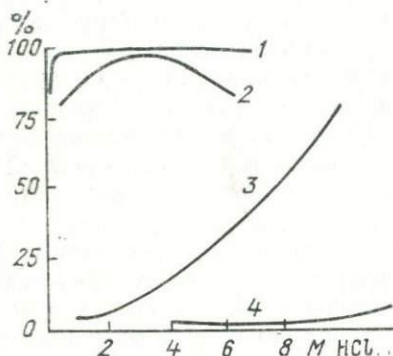


РИС. 10. Влияние концентрации  $HCl$  на экстракцию  $Tl$  (III) различными растворителями.

1 — диэтиловый и диизопропиловый эфиры, метилизобутилкетон, циклогексанон; 2 — амилацетат; 3 — дибутиловый эфир; 4 — диамилловый эфир

разует с катионами трифенилметановых, ксантеновых и акридиновых красителей экстрагируемые, интенсивно окрашенные (а с последними двумя классами и флуоресцирующие) ассоциаты, используемые для определения микроколичеств  $Tl$ . Для абсорбциометрического определения в анализе минерального сырья преимущественно применяют бриллиантовый зеленый и кристаллический фиолетовый [3, 59]; для флуориметрического определения — бутилродамин С [37].

Комплексы  $Tl(I)$  образуются с серосодержащими реагентами: дитизоном, диэтилдитиокарбаматом натрия, тиоацетамидом и др. [8]. Первые два применяются для фотометрического определения  $Tl$ , последний, образующий малорастворимое соединение, — в гравиметрии.

Для комплексов  $Tl(III)$  более характерны азот- и кислородсодержащие лиганды: производные 8-оксихинолина, пиразолона и трифенилметановых красителей и оксиазосоединения. Диантипирилметан — хороший осадитель для гравиметрического определения  $Tl$ ; 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), 1-(2-пиридилазо)-резорцин, эриохром черный Т (хромоген ЭТ-00) — индикаторы при его титровании с ЭДТА.



Комплексы таллия в различных степенях окисления с ЭДТА сильно отличаются константами нестойкости: для  $Tl(I)$   $pK=5,3$ , для  $Tl(III)$  — 21,5 [60]. Поэтому при комплексонометрическом титровании с металлохромными индикаторами  $Tl$  необходимо окислить до степени три, а в процессах маскирования (когда его следует отделить от элементов, образующих прочные комплексо-наты) он должен находиться в степени окисления один.

При соосаждении низких содержаний, в которых  $Tl$  находится в минеральном сырье, непосредственное осаждение хроматом, иодидом, тиомочевинной, тионалидом (используемыми для выделения его относительно больших количеств) неприменимо, и практическое значение имеет лишь соосаждение с различными коллекторами [23]. Ион  $Tl(I)$  выделяется с  $AgCl$ ,  $PbSO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ . Для  $Tl(III)$  хорошими соосаждителями являются гидроксиды металлов, в частности  $MnO(OH)_2$  и  $Fe(OH)_3$  (они должны присутствовать не менее чем в 100-кратном избытке). Поэтому необходимо учитывать, что при выпадении из раствора осадков гидроксидов вместе с ними выделяется и  $Tl$ . Это его свойство использовано при водном выщелачивании после сплавления пробы с  $Na_2O_2$ , когда  $Tl$  остается в осадке вместе с полуторными оксидами. Галогениды  $Tl(III)$  могут быть выделены и с органическими коллекторами, например с осадком, образуемым метиловым оранжевым с *n*-диметиламиноазобензолом.

Для экстракционного выделения  $Tl$  предложено много органических реагентов, в том числе дитизон, диэтилдитиокарбамат, 8-оксихинолин, теноилтрифторацетон [51]. Но основное значение имеет извлечение галогенидов  $Tl(III)$  кетонами, сложными и низкомолекулярными простыми эфирами [20, 23]. До недавнего времени наибольшее распространение имела экстракция диэтиловым эфиром из 1 М НВг [23], но низкая температура кипения этого растворителя ( $34,5^\circ C$ ) вызывает большие затруднения в летнее время (и особенно в южных районах страны); поэтому предпочитают бутилацетат, избирательно и практически количественно извлекающий  $Tl$  из той же среды [12] преимущественно в виде  $HTlVg_4$ . Для поддержания  $Tl$  в степени окисления три в водную фазу добавляют бромную воду.

При хроматографическом выделении на колонке с сильноокислотным катионитом (КУ-1 и др.) из раствора с  $pH=4$ , содержащего ЭДТА, сорбируется  $Tl(I)$ , а  $Bi$ ,  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Hg$ ,  $Pb$  и  $Zn$  переходят в элюат; в присутствии пирофосфатов, тартратов или цитратов таким же путем  $Tl$  отделяют от  $Cd$ ,  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Pb$ ,  $Sb$  и  $Zn$  ( $Tl(I)$  может быть элюирован 2—6 М  $HCl$ ) [31]. При использовании анионита ЭДЭ-10П на нем задерживается  $Cd$ ,  $Hg$ ,  $Pb$ ,  $Sb$  и  $Zn$ , а  $Tl(I)$  остается в растворе.

Для гравиметрического определения  $Tl$  предложены как неорганические (бихромат, иодат, иодид, кобальтнитрит, хромат), так и многочисленные органические реагенты: для  $Tl(I)$  — 8-меркаптохинолин, тионалид, тиоацетамид, тиопроизводные салицилового альдегида; для  $Tl(III)$  — амидопирин, антипирин, 8-оксихи-

нолин, 5, 7-дибром-8-оксихинолин, диантипирилметан, диантипирилпропилметан. В ассортимент органических определений включены: для  $Tl(I)$  тионалид, для  $Tl(III)$  — диантипирилметан [8].

Ионы  $Tl^{3+}$  количественно осаждаются диантипирилметаном из хлоридных или бромидных растворов, соответственно состав осадка  $C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot HTlCl_4$  и  $C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot HTlBr_4$  (с последним из них фактор пересчета на  $Tl=0,2238$ ). Гравиметрическое определение  $Tl$  возможно в присутствии  $Bi$ ,  $Cd$ ,  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Sb$  и  $Zn$ ; но для этого необходимо предварительно окислить  $Tl(I)$  до степени окисления три.

При осаждении  $Tl(I)$  тионалидом [23] эта операция отпадает. Лимонно-желтый осадок тионалида таллия  $Tl(C_{12}H_{10}ONS)$  выделяется даже на холоду из слабощелочного ( $pH=9-12$ ) тартратного раствора таллия при действии ацетоновым раствором тионалида. Осадок нерастворим в ацетоне, устойчив при нагревании до  $110-130^\circ C$ ; методика позволяет определять от единиц до сотни миллиграммов  $Tl$ .

Из титриметрических методов наиболее распространены методы, основанные на реакциях окисления  $Tl(I)$  до  $Tl(III)$  сильными неорганическими окислителями (бихромат, бромат, иодат, перманганат и др.) или комплексобразования  $Tl(III)$  с ЭДТА.

Более удовлетворительно по воспроизводимости, точности и надежности комплексометрическое титрование. Его выполняют в присутствии различных индикаторов в прямом и косвенном вариантах, при низких значениях  $pH$  для  $Tl(III)$  и при высоких для  $Tl(I)$ . Для такого титрования предложено более 30 индикаторов из числа азокрасителей, трифенилметановых и др. Наибольшее распространение получили эриохром черный Т и ПАН; с последним из них при  $pH=2$  переход в точке эквивалентности из красно-фиолетовой в желтую окраску отчетлив, относительная ошибка титрования 0,45%. Но следует учитывать, что удовлетворительные результаты получаются только в случае отсутствия в титруемом растворе  $Cl^-$  и  $Br^-$ -ионов, образующих с  $Tl(III)$  мало-диссоциирующие анионы; поэтому при окислении  $Tl(I)$  нельзя применять  $Br$  и  $Cl$ . ПАН введен в рациональный ассортимент органических реактивов для комплексометрического определения таллия [8].

Для абсорбциометрического определения  $Tl(I)$  известно около полутора десятков цветных реакций, в том числе с дитизоном, диэтилдитиокарбаматом натрия, купфероном, 8-оксихинолином, однако при анализе минерального сырья их не применяют.

Многочисленные (более 30) цветные реакции иона  $Tl(III)$  можно разбить на три основные группы [8]. В первую входят реакции ацидокомплексов  $Tl$  с крупными катионами трифенилметановых, ксантеновых и других основных красителей. Образование их ассоциатов, как правило, сопровождается выделением трудно-растворимых осадков и углублением цвета. Эти ассоциаты экстрагируются органическими растворителями, что значительно повышает чувствительность реакций этого типа; но из-за их неспеци-



фичности необходимо предварительное отделение Tl от аналогично реагирующих ионов.

Ко второй группе относятся реакции образования окрашенных внутрикомплексных соединений. Реагенты, дающие реакции этого типа, содержат в своей молекуле способные к комплексообразованию атомные группировки. К третьей группе принадлежат окислительно-восстановительные реакции, основанные на окислении ионами Tl(III) некоторых органических соединений, содержащих аминогруппы. Реакции окисления сопровождаются заметным цветовым эффектом, но мало избирательны.

В растворе 1—3М HCl, насыщенном NaCl, ионы  $Tl^+$  при возбуждении линией ртути 254 нм флуоресцируют синим светом с максимумом излучения около 440 нм; в 10 мл раствора можно определять 0,1—20 мкг Tl, но многие элементы мешают выполнению анализа [23, 61]. Интенсивная флуоресценция  $Tl^+$  наблюдается и в твердых галогенидах аммония и щелочных металлов, а также в некоторых других солях; свечение кристаллофосфора на основе иодида цезия использовано для количественного определения 0,002 мкг Tl и более.

Другой тип люминесцентных реакций  $Tl^+$  основан на способности его бромидных ацидокомплексов  $[TlBr_2]^-$  или  $[TlBr_3]^{2-}$  давать с родамином 6Ж экстрагируемый толуолом (бензолом) ионный ассоциат; интенсивность флуоресценции его экстрактов пропорциональна содержанию [3]. Аналогично ионам Tl(I), ассоциаты с родаминовыми или акридиновыми красителями, флуоресцирующие в толуоловых (бензоловых) экстрактах, дает и галогенидный ацидокомплекс  $[TlX_4]^-$ . Из родаминовых красителей описаны реакции с родамином С и его этиловым и бутиловым эфирами [61]; из акридиновых — с акридиновым желтым, акридиновым оранжевым и акрифлавином. Практическое применение при анализе минерального сырья получило флуориметрирование с бутилродамином С.

При полярографическом определении таллий восстанавливается на ртутном каплющем электроде только в виде солей Tl (I), дающего во всех средах (кислых, нейтральных, аммиачных и щелочных) хорошо выраженную волну с  $E_{1/2}$  около  $-0,5$  В [25]. Такие комплексообразователи, как оксалаты, тартраты и цитраты, влияния на определение не оказывают. Можно полярографировать Tl и на фоне ЭДТА. В этом случае его определению не мешают олово и свинец, имеющие более отрицательные значения  $E_{1/2}$ , но Си должна быть отделена [54].

При определении Tl в горных породах, минералах, в полиметаллических рудах и продуктах их переработки пробы разлагают смесью  $HNO_3$  и HCl, отделяют Tl(III) от всех сопутствующих металлов экстракцией эфиром из HBr и полярографируют на фоне  $NH_4OH + (NH_4)_2SO_4$  с предварительным восстановлением до Tl(I) посредством  $Na_2SO_3$  [56]. По другому варианту, после описанного разложения и экстракционного выделения Tl его полярографируют на фоне  $H_2SO_4 + H_3PO_4$ . Если в пробе содержится более

10%  $\text{Cu}$ , таллий полярографируют на фоне 3 М  $\text{HCl}$ ; восстановителем  $\text{Tl}$  служит металлическое железо, которое одновременно цементирует  $\text{Sb}$  и остаток  $\text{Cu}$ . Метод применим для определения (из навески 1—5 г) от 0,001%  $\text{Tl}$  и выше.

В другом варианте разложение навески и экстракцию  $\text{TlBr}_3$  проводят как при абсорбиометрическом определении. Экстракт упаривают на водяной бане досуха, приливают 1—2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и для разрушения органических веществ немного  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$ , упаривают до дымления, после охлаждения приливают 5—10 мл воды; нейтрализуют раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , приливают 1 мл избытка аммиака, прибавляют 0,5—1 г сухого  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 3 капли 0,25%-ного раствора столярного клея и через 3—5 мин полярографируют.

Для амперометрического [48] определения используют реакции осаждения  $\text{Tl(I) KI}$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , но из-за относительно высокой растворимости образующихся солей и малой избирательности этот метод практически не применяют. Более надежны окислительно-восстановительные реакции, в которых ион  $\text{Tl(I)}$  титруют окислителем, а  $\text{Tl(III)}$  — восстановителем.  $\text{Tl(III)}$  определяют по анодному току окисления ионов  $\text{Br}^-$  при +1,3 В (с вращающимся платиновым микроэлектродом). Для этого ионы  $\text{Tl(I)}$  предпочтительно окисляют перманганатом или персульфатом и титруют в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  раствором  $\text{KBr}$ . При содержаниях таллия менее 0,1 мг в 20 мл раствора применяют 0,001 М  $\text{KBr}$ , при 0,1—1 мг — 0,01 М  $\text{KBr}$ , при большем содержании — 0,1 М  $\text{KBr}$ . При прямом титровании  $\text{Tl(I)}$  перманганатом вводят  $\text{Cl}^-$ , который связывает образующийся  $\text{Tl(III)}$  в комплексное соединение и тем самым понижает окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Tl(III)/Tl(I)}$ ; выпадающий сначала осадок  $\text{TlCl}$  не мешает определению, так как в ходе титрования он полностью растворяется вследствие окисления  $\text{Tl(I)}$  до  $\text{Tl(III)}$ . Предложены и другие окислители: броматы, иодаты, соли  $\text{Ce(IV)}$ .

Все основные, применяемые в практической работе методы определения таллия являются относительно простыми и нуждаются в использовании стандартных растворов. Обычно их готовят из нитрата таллия. Для этого 0,1303 г соли растворяют в 1 М  $\text{HNO}_3$  и этой же кислотой разбавляют до 100 мл. Полученный раствор, содержащий 1 мг  $\text{Tl(I)}$  в 1 мл, разбавляют водой до требуемой концентрации в день применения.

## 7.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАЛЛИЯ

### 7.3.1. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

#### 7.3.1.1. ЭМИССИОННО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ

Полуколичественное определение. Методика рекомендована для определения таллия  $n \cdot 10^{-3}\%$  и более и относится к VII категории точности [44]. Методика используется для качественной оценки руд и горных пород на  $\text{Tl}$ . Анализ проводят по



линии 276,787 нм так, как описано при определении Ga (см. раздел 5.3.1.1).

Количественное определение таллия (вместе с In). Методика рекомендована для определения таллия в сульфидных и силикатных рудах с содержанием его от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-2}\%$  [44].

Навеску порошка анализируемой пробы смешивают и растирают в ступке с равным количеством  $K_2SO_4$ . Из полученной смеси берут три навески по 40 мг, помещают в чашку нижних угольных электродов и далее поступают так же, как и при определении индия (см. раздел 6.3.1.1). Содержание в пробе 1—3% Ni мешает определению Tl вследствие наложения линии Ni 377,55 нм на линию Tl 377,51 нм (контрольная линия Ni—380,714 нм).

#### 7.3.1.2. ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ

Методика рекомендована для определения таллия в концентратах переработки руд при его содержании от  $1 \cdot 10^{-2}$  до 1,0% [41].

Навеску образца 0,5—1 г разлагают при нагревании с  $HNO_3$  и  $HCl$ ; при неполном разложении пробы вводят  $HF$  и  $H_3PO_4$ . Раствор упаривают до 2—3 мл и разбавляют в мерной колбе до 25—50 мл. Дальнейший ход анализа проводят так, как описано при определении Ga (см. раздел 5.3.1.2). Запись спектра проводят в интервале 375—379 нм.

#### 7.3.1.3. ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ

Методика рекомендована для определения таллия в рудах при его содержании  $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}\%$  [12].

Для определения таллия навеску 1 г помещают в платиновую чашку и нагревают на песчаной бане со смесью, состоящей из 2—3 мл  $HF$  (40%), 4 мл  $HClO_4$  и 1—2 мл концентрированной  $HNO_3$ . Раствор с осадком выпаривают почти досуха, затем прибавляют 4—5 мл  $HClO_4$  и вновь выпаривают до полного удаления паров  $HClO_4$  (не перекаливать, как и при последующих выпариваниях). Добавляют 2—3 мл  $HClO_4$ , прогревают раствор, обмывают стенки чашки небольшим количеством воды и фильтруют в стакан вместимостью 100 мл. Выпаривают фильтрат досуха на песчаной бане. Сухой остаток растворяют в смеси, состоящей из 5 мл 2 М  $HBr$  и 5 мл бромной воды. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 50—100 мл, добавляют 5 мл бутилацетата и встряхивают 1 мин. После расслоения нижнюю водную фазу переводят в другую воронку и экстракцию повторяют добавлением 5 мл бутилацетата. Водную фракцию отбрасывают, бутилацетатные экстракты объединяют и в течение 1 мин дважды промывают 5 мл 1 М  $HBr$ , насыщенной бутилацетатом. Органический раствор переливают в мерную колбу вместимостью 10—25 мл и определяют Tl на пламенном спектрофотометре по линии 535 нм (спектрограф

ИСП-51 с камерой ФЭП-1, ФЭУ-17 и самописцем ПС1-02 для фотоэлектрической регистрации интенсивности линий; пламя ацетилен-воздух). Для построения градуировочных графиков помещают в стаканы вместимостью 100 мл стандартные растворы, содержащие 1; 5; 10; 20; 30; 50; 100; 200—1000 мкг Тl, приливают 1 мл  $\text{HClO}_4$  и выпаривают растворы на бане досуха. Сухой остаток растворяют в 5 мл 2 М  $\text{HNO}_3$  и 5 мл бромной воды, экстрагируют 5 мл бутилацетата; повторную экстракцию и дальнейшие операции проводят по ходу анализа.

### 7.3.2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

#### 7.3.2.1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ

Методика рекомендована для определения таллия в стандартных растворах и относится к I категории точности [23].

Кислый раствор, содержащий 10—25 мг Тl, нейтрализуют 2 М раствором  $\text{NaOH}$  до розовой окраски фенолфталеина, прибавляют 0,5—1 г тартрата натрия, 10—20 мл 2 М  $\text{NaOH}$  и разбавляют водой до 100 мл. Приливают 3—5 мл 1%-ного ацетонового раствора тионалида. Для коагуляции осадка раствор нагревают до кипения, охлаждают до комнатной температуры, фильтруют через стеклянный фильтр № 4, промывают холодной водой, затем ацетоном. Фильтр с осадком высушивают до постоянной массы при 100—110°С и взвешивают. Коэффициент пересчета на Тl — 0,4859.

#### 7.3.2.2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ

Комплексонометрическое определение таллия. Методика рекомендована для определения таллия в стандартных растворах и относится к I категории точности [23].

Аликвотную часть, содержащую 20—30 мг Тl(I), разбавляют до 100 мл 0,5—1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляют 0,5 г  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и кипятят несколько минут до разложения его избытка. Приливают 2 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  до появления светло-желтой окраски от осаждающегося Тl(OH)<sub>3</sub>; затем 1 М раствором монохлоруксусной кислоты по универсальной индикаторной бумаге доводят рН до 2, прибавляют несколько капель 0,1%-ного спиртового раствора ПАН и титруют 0,01 М раствором ЭДТА до изменения окраски из красно-фиолетовой в желтую, 1 мл 0,01 М раствора ЭДТА соответствует 2,044 мг Тl.

По косвенному варианту [42, 60] к окисленному персульфатом раствору Тl(III) добавляют 5 мл 0,1 М раствора комплекса Mg с ЭДТА, одну каплю 0,1%-ного раствора метилового красного, нейтрализуют аммиаком до желтой окраски, приливают 2 мл буферного раствора с рН=10 (содержащего в 1 л 54 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 350 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), вводят немного смеси эриохромчерного Т с  $\text{NaCl}$  (1 : 100) и титруют 0,1 М ЭДТА до перехода красной окраски в синюю.



Абсорбциометрическое определение таллия с кристаллическим фиолетовым. Методика рекомендована для определения Тl в рудах и горных породах в интервале содержания от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-2}\%$  \*.

Для абсорбциометрического определения Тl в различных видах минерального сырья преимущественно применяют его соединения с кристаллическим фиолетовым, абсорбцию измеряют в толуоловом (бензоловом) экстракте [3, 59]. Хлоридный ацидокомплекс  $[TlCl_4]^-$  образует с этим основным красителем нерастворимый в воде ассоциат, извлекаемый малополярными органическими растворителями. Его экстракцию проводят из 2М  $H_3PO_4$ , содержащей 0,2М  $Cl^-$ . Понижение концентрации  $H_3PO_4$  вызывает уменьшение избирательности метода, а ее повышение приводит к неполному извлечению Тl.  $Tl^+$  окисляют предварительно до  $Tl^{3+}$  пероксидом водорода. Стабильность окраски экстракта зависит от чистоты применяемого экстрагента, поэтому следует пользоваться растворителями марки х. ч. или перегнанными. Краны делительных воронок должны быть очищены от смазки. Чтобы придать экстракту большую стабильность, его смешивают с ацетоном. При этом устойчивость окраски практически не ограничена во времени.

Спектр светопоглощения смешанного с ацетоном экстракта представляет собой полосу в пределах 510—630 нм, с максимумом при 595 нм (рис. 11). Абсорбцию измеряют на спектрофотометре, на фотоколориметре ФЭК-56 или ФЭК-М с зеленым светофильтром. Измерение на спектрофотометре в кюветах с толщиной слоя 50 мм позволяет определять в 25 мл раствора от 0,3 до 10 мкг Тl; на фотометре ФЭК-56 со светофильтром № 7 абсорбция на 10% ниже (пределы определения 0,4—12 мкг); такой же предел определения достигается и на ФЭК-М с жидкостным светофильтром Ж-59 \*\*, а с зеленым стеклянным из комплекта прибора можно определять лишь от 1 и до 12 мкг таллия.

В указанных выше условиях извлечение Тl высокоизбирательно: экстрагируемые соединения с красителем образуют только Au(III), Hg(II) и Re(VII). За 1 мкг Тl могут быть приняты 1,1 мкг Au, 1000 мкг Hg(II) или 3000 мкг Re. Извлечение Тl снижается на 10% в присутствии 0,25 мг Ag, 5 мг V, 15 мг W, 60—70 мг Cr(III) или 1 г  $HNO_3$ . В условиях определения Sb не реагирует

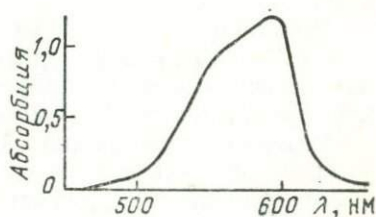


РИС. 11. Спектр светопоглощения экстракта в толуоле соединения Тl (III) с кристаллическим фиолетовым

\* Инструкция НСАМ № 68-X [50].

\*\* 15%-ный раствор  $Na_2CrO_7$ ,  $l=20$  мм; 7%-ный раствор  $Cu(NO_3)_2$ ,  $l=20$  мм.

с красителем, Fe и Mo связывают в фосфатные комплексы и они не мешают определению таллия.

Материал вскрывают смесью кислот, а затем обработкой HCl содержимое переводят в хлориды; при такой обработке часть Hg улетучивается, а основная часть Ag выпадает в осадок. Для восстановления Au и оставшихся в растворе Hg и Ag до металлов в кипящий раствор погружают медную спираль или пластинку. Таким образом, полностью устраняют мешающее влияние до 1 мг Au и 25—30 мг Hg и Ag. После кислотной обработки Cr, содержащийся в породе в виде хромита, обычно остается в нерастворимом остатке. Основной вариант анализа применим, если анализируемая навеска содержит не более 1 мг Au, 1—2 мг Re, 5 мг V и 10—15 мг W.

При более высоких содержаниях перечисленных элементов, а также при высоком содержании Sn исследуемый материал вскрывают сплавлением с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  в железном тигле. Сплав выщелачивают водой, добавляют немного  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и отфильтровывают содержащие Tl гидроксиды. Большая часть Au, Cr, Re, Sn, V, W остается в фильтрате. Осадок растворяют в HCl и продолжают анализ так же, как и в основном варианте. Малые количества Tl отделяются с гидроксидами не полностью; при его содержании 1—10 мкг возможны потери Tl до 30%. В некоторых природных материалах Tl связан с силикатной частью породы. При их вскрытии  $\text{SiO}_2$  отгоняют в виде  $\text{SiF}_4$ , для удаления фтора остаток обрабатывают HCl. В зависимости от состава материала используют различные способы разложения пробы.

*Силикатные породы и окисленные руды с содержанием  $\text{SiO}_2$  более 15—20%.* Навеску 0,1—1 г\* помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 5—10 мл HF, 5—10 мл HCl ( $d=1,19$ ) и медленно упаривают на водяной бане почти досуха. Если навеска разложилась не полностью, то обработку HF и HCl повторяют. Приливают в чашку 5—10 мл HCl ( $d=1,19$ ) и избегая перегрева, вновь упаривают досуха. Прибавляют 5—10 мл HCl ( $d=1,19$ ), 30—40 мл воды и нагревают до растворения солей. Раствор переносят в стакан вместимостью 100 мл и упаривают на водяной бане досуха.

*Сульфидные руды.* Навеску руды 0,1—1 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, приливают 25—30 мл HCl (1:1) и слабо нагревают в течение 10—15 мин. Затем добавляют 5—10 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,40$ ) и упаривают на водяной бане досуха. Приливают 10—15 мл HCl (1:1), обмывают стекло и стенки стакана водой и нагревают до растворения солей. Раствор фильтруют через плотный фильтр в стакан вместимостью 100 мл и промывают осадок небольшим количеством воды, подкисленной HCl. Фильтрат упаривают досуха. Если сульфидная руда содержит большую силикатную часть, нерастворимый остаток помещают вместе с фильтром в платиновую чашку, подсушивают, озоляют фильтр при темпера-

\* Если в пробе содержится органическое вещество, навеску предварительно обжигают при температуре не выше 400 °C.



туре не выше  $450^{\circ}\text{C}$  и остаток обрабатывают  $\text{HF}$  и  $\text{HCl}$ , как указано выше для силикатных пород. Сухой остаток после обработки  $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$  растворяют в  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ), раствор присоединяют к фильтрату от нерастворимого остатка и упаривают досуха.

*Руды, содержащие мешающие элементы* (более 0,01—0,02%  $\text{Au}$ , 0,2%  $\text{Re}$ , 0,5%  $\text{V}$ , 5%  $\text{Cr}$ , 1%  $\text{W}$  или  $\text{Sn}$ ). Навеску не более 0,5 г сплавляют в железном тигле с 3 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , сплав выщелачивают водой и добавляют 5—10 капель  $\text{H}_2\text{O}_2$  или 0,5 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Осадок коагулируют на водяной бане, отфильтровывают, растворяют на фильтре в теплой  $\text{HCl}$  (1:1), собирая жидкость в стакан, в котором выщелачивали плав. Раствор упаривают на плитке до объема приблизительно 5 мл, переносят на водяную баню и выпаривают досуха.

*Трудновскрываемые руды.* Навеску руды 0,1—1 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 5—10 мл  $\text{HF}$ , 5—10 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,40$ ) и 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Нагревают до появления паров серной кислоты, охлаждают, обрабатывают водой и снова нагревают до появления паров серной кислоты. Обработку водой повторяют дважды, после чего продолжают нагревание до полного прекращения выделения паров серной кислоты. К остатку в чашке прибавляют 10—20 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ), немного воды и нагревают до растворения солей. Содержимое чашки переносят в стакан вместимостью 100 мл и упаривают досуха.

К сухому остатку хлоридов, полученному одним из перечисленных способов, приливают 25 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:4) и 10 мл воды, нагревают раствор до кипения и погружают в него медную спираль, предварительно промытую разбавленной  $\text{HNO}_3$  и водой. Через 10 мин прекращают нагревание, вынимают спираль и обмывают ее небольшим количеством воды. Если спираль покрыта налетом  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$  или  $\text{Hg}$ , повторяют цементацию до тех пор, пока не прекратится выделение этих металлов. Отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают фильтр 1—2 раза водой или, если осадок быстро оседает на дно стакана, декантируют раствор в другой стакан вместимостью 100 мл. Объем фильтрата доводят (упариванием или разбавлением) приблизительно до 30 мл.

К остывшему раствору приливают 1 мл 25%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$ , 7—8 капель пероксида водорода и оставляют не менее чем на 40 мин (можно до следующего дня). Раствор переносят в делительную воронку, доливают объем водой до 40 мл, приливают 20 мл толуола (бензола), 0,5 мл 0,2%-ного раствора кристаллического фиолетового и взбалтывают в течение 1 мин. Через 10—15 мин сливают водный слой, сразу же отбирают пипеткой с грушей в сухой стакан 15 мл экстракта, приливают 10 мл ацетона и перемешивают. Измеряют абсорбцию экстракта при толщине слоя 5 см, используя в качестве раствора сравнения смесь бензола с ацетоном в отношении 3:2.

Если известно, что анализируемая навеска содержит более 14 мкг  $\text{Pt}$ , то после стояния с пероксидом водорода раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доливают водой до

метки. Отбирают аликвотную часть, добавляют в нее недостающее (до 25 мл) количество раствора  $H_3PO_4$  (1:4), переносят в делительную воронку и продолжают анализ, как указано выше. По ходу анализа ведут контрольный опыт. Содержание Tl в растворе определяют по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в стаканы вместимостью 100 мл приливают 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 мл стандартного раствора, содержащего 4 мкг/мл Tl, по 25 мл  $H_3PO_4$  (1:4), добавляют раствор  $FeCl_3$ , пероксид водорода и далее поступают так же, как и при подготовке испытуемого раствора. Абсорбцию растворов измеряют по отношению к нулевому раствору.

Флуориметрическое определение таллия с роданином 6Ж. Методика рекомендована для определения Tl в рудах и горных породах в интервале содержаний  $2 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-3}\%$  \*.

Ассоциат Tl с роданином 6Ж экстрагируют толуолом (бензолом) из 7,5 M  $H_2SO_4$ , содержащей 0,2 M  $Br^-$ . Ионы  $Tl^{3+}$  восстанавливают до степени окисления один раствором  $TlCl_3$ , который в количествах, рекомендуемых инструкцией, не оказывает заметного влияния на флуоресценцию экстракта. Содержание Tl определяют визуальным сравнением яркости флуоресценции экстрактов испытуемого раствора и растворов стандартной серии при ультрафиолетовом возбуждении (от 0,1 до 1 мкг Tl) или измерением ее интенсивности на флуориметрах ФАС-1, «Анализ-1», ФО-1 или других (0,05—2 мкг Tl) [61].

Флуоресцентную реакцию с роданином 6Ж дают также бромидные комплексы Au, Ga, Hg, In, Sb и Sn. Мешают определению As, Bi, Fe. Для отделения Tl окисляют до степени окисления три и экстрагируют его бромид диэтиловым эфиром из 1 M раствора HBr; вместе с ним в эфирную вытяжку переходит лишь Au (полностью) и частично Hg, In, Sb (вместо эфира Tl(III) можно извлекать из 1 M HBr бутилацетатом) [12, 20]. Золото в горных породах встречается в весьма малых количествах (кларковое содержание  $10^{-7}\%$ ) и его мешающее действие ограничено теми редкими случаями, когда оно превышает 2—3 г на 1 т породы. Содержание Sb в исследуемом материале до 0,2% не мешает определению. Если процесс отделения сопутствующих элементов повторить дважды, то определение возможно и при больших содержаниях Sb. Ртуть в горных породах присутствует в небольших количествах и не создает затруднений при определении Tl: она частично улетучивается при разложении проб, а кроме того эфир из 1 M раствора HBr извлекает лишь около 3 отн. % бромида Hg. Если содержание индия в исследуемом материале выше  $5 \cdot 10^{-4}\%$ , то для его более полного отделения от таллия бромид Tl экстрагируют эфиром из 0,5 M раствора HBr.

При флуориметрическом определении Tl с роданином 6Ж необходимо пользоваться дистиллированной водой, не содержащей

\* Методика составлена Л. И. Земцовой (ВИМС).



органических веществ, и чистыми реактивами, качество которых проверяют контрольным опытом. Содержание Тl в контрольном опыте должно быть менее 0,05—0,1 мкг.

В зависимости от состава материала и содержания в нем Тl навеску 0,1—1 г разлагают по одному из вариантов, описанных при фотометрическом определении с кристаллическим фиолетовым, и упаривают досуха.

При содержании Тl ниже  $5 \cdot 10^{-4}\%$  сухой остаток, полученный одним из указанных выше способов, растворяют в смеси, состоящей из 10 мл 2 М НВг и 10 мл бромной воды, и раствор упаривают досуха (не следует сильно нагревать раствор, чтобы не удалить бром раньше, чем он окислит Тl до степени три). Сухой остаток растворяют при слабом нагревании в той же смеси, раствор охлаждают, переносят в делительную воронку вместимостью 100 мл (делительную воронку предварительно промывают 1 М раствором НВг, насыщенным эфиром\*) и ополаскивают стакан 1—2 раза 3—5 мл той же смеси. Приливают 30 мл эфира, насыщенного 1 М НВг и, закрыв воронку пробкой, встряхивают 1,5—2 мин. Сливают водный слой в другую делительную воронку, вновь приливают 30 мл эфира, насыщенного 1 М НВг, и повторяют экстракцию. Водный слой отбрасывают, а эфирные вытяжки соединяют и промывают освободившуюся воронку 1—2 мл эфира, насыщенного 1 М НВг. Объединенные эфирные вытяжки промывают два раза по 3 мл 1 М раствором НВг, насыщенным эфиром, встряхивая каждый раз в течение 15—20 с (промывание эфирной вытяжки НВг способствует удалению посторонних элементов, которые в небольших количествах всегда переходят в экстракт).

При разложении силикатных пород смесью HF и HCl органическое вещество породы (если оно присутствует) частично попадает в эфирную вытяжку. В таком случае эфирный экстракт, промытый НВг, быстро фильтруют через сухой фильтр без воронки в маленький стакан и промывают фильтр 2 раза 3—5 мл эфира, насыщенного НВг.

При содержании Тl выше  $5 \cdot 10^{-4}\%$  сухой остаток, полученный после разложения материалов, обрабатывают смесью, состоящей из 10 мл 2 М НВг и 30 мл бромной воды, и упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в такой же смеси, раствор переносят в делительную воронку вместимостью 100 мл (делительную воронку предварительно промывают 0,5 М раствором НВг, насыщенным эфиром), ополаскивают стакан 1—2 раза 3—5 мл той же смеси и дважды экстрагируют эфиром, насыщенным 0,5 М НВг. Эфирные вытяжки соединяют и промывают 2 раза по 3 мл 0,5 М НВг, насыщенной эфиром, встряхивая по 15—20 с.

---

\* В делительную воронку вместимостью 500 мл вливают 200 мл диэтилового эфира, 20 мл 2 М НВг, 20 мл бромной воды и встряхивают в течение 5 мин. После отстаивания и разделения слоев получают 1 М раствор НВг, насыщенный эфиром, и эфир, насыщенный 1 М НВг. Хранят в склянках с притертыми пробками. Готовят в день применения. Аналогично готовят взаимно насыщенные эфир и 0,5 М НВг, но берут 10 мл НВг и 30 мл бромной воды.

Промытую эфирную вытяжку сливают в жаростойкий стакан вместимостью 100 мл, накрывают часовым стеклом и удаляют эфир упариванием на слабо нагретой водяной бане под тягой (избегать бурного кипения эфира!). Приливают 3 мл  $H_2SO_4$  (1:1), нагревают на плитке до появления паров серной кислоты, осторожно прибавляют несколько капель  $H_2O_2$  и продолжают нагревание. Если нужно, обработку  $H_2O_2$  можно повторить. По окончании окисления органического вещества раствор охлаждают, обмывают стекло и стенки стакана водой и вновь выпаривают до выделения паров  $H_2SO_4$ . Обмывание стакана водой и выпаривание повторяют еще 2 раза, причем последний раз выпаривают почти досуха. Добавляют 10 мл воды, слегка нагревают, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 25 мл, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

В стакан вместимостью 50 мл отбирают аликвотную часть раствора (5, 10 или 15 мл) и упаривают на водяной бане досуха (если при этом раствор темнеет от имеющегося в нем органического вещества, то последнее дополнительно сжигают, как указано выше). Сухой остаток растворяют в 10 мл 7,5 М  $H_2SO_4$  и переносят раствор в делительную воронку вместимостью 25 мл. Добавляют точно 0,1 мл 5%-ного раствора  $TiCl_3$  в  $HCl$  (1:1) и, через 5 мин — 0,5 мл 40%-ного раствора  $KBr$ , 0,1 мл 0,25%-ного водного раствора роданина 6Ж и 7 мл толуола (бензола). Раствор перемешивают после добавления каждого реактива. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 1 мин. Органический слой сливают в сухую пробирку для флуориметрического определения. Интенсивность флуоресценции испытуемого раствора и серии растворов сравнивают визуально при ультрафиолетовом облучении или измеряют на флуориметре.

При работе на приборе ФАС-1 или «Анализ-1» используют цилиндрические кюветы, первичный светофильтр «546 нм» и вторичный — ОС-13; на флуориметре ФО-1 — первичный светофильтр — стекла ЖС-12 (3 мм) + СЗС-21 (3 мм) + СС-5 (2 мм); вторичный — ЖС-4 (3 мм) + ОС-12 (3 мм) + ОС-13 (3 мм); можно пользоваться и жидкостными скрещенными светофильтрами [61]. Содержание  $Ti$  в растворе определяют по градуировочным графикам.

Для построения градуировочного графика в делительные воронки вместимостью 25 мл вводят по 5 мл 7,5 М  $H_2SO_4$  и отмеривают микропипеткой 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 1,5 и 2 мл стандартного раствора с содержанием в 1 мл 1 мкг  $Ti$ . Доливают все растворы до 10 мл 7,5 М  $H_2SO_4$  (обмывая его горло делительных воронок), прибавляют по 0,1 мл раствора  $TiCl_3$  и через 3—5 мин — 0,5 мл 40%-ного раствора  $KBr$ , 0,1 мл 25%-ного раствора роданина 6Ж и 7 мл толуола (бензола). После прибавления каждого реактива растворы перемешивают. Содержимое воронок энергично встряхивают в течение 1 мин. Водный слой отбрасывают, а органические экстракты сливают в сухие пробирки и фотометрируют. Одновременно с анализом ведут контрольный опыт на реактивы. При визуальном определении растворы сравнения готовят



в диапазоне от 0 до 1 мкг Тl, с интервалом 0,1 мкг. Они устойчивы в течение 2—3 сут.

Флуориметрическое определение таллия с бутилродамином С. Методика рекомендована для определения таллия от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-3}\%$  в рудах и горных породах [3, 37].

Бутилродамин С образует флуоресцирующий ассоциат с  $[TiCl_4]^-$ . Максимум светопоглощения экстракта находится при  $\lambda = 560$  нм, флуоресценции около 590—595 нм (граница скрещения светофильтров около 580 нм). Предел обнаружения при минимальных реактивных загрязнениях 0,005 мкг Тl. Для повышения избирательности и снижения предела обнаружения метода сначала извлекают Тl с кристаллическим фиолетовым (см. абсорбциометрическое определение), а затем этот краситель замещают в экстракте встряхиванием с сернокислым раствором, содержащим  $Cl^-$ ,  $TiCl_3$  и бутилродамин С.

Зависимость степени извлечения ассоциата с кристаллическим фиолетовым от концентрации  $H_3PO_4$  в интервале 1,9—2,1 М незначительна; отклонение на  $\pm 0,1$  М от заданной концентрации  $H_2SO_4$  в растворе для замещения изменяет извлечение приблизительно на 1%. Выход Тl в конечный экстракт 75—77%. Градуировочный график прямолинеен до 1,6 мкг таллия.

Как было отмечено при абсорбциометрическом определении, при извлечении Тl с кристаллическим фиолетовым из фосфорнокислых растворов экстрагируются аналогичные соединения Au (III) и в незначительной степени Re (VII), Hg и Sb (V), а также бесцветный галогенид платины. Но присутствие в растворе для замещения Ti (III) обеспечивает восстановление большей части Au, Hg, Pt и Re до низкой степени окисления, Sb (III) сохраняет способность образовывать с ним экстрагируемый ассоциат. За 0,01 мкг Тl могут быть приняты 50 мкг Au и около 200 мкг Hg; поведение Pt и Sb нестабильно; в наиболее неблагоприятном случае помехи от 0,5—2 мкг Pt, обусловленные образованием ее ассоциата с бутилродамином С, могут достигать величины, эквивалентной 0,1 мкг Тl. Как и при определении с одним кристаллическим фиолетовым, вследствие «конкурирующего» взаимодействия с ним других элементов экстракция Тl уменьшается приблизительно на 10% в присутствии 10—20 мкг Au, 0,25 мг Ag, 5 мг V, 15 мг W или 1 г аниона  $NO_3^-$ . Для отделения мешающих элементов их цементируют на металлической меди в кипящем растворе пробы. Поведение Sb остается нестабильным.

При анализе проб, содержащих большие (десятки миллиграммов) количества Hg и Sb, их после вскрытия пробы отгоняют в виде бромидов; 3-кратная отгонка, в условиях указанных в прописи, обеспечивает достаточно полное удаление до 100 мг каждого из них. Sb(III) может быть удалена из конечного экстракта промывкой сернокислым раствором бутилродамином С (разделение основано на различной прочности хлоридных комплексов элементов; в водную фазу переходит более 99% Sb и не свыше 20% Тl).

Таким образом, применение метода ограничивают только повышенные содержания V и W; анализируемая навеска или ее часть, используемая для определения, не должны содержать более 2—3 мг V и 15 мг W. Возможны затруднения, связанные с образованием осадка в фосфорнокислом растворе; при анализе проб с повышенным содержанием элементов, образующих малорастворимые фосфаты, используют навеску не более 0,2—0,3 г.

В зависимости от состава материала используют различные способы разложения навески.

*Горные породы.* Навеску 1 г или меньшую помещают в платиновую чашку, приливают  $5 \pm 0,2$  мл  $H_3PO_4$  (1 : 1) и 30—35 мл смеси (1 : 1) HF и  $HNO_3$ ; нагревают на слабо нагретой песчаной бане для удаления легколетучих кислот. Переносят чашку на электроплитку и нагревают при постоянном помешивании до тех пор, пока содержимое перестанет пениться. Обмывают стенки чашки водой и вновь упаривают на песчаной бане до сиропообразного состояния. Растворяют остаток в 15—20 мл воды при нагревании и переносят раствор в стакан вместимостью 100 мл.

*Сульфидные руды и минералы.* Навеску руды помещают в платиновую чашку, смачивают водой, добавляют 25—30 мл HF и упаривают на песчаной бане досуха (если проба не содержит значительных количеств кремнекислоты, отгонку кремния можно не делать). Остаток переносят HCl (1 : 1) в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 7—10 мл  $HNO_3$  ( $d=1,4$ ) и выпаривают на песчаной бане до объема 1—2 мл. Упаривают на водяной бане досуха. Приливают 5 мл HCl ( $d=1,19$ ) и снова упаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют при нагревании в  $15 \pm 0,5$  мл  $H_3PO_4$  (1 : 5)\*.

Полученный одним из описанных способов раствор нагревают до кипения и погружают в него предварительно очищенную  $HNO_3$  и промытую водой медную спираль, выдерживают на песчаной бане при слабом кипении 20—25 мин. Обмывают стенки стакана и спираль водой (при наличии заметных количеств нерастворимого остатка или восстановившихся элементов пробы раствор отфильтровывают); упаривают раствор (фильтрат) до объема 15—17 мл и охлаждают. Если предполагают, что содержание Tl в навеске может составлять более 1,5 мкг, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл и доливают воды до метки. В этом случае к отобранной для определения аликвотной части добавляют недостающее количество разбавленной 1 : 5  $H_3PO_4$  (например, 12 мл при аликвотной части 5 мл, 9 мл при аликвотной части 10 мл и т. д.), упаривают до 15—17 мл и охлаждают. Ко всему раствору пробы или отобранной аликвотной части добавляют 10—12 капель пероксида водорода,  $2 \pm 0,2$  мл смеси хлоридов (равные

\* При анализе проб с высоким содержанием Hg или Sb проводят отгонку бромидов. После упаривания азотнокислого раствора досуха обмывают стенки стакана водой, добавляют 5—7 мл 7 M HBr и упаривают до объема 2—3 мл на песчаной бане, затем на водяной досуха. Эту операцию повторяют трижды, после чего добавляют HCl и продолжают анализ, как указано в основном тексте.



объемы 20%-ных растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NaCl}$ ), перемешивают и оставляют на 1—2 ч или до следующего дня.

Подготовленный раствор переводят в отградуированную на 20 мл пробирку с притертой пробкой, доливают водой до метки, перемешивают, приливают  $6 \pm 0,1$  мл толуола (бензола),  $1 \pm 0,1$  мл 0,2%-ного раствора кристаллического фиолетового, встряхивают в течение 1 мин (краситель следует добавлять непосредственно перед экстракцией, так как в присутствии окислителя он быстро разрушается) и оставляют на 15—20 мин. Затем при помощи пипетки с грушей переносят экстракт в сухую пробирку, далее приливают его в пробирку с притертой пробкой, содержащую  $2,5 \pm 0,1$  мл раствора для замещения\* и встряхивают 30 с. Операции отбора экстракта и раствора для замещения следует проводить одновременно не более чем с четырьмя пробами\*\*. Выдерживают не менее 15—20 мин, не отделяя экстракт от водной фазы. Непосредственно перед измерением флуоресценции переносят экстракт с помощью пипетки с грушей в кювету флуориметра. Измерения на флуориметре «Анализ-1» проводят в прилагаемой к прибору пробирке. Первичный светофильтр — стекло с максимумом пропускания 546 нм; вторичный — стекло ОС-13; на приборе ФО-1 в кювете длиной 1 см; первичный светофильтр — стекла ЖС-17 (толщиной 3 мм) + СЗС-22 (9 мм); вторичный — ЖС-4 (3 мм) + ОС-13 (3 мм) + ОС-14 (3 мм) [61].

Для построения градуировочного графика в пробирки для экстракции отбирают 0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 мл стандартного раствора, содержащего 1 мкг  $\text{Ti}$  в 1 мл (он не должен содержать  $\text{NO}_3^-$ ), приливают  $15 \pm 0,5$  мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1 : 5),  $2 \pm 0,2$  мл раствора смеси хлоридов, 10—12 капель пероксида водорода, оставляют на 1—2 ч и далее поступают так, как при анализе проб.

---

\* Непосредственно перед применением к 50 мл 7,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ос. ч. или х. ч.) добавляют 5 мл 0,25 М  $\text{HCl}$ , 1 мл 15%-ного раствора  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  и 5 мл 0,06%-ного водного раствора бутилродамина С; раствор встряхивают в течение 30 с с 20—30 мл толуола, который затем отбрасывают.

\*\* При анализе проб с высоким содержанием  $\text{Sb}$  экстракт, после замещения в нем реагента, переносят в пробирку, содержащую  $2 \pm 0,1$  мл промывного раствора (50 мл 7,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавлением 10 мл 0,06%-ного бутилродамина С) и встряхивают в течение 30 с ( $\text{Sb}$  при этом полностью переходит в водную фазу, большая часть  $\text{Ti}$  остается в экстракте). Такую же операцию проводят с растворами, используемыми для построения градуировочного графика.

## 8. ГЕРМАНИЙ

### 8.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕРМАНИЯ

Средние содержания (в  $10^{-4}\%$ ) германия в различных породах имеют следующие значения [10]: ультраосновные (дуниты) 2; основные (базальт, габбро) 1,5; средние (диориты, андезиты) 1,5; кислые (граниты, гранодиориты и др.) 1,4; осадочные (глины, сланцы) 2; среднее содержание в земной коре 1,4.

Германий — аналог кремния, и основная масса его рассеяна в виде изоморфных примесей в различных силикатных породах; при их разрушении он частично увлекается гидроксидами железа и других металлов, поэтому содержание германия в некоторых железных рудах повышено (в осадочных до  $10^{-3}\%$ ). Обнаружен он также в сульфидных рудах и минеральных водах. Вхождение германия в силикатные и сульфидные минералы объясняется близостью ионных радиусов  $\text{Ge}^{4+}$  и  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ — $\text{Fe}^{3+}$  и атомных радиусов  $\text{Ge}$ — $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ — $\text{Zn}$ — $\text{As}$ , что приводит к соответствующим изоморфным замещениям. Практический интерес представляет постоянное присутствие германия в каустобиолитах — лигнитах, бурых и каменных углях, при переработке которых он концентрируется в пылях и золе. Хорошо известно накопление германия и в почвенном гумусе и торфах, что связано с его сорбцией из растворов: в почвах находится около  $10^{-4}\%$   $\text{Ge}$  [38].

Собственные минералы германия очень редки и практического значения для его промышленного получения не имеют [38, 59].

	Содержание Ge, %
Аргиродит $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot (\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_2$	3,6—7
Канфильдит $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot (\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_2$	до 1,8
Германит $\text{Cu}_2 (\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Zn})_2 (\text{S}, \text{As})_4$	6—10
Реньерит $(\text{Cu}, \text{Fe})_2 (\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Zn})_2 (\text{S}, \text{As})_4$	5,7—7,7
Ультрабазит $11\text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{GeS}_2 \cdot 28\text{PbS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_3$	2,2
Штоттит $\text{FeH}_2(\text{GeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29
Флейшерит $(\text{Pb}, \text{Ge}, \text{Ga})_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,7
Игоит $(\text{Pb}, \text{Ge})_2\text{O}(\text{SO}_4) \cdot \text{OH}$	7,3

Германий входит в состав минералов других элементов; его содержание (и сопутствующих ему других рассеянных металлов) в обычных горных породах и минералах приведено ниже [38, 59]:

Содержание Ge, %		Содержание Ge, %	
Бокситы	0,0001—0,0005	Барит	0,0003—0,0002
Известняки, мергели	0,00001—0,00013	Гематит	0,0001—0,008
Кварциты	0,0002—0,0043	Касситерит	0,0005—0,02
<b>Пегматиты</b>	<b>0,00012—0,00042</b>	Магнетит	0,00006—0,01 (до 0,1)
Полевые шпаты	0,00005—0,0067	<b>Пиrolюзит,</b>	
Слюда	до 0,01	псиломелан	0,0001—0,0004
Борнит, ковеллин, халькопирит	0,00005—0,04	Сера самородная	0,0003
Спирит, марказит	0,00004—0,01	Угли (зола)	до 0,05—0,1 (в единичных мало-зольных пробах до 1,0)
Сфалерит	0,0001—0,3		
Эваргит	0,001—0,5		



Поэтому при определении германия в минеральном сырье используют общие методы вскрытия вмещающих его минералов и пород. Силикаты обычно разлагают HF с добавлением HNO<sub>3</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, сульфиды — HCl с добавлением HNO<sub>3</sub> или их смесью с добавлением H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Сульфиды можно сплавлять с Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и спекать со смесями N<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+MgO, CaO+KNO<sub>3</sub> или K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+S [16].

Следует иметь в виду, что после сплавления с Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, переводящим некоторые элементы в анионы, германий значительно адсорбируется гидроксидами двух- и трехвалентных металлов и даже стенками железных тиглей. В случае перегрева при кислотном разложении проб на песчаных банях необходимо учитывать летучесть GeCl<sub>4</sub>. Точность определения германия в силикатах и сульфидов сильно зависит от способа разложения. При содержании в пробе менее 0,05% хлоридов и разложении смесью HNO<sub>3</sub> с HF GeCl<sub>4</sub> не образуется, поэтому потеря за счет его летучести нет; также не теряется он и в случае использования HF с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, но нагревание должно быть постепенным, а дымление непродолжительным. Лучший метод для силикатов — растворение смесью HNO<sub>3</sub>, HF и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Сфалериты и другие сульфиды быстро и без потерь разлагаются смесью HNO<sub>3</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

При определении германия в бурых и каменных углях пробы предварительно озоляют — без добавок или с введением «связывающих» веществ (щелочных или щелочноземельных солей). В первом случае потери германия минимальны, если температуру повышать постепенно (3,5° в 1 мин) и большую часть органического вещества сжигать при 400—500°С и обильном доступе воздуха (тогда улетучивания германия почти не наблюдается); непосредственное же прокаливание при 700°С может привести к потере до 30% Ge. По ГОСТу, для определения германия в бурых и каменных углях 1—2 г пробы, распределенной тонким слоем в фарфоровой лодочке, помещают в холодный муфель и при хорошей подаче воздуха повышают температуру в течение 2 ч до 550°С, а затем прокаливают при 600±25°С в течение 1,5—2 ч [38]. Однако надежнее считают сжигание с добавлением Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> или MgCO<sub>3</sub>; помогает окислению GeO до GeO<sub>2</sub> и смачивание пробы раствором Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Полученную золу можно разлагать нагреванием с концентрированной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. При химико-спектральном определении германия следует иметь в виду, что введение «связывающих» веществ, устраняющих потери в ходе озоления, задерживает и испарение германия из расплава пробы в угольном электроде.

Вследствие очень низкого содержания германия в природных образованиях источником сырья для его получения служат побочные продукты при переработке руд, в которых он находится в виде примесей. Основные из них — полупродукты и отходы производства черных и цветных металлов (особенно цинка) и продукты сжигания и переработки ископаемых углей — золы, пыли газоочистительных и силовых установок, продукты коксования и др.

## 8.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕРМАНИЯ

Германий — химический элемент главной подгруппы четвертой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Порядковый номер 32, атомная масса 72, 59.

Природный германий состоит из пяти стабильных изотопов с массовыми числами 70 (20,5%), 72 (27,4%), 73 (7,7%), 74 (36,7%) и 76 (7,7%) (в скобках указано их содержание в природном элементе). При их облучении достаточно мощным потоком нейтронов образуются искусственные радиоактивные изотопы с атомными массами 71, 73, 74, 75 и 77. Нейтронно-активационное определение германия проводят по изотопу  $^{77}\text{Ge}$  ( $T_{1/2}=11,3$  ч) с энергией  $\gamma$ -квантов 264 кэВ. Литературные данные о применении нейтронно-активационного анализа для геологических проб очень ограничены. Отмечен предел обнаружения германия (0,02 мкг) после облучения пробы потоком тепловых нейтронов плотностью  $10^{12}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·с);  $\gamma$ -спектрометрическим методом без химического выделения можно определять в медных рудах до  $2 \cdot 10^{-3}\%$  Ge [38]. Радиохимическое выделение значительно снижает нижнюю границу определяемых содержаний элементов; экстракция из 8 М HCl с последующей дистилляцией из 6 М HCl позволила определить в метеоритах до  $2 \cdot 10^{-7}\%$  Ge [63]. Из-за сложности оборудования нейтронно-активационный метод определения германия при массовом анализе минерального сырья не применяется.

В невозбужденном атоме германия электроны распределяются по орбиталям в следующем порядке:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ .

При возбуждении глубинных электронов *K*- или *L*-уровней (потоком электронов или жестким рентгеновским излучением [33]) в рентгеновском спектре германия возникают следующие линии (в скобках дана длина их волны в нм):  $K_{\alpha_1}$  (0,1254),  $K_{\alpha_2}$  (0,1258),  $K_{\beta_1}$  (0,1129),  $L_{\alpha_2}$  (1,0436),  $L_{\beta_1}$  (1,0173) [9], используемые в рентгеноспектральном анализе. Предел обнаружения рентгенофлуоресцентным методом достигает 0,005—0,01% Ge, его применение описано при анализе золы углей, цинковых руд и геологических проб [38]. Однако такой предел обнаружения для большинства природных проб совершенно недостаточен. Он может быть снижен до 0,0001% путем предварительного химического концентрирования (отгонка  $\text{GeCl}_4$  и осаждение германомолибдата цинхонина), но и при таком усложнении анализа он по пределу обнаружения не превышает более простые абсорбциометрические способы определения.

При рентгенорадиометрическом определении [33] с фильтрующими элементами Zn и Ga линии германия  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$  свободны от помех со стороны других элементов; анализу по линии  $K_{\beta_{1,2}}$  мешает Ga, по линии  $L_{\alpha_1}$  — Au, Hg, Tl, по  $L_{\alpha_2}$  — Hg и Tl, по  $L_{\beta_{1,2}}$  — Os, Re, W [63]. Источниками возбуждения могут служить следующие радиоактивные изотопы:  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{147}\text{Pm}$ ,  $^{170}\text{Tm}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ .

Однако нижняя граница определения этим методом —  $n \cdot 10^{-3}\%$



[63]— для анализа подавляющего большинства природных проб неудовлетворительна.

Четыре электрона внешней оболочки ( $4s^2, 4p^2$ ) являются валентными. Энергии ионизации ( $\text{Ge}^0-\text{Ge}^+-\text{Ge}^{2+}-\text{Ge}^{3+}-\text{Ge}^{4+}$ ) соответственно 7,88; 15,93; 34,21; 45,7 эВ [44]. По летучести свободных элементов и оксидов германий находится непосредственно за In и Ga; за ним следуют элементы группы железа. В отличие от оксидов сульфид германия испаряется очень быстро и занимает в ряду летучести третье место (за Hg и As), далее находятся Cd, Pb, Sb, Bi и Zn. Из расплавов смесей кремнекислых соединений германий начинает поступать в пламя сразу же после зажигания дуги, одновременно с хорошо летучими составными частями расплава [44].

При испарении и возбуждении нейтральных или ионизированных атомов германия в электрической дуге, искре или высокотемпературном пламени газовой горелки возникает линейчатый спектр. Дуговой спектр изучен в интервале от 167 до 1114,5 нм, искровой — между 203,5 и 900 нм. В интервале содержаний германия в пробах 0,001—1% его линии появляются и усиливаются в следующем порядке: 303,906; 265,118; 265,158; 269,135; 270,963; 241,737; 258,919 нм.

При наличии в пробах больших количеств свинца (галенит) и кремния определение германия по линиям 265,118 и 265,158 нм затрудняется, так как в этой области спектра появляются сплошная полоса PbO и интенсивная полоса молекулярного спектра SiO.

В зависимости от источника возбуждения спектра абсолютные пределы обнаружения германия достигают: в дуге постоянного тока 0,1 мкг, в «медной» искре 0,05 мкг. При вдувании порошков руды в дугу предел обнаружения германия часто значительно снижается, особенно если в пробах находятся его хорошо летучие сульфидные соединения. Он зависит и от используемых спектральных приборов: на дифракционном спектрографе ДФС-13 по линии 303,906 нм можно определять от 0,0001% Ge, на кварцевом приборе ИСП-28—0,001% Ge. По аналитической линии 265,118 нм в угольной дуге при вдувании в пламя и при испарении из канала угольного электрода предел обнаружения 0,001%.

Определению германия по наиболее чувствительным линиям 303,906 и 265,118 нм мешают значительные количества Fe, Al, Pb, V, Nb, Mo, Cr, U (более 10%), Ta, W (более 1%) и 10-кратные количества индия (по линии 303,906 нм) [21, 44].

При количественном анализе руд и горных пород на спектрографе ДФС-13 пробы разбавляют буферной смесью, состоящей из CdS, в которую в качестве внутренних стандартов вводят 0,003% Sn и 0,3% Bi. Малые содержания германия определяют по паре линий Ge 303,906 — Sn 303,412 нм и Ge 303,906 — Bi 307,666 нм [21]. В железных рудах на приборе ИСП-30 германий определяют по линии 265,118 нм, элементом сравнения служит Sb (линии 267,064 и 287,792 нм); пробы разбавляют в соотношении 2 : 1 рабочей смесью, состоящей из равных количеств кварца и серы с

добавлением 5%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Этим путем доступны определению 0,0001—0,01% Ge [44]. При анализе природных проб на спектрографе СТЭ-1 (или ДФС-13) в качестве внутреннего стандарта предложено ввести в смесь 2,5% Bi (в виде  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), аналитическими парами линий служат (нм): Ge 303,906 — Bi 303,518 или Bi 302,464; Ge 265,118 или Ge 265,158 — Bi 262,791.

*Германий* — серебристо-белый очень твердый и хрупкий металл, в химическом отношении он относительно инертен, потому что поверхность покрыта тонкой оксидной пленкой. При комнатной температуре он устойчив к действию кислорода воздуха. В воде, HCl и разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  он нерастворим; концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании и  $\text{HNO}_3$  переводят его в  $\text{GeO}_2$ . Смесь HCl и  $\text{HNO}_3$  быстро растворяет металлический германий с образованием легколетучего  $\text{GeCl}_4$ . Растворы едких щелочей на него не действуют, но при прибавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  (а также в расплавах щелочей) он растворяется с образованием германатов.

В соответствии с разностями потенциалов ионизации обеих пар из четырех электронов его внешней оболочки возможно образование ионов с внешними оболочками  $4s^2(\text{Ge}^{2+})$  и  $3d^{10}(\text{Ge}^{4+})$ . Соединения  $\text{Ge}^{2+}$  неустойчивы и легко окисляются до соединения  $\text{Ge}^{4+}$ . Германий образует оксиды, галогениды, сульфиды и многочисленные комплексные соединения, преимущественно с кислородсодержащими лигандами [38]. Ниже рассмотрены те из них, которые имеют значение для анализа минерального сырья.

*Монооксид*  $\text{GeO}$ , черного или черно-бурого цвета, образуется при сжигании содержащих германий органических или углистых веществ. При комнатной температуре он устойчив к влаге и кислороду воздуха, но начинает окисляться при  $550^\circ\text{C}$ , выше  $700^\circ\text{C}$  — возгоняется; сильные окислители медленно переводят его в  $\text{GeO}_2$ .

*Диоксид*  $\text{GeO}_2$  существует в нескольких формах. Белая растворимая  $\alpha$ -форма образуется при гидролизе тетрагалогенидов германия или германатов щелочных металлов, незначительно растворима в воде (в 100 г при  $20^\circ\text{C}$  — 0,43 г, при  $100^\circ\text{C}$  — 1 г) и в кислотах, хорошо — в щелочах с образованием германатов; применяется для приготовления стандартных растворов германия. Диоксид может существовать и в виде нерастворимой  $\beta$ -формы, получаемой при прокаливании до  $200$ — $500^\circ\text{C}$   $\text{GeO}_2$ , содержащей немного солей или гидроксидов щелочных металлов [38]. При содержании  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  или  $\text{Al}(\text{OH})_3$  малые количества германия выделяются вместе с ними из нейтральных растворов [31]. Соединения четырехвалентного германия в растворах легко подвергаются гидролизу. В зависимости от концентрации ионов водорода германий может существовать в виде анионных, нейтральных и катионных гидроксокомплексов. Последние склонны к полимеризации, и соотношение между мономерными и полимерными формами определяется концентрацией германия и ионов водорода.

*Германаты* щелочных металлов  $\text{Me}_3\text{GeO}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{GeO}_4$  и др. растворимы в воде, остальные — труднорастворимы. Получаются они при прокаливании  $\text{GeO}_2$  с карбонатами щелочных или щелочнозе-



мельных металлов [38], при сплавлении проб руды с едкими щелочами и  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; при выщелачивании водой переходят в раствор. Германаты железа образуются при нагревании  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с соосажденной  $\text{GeO}_2$  до  $620\text{--}680^\circ\text{C}$ , при повышении температуры до  $900\text{--}910^\circ\text{C}$  они разлагаются на  $\text{GeO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [38].

*Дисульфид*  $\text{GeS}_2$ , белого цвета, получается при действии  $\text{H}_2\text{S}$  на сильноокислые растворы  $\text{GeO}_2$  и при ее нагревании с пиритом до  $800^\circ\text{C}$ ; сульфирование достигает 100%. При нагревании на воздухе дисульфид германия окисляется до  $\text{GeO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ; в воде на холоду гидролизуеться медленно, при кипячении — полностью. Соединение устойчиво к действию концентрированных  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; концентрированной  $\text{HNO}_3$  окисляется до  $\text{GeO}_2$  с выделением серы [38].

*Галогениды*. Тетрагалогениды германия — неполярные соединения, растворимые в органических растворителях; водой гидролизуются с образованием  $\text{GeO}_2$ . Наибольшее аналитическое значение имеет тетрагидрид  $\text{GeCl}_4$ . Получается он при действии  $\text{HCl}$  на  $\text{GeO}_2$ . Растворим в органических растворителях —  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и т. д. Малорастворим в концентрированной  $\text{HCl}$ , с повышением температуры растворимость еще уменьшается. В  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нерастворим и не разлагается ею [38]. Отгонка или экстракция  $\text{GeCl}_4$  — основной метод отделения германия от других элементов.

Тетрабромид  $\text{GeBr}_4$  и тетраиодид  $\text{GeI}_4$  также хорошо извлекаются инертными органическими растворителями. Первый —  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{CCl}_4$  из сернокислого раствора  $\text{KBr}$ , второй (на 99%) —  $\text{C}_6\text{H}_6$  из раствора 7 М по  $\text{HCl}$  и 0,5—1 М по  $\text{KI}$  [20].

Хлоридные и бромидные комплексы двухвалентного германия образуют экстрагируемые соединения с красителями группы роданинов. Восстановление германия (IV) производят гипофосфитом натрия или калия в солянокислой среде при нагревании. Из раствора 4—5 М по  $\text{HCl}$  и 0,5 М по  $\text{H}_2\text{SO}_4$  хлоргерманит роданина 6Ж экстрагируется бензолом; экстракт стабилизируется ацетоном [3, 38].

*Гетерополикислоты* германия с молибденом и вольфрамом образуются в кислых растворах (для германомолибденовой кислоты кислотность 0,1—0,15 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 0,2—0,3 М  $\text{HNO}_3$ ); с понижением концентрации ионов водорода они разлагаются, особенно быстро щелочами. В комплексных вольфрамо- и молибденогерманиевых гетерополикислотах вольфрам и молибден могут быть частично замещены ванадием с образованием тройной гетерополикислоты, которая менее устойчива, чем двойная. Двойные и тройные гетерополикислоты германия под действием восстановителей образуют так называемые «сини». Гетерополикислоты германия в желтой и синей формах экстрагируются полярными органическими растворителями. Их используют для фотометрического определения относительно высоких содержаний Ge (десятков и сотен микрограммов) [1].

*Оксалатные комплексы*. При избытке шавелевой кислоты образуется триоксалатгерманиевая кислота  $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , при недо-

статке — моно- и диоксалатный комплексы. Реакция между диоксидом германия и оксалат-ионами происходит лишь в кислой среде. Присутствие щавелевой кислоты в растворе препятствует многим реакциям германия с органическими реагентами. В комплексобразование с германием вступают и  $\alpha$ -оксикарбоновые кислоты — винная, лимонная, молочная и др. [39].

*Комплексы с ортодифенолами* играют важную роль в аналитической химии германия. С пирокатехином и некоторыми другими реагентами в водных растворах образуются два типа соединений: труднорастворимые нейтральные комплексы (с соотношением  $\text{Ge} : \text{R} = 1 : 2$ ), так называемые германий-дифенолы, и растворимые (с соотношением  $\text{Ge} : \text{R} = 1 : 3$ ) со свойствами кислот (фенолгерманиевые или тридифенолгерманиевые кислоты).

Осадки германийдифенолов выделяются при достаточно высокой концентрации германия. В  $0,01 \text{ M}$  растворе германия (IV) осадок дипирокатехингерманиевого комплекса образуется лишь при отношении пирокатехина к германию более, чем стехиометрическом. С повышением концентрации пирокатехина количество осадка сначала увеличивается, а затем уменьшается, так как германийдифенол переходит в трипирокатехингерманиевую кислоту. В кислых растворах образование германийдифенолов происходит более полно. Из  $0,02 \text{ M}$  раствора  $\text{GeO}_2$  в  $5 \text{ M}$   $\text{HCl}$  германий осаждается количественно при соотношении  $\text{Ge} : \text{R} = 1 : 5$ . Образование тридифенолгерманиевых кислот в растворе используют при алкалометрическом, спектрофотометрическом, полярографическом и амперометрическом определениях германия [38].

Используемые в аналитической химии германия комплексы дают и следующие реагенты.

*8-оксихинолин* в солянокислой среде образует труднорастворимое соединение в соотношении  $\text{Me} : \text{R} = 1 : 3$ . Этот комплекс экстрагируется органическими растворителями, степень экстракции зависит от природы экстрагента и значения его диэлектрической проницаемости. Осаждение оксихинолината германия и других элементов применяют при их групповом концентрировании из вод, почв и др. для последующего спектрального определения. 8-оксихинолин дает осадки и с гетерополикислотами германия, используемые при его гравиметрическом и титриметрическом определениях [1].

*Триоксифлуороны* образуют с германием труднорастворимые окрашенные в различные оттенки красного цвета комплексные соединения (с соотношением  $\text{Me} : \text{R} = 1 : 2$ ), которые при малой концентрации остаются в растворе в коллоидном состоянии, легко стабилизируемом защитным коллоидом. Комплексы не растворяются в обычных органических растворителях и не экстрагируются, но флотируются ими. Фенилфлуорон реагирует с германием в широкой области кислотности среды — от  $\text{pH} = 6$  до  $3,5 \text{ M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Фенилфлуороновый комплекс  $\text{Ge}$  извлекается некоторыми высшими спиртами, но экстракт имеет коллоидный характер и при стоянии из него выпадает осадок комплекса. Фенилфлуорон — наибо-



лее распространенный реагент для фотометрического определения Ge [31, 38, 45, 59] — используют и для осаждения германия из разбавленных растворов [38].

*Резарсон* взаимодействует с германием в кислой среде в соотношении  $Me : R = 1 : 1$ . Желтый цвет раствора реагента при возрастании концентрации Ge изменяется от желто-оранжевого до красно-оранжевого; он флуоресцирует розовым светом, наибольшая интенсивность светопоглощения и флуоресценции достигается в фосфорной кислоте. Эта реакция лежит в основе наиболее чувствительного флуориметрического определения германия [38]. Резарсон и продукт его взаимодействия с германием извлекаются изоамиловым спиртом, однако предел обнаружения германия при этом не изменяется.

При соосаждении малые количества германия выделяются с осадками гидроксидов двух- и трехвалентных элементов. Наиболее часто для этой цели применяют гидроксиды железа, реже — алюминия. Для отделения от коллектора обычно используют экстракцию или дистилляцию тетрахлорида. Для количественного соосаждения соотношение  $Me_2O_3 : GeO_2$  должно быть тем больше, чем меньше концентрация германия. При его содержании 0,01 мкг/мл соотношение  $Me : Ge$  должно быть в случае гидроксида железа не менее 100 ( $pH=6-9,5$ ), алюминия — 10 000 ( $pH=7-8$ ). Присутствие солей аммония способствует коагуляции осадка гидроксидов и улучшает соосаждение Ge. Мешают ему мышьяк и кремний: при их высоком содержании степень выделения Ge в осадок не превышает 20% (по-видимому, вследствие конкурирующего действия, приводящего к образованию соответствующих аرسенатов или арсенитов и силикатов металлов-соосадителей) [38].

Из солянокислых растворов фтористый калий при  $18-20^\circ C$  выделяет Ge в виде гексафторгерманата, вместе с ним осаждаются Al, V, Nb, Sc, Ta, Ti, Zr, V. При спектрографическом определении германия используют его осаждение фосфоро-молибдатом аммония, а выделение танином с 8-оксихинолином применено для получения групповых концентратов микроэлементов, в том числе и германия.

Фенилфлуоронат германия в отсутствие защитного коллоида выпадает в осадок. При малых количествах для его соосаждения необходим коллектор — фенилфлуоронаты других металлов. Наиболее удобным может быть, фенилфлуоронат Sb (III), который хорошо захватывает германий. Этот метод использован для выделения германия из природных вод [38].

Для экстракции германия наиболее часто используют его галогенидные соединения и в первую очередь тетрахлорид; лучшие и более селективные для него экстрагенты — неполярные органические растворители, в частности  $CCl_4$ . Концентрация HCl очень сильно влияет на переход германия в органическую фазу. Из 5 M HCl экстрагируется 2—3% Ge, из 6 M — 7—8%, из 8 M и выше — 100% (коэффициент распределения для 7,3 M HCl око-

ло 7; 8 М — 50; 9 М — около 500). Равновесие при экстракции из 9 М HCl наступает быстро, достаточно взбалтывать раствор в течение 1—2 мин [38]. Реэкстракция германия из органической фазы происходит количественно при взбалтывании с водой или разбавленной соляной кислотой. Замена  $\text{CCl}_4$  такими растворителями, как  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ , мало снижает коэффициент распределения, но увеличивает экстракцию других элементов и отделение становится менее избирательным. Извлечение  $\text{CCl}_4$  из 9—10 М HCl — наиболее избирательный метод концентрирования Ge и его отделения от мешающих элементов [31].

Германий можно также экстрагировать бензолом в виде  $\text{GeI}_4$  из сернокислых растворов, содержащих иодид, практически количественное извлечение происходит из 5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащей 1 моль KI, или из 5,5 М кислоты, содержащей 0,5 моль KI [20]. Используют и некоторые другие экстрагенты [51].

Сравнение методов дистилляции  $\text{GeCl}_4$  с HCl и его экстракции  $\text{CCl}_4$  показало их равноценность в смысле точности, но экстракция быстрее и удобнее [31, 45, 59]; теперь это основной метод выделения Ge при анализе минерального сырья.

Для хроматографического отделения германия неорганические ионообменники и катионообменные смолы малоэффективны. Наиболее подробно изучены аниониты. Сильноосновные аниониты сорбируют германий лучше, чем средне- или слабоосновные. Сорбция германиевой кислоты анионитами производится из слабокислых или слабощелочных растворов. Для разделения германия и мышьяка использован анионит ЭДЭ-10П в хлоридной форме. При  $\text{pH}=4$  германий полностью поглощается и вымывается 9 М HCl, этот способ предложен для определения германия в природных водах. Из слабощелочных растворов ( $\text{pH}=7,8-8$ ) германий сорбируется на анионите ЭДЭ-10П и АН-2Ф в хлоридной и сульфатной формах, десорбция производится 5 %-ным раствором NaOH. На анионите Даукс-1 германий сорбируется в хлоридной форме из 8 М HCl. Элюирование производят в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Аниониты АВ-17 и ЭДЭ-10П во фторидной форме использованы как сорбенты для концентрирования примеси германия при спектральном определении.

Метод распределительной хроматографии для отделения германия не получил широкого распространения. Газовая хроматография использована при определении германия в угле. Из сильносолянокислых растворов выдувают  $\text{GeCl}_4$  током азота и поглощают анионообменной смолой; десорбция производится водой или разбавленной соляной кислотой [38].

Для дистилляционного отделения используют легкую летучесть  $\text{GeCl}_4$ , позволяющую отделять германий от других элементов. При кипячении растворов 6 М по HCl происходит количественное выделение  $\text{GeCl}_4$ ; при концентрации выше 6 М могут происходить его потери, вызванные тем, что газообразный HCl трудно конденсируется и, не поглощаясь водой, увлекает с собой  $\text{GeCl}_4$  [38]. Вместе с германием может отгоняться As (III), который рекомендуют



окислять до As (V) добавлением в солянокислый раствор перманганата или бихромата [38].

При гравиметрическом определении способы осаждения и взвешивания германия в виде неорганических соединений —  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ , германомолибденовой кислоты — в настоящее время не применяются. Из десятка предложенных органических соосади-телей [1] наибольший интерес представляют 8-оксихинолин и его производные, осаждающие германий из кислых растворов, но на практике применяют способ, основанный на выделении германия 8-оксихинолином в солянокислом растворе германомолибденовой кислоты в виде труднорастворимого соединения  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}]_4\text{H}_4 \times [\text{Ge}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})$ . Осадок промывают и высушивают при  $110^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Благодаря большой молекулярной массе этого комплексного соединения, малому содержанию в нем Ge и высокой чувствительности реакции метод достаточно точен и может быть использован при определении германия в золах ископаемых углей и других объектах. Определению с 8-оксихинолином не мешают небольшие количества Pb, Sb, Se, Te; помехи от мышьяка значительно уменьшаются при проведении реакции при комнатной температуре [1].

Из предложенных титриметрических методов: оксидиметрических (иодометрическое титрование германия, восстановленного до двухвалентного состояния фосфорноватистой кислотой, или броматометрическое — выделение его в осадок германомолибдата 8-оксихинолина), комплексометрических и алкалиметрических [1]. Наибольшее значение имеют два последних.

С этилендиаминтетраацетатом в холодных слабокислых растворах (0,02—0,05 M по HCl) германий реагирует медленно, но при кипячении и 2—2,5 кратном избытке реагента реакция заканчивается в течение 7—10 мин. Комплекс достаточно прочен, вследствие этого прямое титрование германия невозможно, но при подходящем металлохромном индикаторе можно оттитровать избыток ЭДТА в аммиачном или кислом растворах солью двух-, трех- или четырехвалентного металла [38]. После предварительной экстракции  $\text{GeCl}_4$  и его рекстракции водой указанным путем можно определять 0,1—5 мг Ge, после дистилляционного выделения — 10—250 мг Ge; при оттитровании избытка ЭДТА раствором  $\text{ZnSO}_4$  индикатором может служить эриохром черный Т, в случае  $\text{ZnCl}_2$  — ксиленоловый оранжевый (титрование проводят при  $55$ — $60^\circ\text{C}$ ).

В связи с тем, что простые германиевые кислоты очень слабые, их непосредственное определение невозможно. Поэтому используют способность германиевых кислот к комплексообразованию, способствующему увеличению их кислотных свойств. Для этого применяют или многоатомные спирты — маннит, инверсионный сахар и др. ( в растворе получают одноосновные комплексные кислоты), или о-дифенолы с образованием двухосновных комплексных кислот, которые титруют щелочью. Из о-дифенолов предложены 2,3-диоксинафталин, пирогаллол, пирокатехин; чаще применяют последний из них. В качестве индикатора используют бромкре-

оловый пурпурный. Наиболее распространено в настоящее время алкалиметрическое титрование [38].

Абсорбциометрические методы при определении германия в минеральном сырье имеют наибольшее значение. Из неорганических соединений в абсорбциометрии применяли германомолибденованадиевую (или германомолибденовую) кислоту, продукт ее восстановления — германомолибденовую синь [1]. Для определения низ-

ТАБЛИЦА 8

Спектрофотометрические методы определения германия

Реагент	Среда; э страгент	$\lambda_{\text{max}}$	Объем, мл	Предел обнаружения, мкг
Ализариновый красный	pH=7	470	25	5—50
Молибдат+соль Мора	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	830	50	(5)—200
Молибдат+пиронин Ж	3,8—4,5 M HCl; C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	544	50	0,05—0,85
Молибдат+родамин 6Ж	3,8—4,5 M HCl; C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	546	50	0,04—0,65
Молибдат+родамин С	0,8—1,5 M HCl; C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	576	50	0,03—0,45
Пирокатехиновый фиолетовый	pH=5	550	(10)	7—85
То же	9 M HCl; CCl <sub>4</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	550	25	1—10
Резарсон	1—1,8 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	500	5	0,3—15
Родамин 6Ж	3—5 M HCl; C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	530	10	1,0—10
Хинализарин	pH=7	530	25	14—72
То же+желатин	pH=5	500	25	1,0—10
Фенилфлуорон	0,5—1,5 M HCl	505	25	1,0—25

ких содержаний используют только органические, к сожалению, недостаточно избирательные на германий реагенты, поэтому все методы связаны с его предварительным выделением. В табл. 8 дана краткая характеристика наиболее чувствительных спектрофотометрических методов с общедоступными реагентами [31, 45]. Некоторые дополнительные сведения приведены ниже.

Для комплекса германия с ализариновым красным С дано и другое значение максимума поглощения — 490 нм; фотометрирование (в кюветах с толщиной слоя 50 мм) проводят при 530 нм; в этих условиях в 50 мл раствора можно определять Ge при его содержании 4—75 мкг/50 мл.

Для определения Ge в виде молибденового комплекса в качестве восстановителей гетерополикислоты можно применять соль Мора, смеси сульфита, метабисульфита и метола или аскорбиновой и лимонной кислот (дифференциальная спектрофотометрия). Этот метод применим для определения Ge в присутствии SiO<sub>2</sub> и NH<sub>4</sub>F. Экстракты ионных ассоциатов, образуемых германомолибдатом с ксантовыми красителями, обладают интенсивной окраской; молярные коэффициенты погашения составляют для пиронина Ж — 66 000, для родамина 6Ж — 91 000, для родамина С — 134 000.



Из приведенных реагентов наибольшее распространение получил фенилфлуорон [31, 45, 59].

Для количественного флуориметрического определения германия число предложенных реагентов невелико. Для его определения в шлаке предложен ассоциат с ализаринкомплексом и родамином 6Ж, сфлотируемый  $\text{CCl}_4 + \text{CHCl}_3$  (1 : 4) и растворенный в смеси (1 : 1)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 0,1 М NaOH; в среде  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с резациетофеноном германий образует соединение, флуоресцирующее зеленовато-желтым цветом [38]. Практическое же значение имеет лишь резарсон.

Полярграфию мало применяют при анализе минерального сырья. Ион Ge (IV) в умереннокислых растворах не дает волны восстановления. В буферированных растворах в области  $\text{pH} = 6 - 12$  потенциал полуволны его восстановления ( $E_{1/2}$ ) до металлического и высота волны предельного диффузионного тока зависят от  $\text{pH}$ . В среде 0,1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 0,5 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с добавлением 0,01 % желатины  $E_{1/2} = -1,45$  В; в присутствии ЭДТА при  $\text{pH} = 5 - 9$   $E_{1/2}$  практически постоянен. В качестве полярграфических фонов наиболее часто употребляют фосфатно-комплексонные ( $\text{pH} = 8 - 9$ ,  $E_{1/2} = -1,38$  В), боратно-хлоридные ( $E_{1/2} = -1,5$  В) и карбонатно-комплексонные ( $\text{pH} = 7 - 9$ ,  $E_{1/2} = -1,5$  В) [25]. Последний нашел применение при определении больших содержаний германия в растворах с предварительной дистилляцией.

Двухвалентный германий в солянокислом растворе восстанавливается на ртутном каплюющем электроде до металла. Полярграфическое определение в солянокислом растворе проводят после восстановления Ge (IV) до Ge (II). Потенциал полуволны системы Ge (II)/Ge в 6 М HCl от  $-0,45$  до  $-0,5$  В. Определению мешают As, Pb, Sn, потенциалы которых близки к потенциалу восстановления Ge (II) [25].

Для полярграфического определения больших содержаний Ge в технологических растворах предложен метод с отделением от мешающих элементов дистилляцией  $\text{GeCl}_4$  из раствора 6 М по HCl. Отгоняющийся  $\text{GeCl}_4$  поглощают раствором NaOH, содержащим ЭДТА. Отгонку ведут до нейтрализации щелочного раствора, затем прибавляют буферную карбонатную смесь ( $\text{pH} = 7 - 9$ ) и полярграфируют. Метод рекомендован для определения Ge при его содержании в анализируемом растворе от 0,01 до 1 г/л.

Для амперометрического определения германия предложены три типа реакций [38, 48]: образование комплексных соединений с о-дифенолами и родственными им соединениями; титрование гетерополикислоты нитроном или диантипирилметаном; осаждение в виде германата магния. Титрование пирокатехином проводят по току восстановления германия при  $-1,76$  В в боратно-ацетатном буфере с  $\text{pH} = 7 - 9$ . Концентрация германия должна быть не менее  $4 \cdot 10^{-3}$  М. Вместо пирокатехина титрование можно проводить галловой кислотой в HCl, содержащей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Германомолибденовая гетерополикислота восстанавливается на Hg-капающем электроде и может быть осаждена нитроном в гли-

колевом буферном растворе с  $\text{pH}=2-2,5$ . Титрование германомолибденовой кислоты раствором диантипирилметана позволяет определять микрограммы Ge по анодному току окисления диантипирилметана; определению мешают As, P и Si.

Прост метод осаждения Ge раствором  $\text{MgSO}_4$ . Титрование ведут по току восстановления Ge на Hg-капающем электроде при  $-1,6$  В на хлоридно-аммиачном фоне. В объеме 15 мл можно титровать от 0,05 мг Ge и больше. Мешает определению As. Во всех случаях перед амперометрическим титрованием необходимо выделять Ge экстракцией  $\text{CCl}_4$  из 9 М HCl. Лаборатории, имеющие установки для амперометрического титрования, могут использовать этот метод для определения Ge в технологических продуктах и установки титра его стандартных растворов.

Все методы определения германия, применяемые на практике, являются относительными и нуждаются в использовании стандартных растворов. Обычно их готовят из диоксида германия. Навеску диоксида германия 0,1441 г, высушенного при  $100-105^\circ\text{C}$  (до постоянной массы), растворяют при нагревании на водяной бане в 20 мл воды, содержащей 0,5 мл 1 М раствора NaOH; затем прибавляют 2 капли раствора фенолфталеина, нейтрализуют слабой HCl с избытком ее в 2 капли и разбавляют до 100 мл водой. Полученный раствор с содержанием 1 мг/мл Ge (IV) разбавляют водой до требуемой концентрации.

### 8.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ

#### 8.3.1. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

##### 8.3.1.1. ЭМИССИОННО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ

Полуколичественное определение. Методика рекомендована для определения германия от  $10^{-4}\%$  и относится к VII категории точности [44]; используется для качественной оценки руд и горных пород на германий.

Анализ методом испарения проводят так, как это описано при определении галлия, и обнаруживают германий (при его содержании от 0,0005 до 0,003 %) по линии 303,906 нм.

Количественное определение в железных рудах. Методика рекомендована для определения германия от  $10^{-4}$  до  $10^2\%$  в железных рудах\*. Определению германия не мешают до 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO и  $\text{TiO}_2$ . Спектрограмму получают на спектрографе ИСП-28; освещение щели — стандартная трехлинзовая система, ширина щели 0,002 мм, высота 0,8 мм; фотографируемый участок спектра 260—290 нм.

Навеску анализируемого образца 0,1 г крупностью 200 меш. и 0,050 г буферной смеси (равные весовые части серы и кварца, содержащие 0,5%  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) тщательно истирают в ступке с добавлением спирта. Полученной смесью наполняют каналы двух электро-

\* Инструкция НСАМ № 7-С [50].



дов, имеющих следующие размеры (в мм): диаметр внешний 4,5, диаметр канала 3,5, глубина 5, длина проточной части электрода 6. Верхний электрод затачивают на усеченный конус с углом около  $45^\circ$  и с площадкой диаметром 2 мм. Электроды устанавливают в штатив и зажигают дугу. В первые 15—20 с горения дуги поддерживают силу тока 5—6 А, а затем увеличивают ее до 8—8,5 А. Спектр экспонируют в течение 1 мин. Дуговой промежуток, равный 3—4 мм, во время горения дуги поддерживают постоянным. Спектры анализируемых проб и образцов сравнения фотографируют дважды. На проявленной и высушенной пластинке фотометрируют линии Ge I—265,12; Sb I—267,06; Sb II—287,79 нм. При определении менее 0,0005—0,001% Ge для спрямления градуировочных графиков следует переходить от почернений к логарифмам интенсивностей и учитывать фон. Для этого на фотопластинке фотографируют спектр железа; затем строят характеристическую кривую фотопластинки и находят логарифмы интенсивностей. При этом удобно пользоваться расчетной доской.

### 8.3.2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

#### 8.3.2.1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ

Методика рекомендована для определения германия в стандартных растворах и относится к I категории точности [38].

К 50 мл нейтрального или слабощелочного раствора, содержащего 0,5—5 мг Ge, на каждый миллиграмм его двуокиси вводят по 2 мл 5%-ного водного свежеприготовленного раствора молибдата аммония (перекристаллизованного из спирта). Затем прибавляют 3 мл 10%-ной  $H_2SO_4$ . Появление лимонно-желтого окрашивания указывает на образование гетерополикислоты. Раствор разбавляют водой до 100 мл, через 5 мин прибавляют 9 мл  $HCl$  ( $d=1,19$ ) и тотчас же медленно при энергичном перемешивании вводят 20 мл 2%-ного уксуснокислого раствора 8-оксихинолина (20 г 8-оксихинолина растворяют в 120 мл концентрированной уксусной кислоты и раствор разбавляют до 1 л). Выделившийся осадок оставляют стоять при комнатной температуре около 3 ч, а при малом содержании Ge — на ночь. Отфильтрованный через сухой взвешенный фильтрующий тигель № 4 осадок промывают жидкостью, приготовленной добавлением к 1 л воды 7 мл  $HCl$  ( $d=1,19$ ) и 25 мл 2%-ного уксуснокислого раствора 8-оксихинолина, высушивают при  $110^\circ C$  до постоянной массы, охлаждают и взвешивают [1]. Коэффициент пересчета на диоксид германия 0,0426, на германий 0,0296.

#### 8.3.2.2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ

Алкалиметрическое определение германия. Методика рекомендована для определения германия в стандартных растворах и относится к I категории точности [1].

Стандартный раствор, содержащий 10—50 мг Ge, разбавляют до 150 мл водой, добавляют 1 мл 0,1%-ного раствора бромкрезолового пурпурного и по каплям 18 М раствор NaOH до перехода желтой окраски индикатора в пурпурную. После этого приливают по каплям при перемешивании раствор  $H_2SO_4$  (1 : 10) до желтой окраски индикатора и одну каплю избытка. Закрыв колбу воронкой, нагревают жидкость до кипения и кипятят 10 мин. Содержимое колбы охлаждают, ополаскивают воронку водой, разбавляют жидкость в колбе кипяченой и охлажденной водой до 200 мл и титруют 0,1 М раствором NaOH до появления красной окраски индикатора, устойчивой в течение 30 с (перетитрованный раствор имеет пурпурный цвет). После этого к жидкости прибавляют 0,7 г пирокатехина и титруют 0,1 М раствором NaOH из той же бюретки до красной окраски индикатора, устойчивой в течение 30 с. Содержание германия в пробе определяют по количеству 0,1 М раствора NaOH, израсходованного на титрование после добавления пирокатехина. По расчету 1 мл 0,1 М раствора NaOH соответствует 0,003 63 г Ge.

### 8.3.2.3. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ

Абсорбциометрическое определение германия с фенолфлуороном. Методика рекомендована для определения германия в рудах и горных породах в интервале содержания  $10^{-4}$ — $10^{-1}$  %\*.

В кислом растворе фенолфлуорон образует с Ge (IV) малорастворимое комплексное соединение красного цвета. При низком содержании Ge получается суспензия, которую стабилизируют добавлением защитного коллоида. Окраска такого коллоидного раствора изменяется от желтой в отсутствие германия, через оранжевую до розово-красной при его значительном содержании. Скорость образования окрашенного комплекса зависит от концентрации кислоты и фенолфлуорона: в растворе 0,5—1,5 М HCl и 0,003%-ном фенолфлуороне окраска развивается в течение 15—20 мин и лишь при очень малых концентрациях (0,25—2 мкг Ge в 25 мл) в течение 30 мин; она устойчива в течение 12—14 ч. Спектры поглощения комплекса германия и контрольного опыта представлены на рис. 12. Максимум светопоглощения коллоидного раствора фенолфлуороната находится около 504—505 нм, длинноволновая граница его полосы 550 нм, контрольного опыта 500 нм.

При работе на разных приборах в кювете с толщиной слоя 50 мм германий можно определять в следующих интервалах содержаний (в мкг): на спектрофотометрах СФД-2 и СФ-16 — 0,12—4,2; на фотоколориметре ФЭК-56 со светофильтром № 6 и ртутной лампой — 0,8—28; а с лампой накаливания — 0,6—20; на фотоколориметре ФЭК-М со светофильтрами зеленым и жидкостным \*\* 0,2—7.

\* Инструкция НСАМ № 70-X [50].

\*\* 20%-ный раствор  $K_2CrO_4$ ,  $l=3$  мм; 90%-ный раствор  $Cu(NO_3)_2$ ,  $l=20$  мм.



Есть указания на возможность снижения предела обнаружения путем экстракции фенилфлуороната Ge бензиловым спиртом из 0,5 М HCl [38].

В кислых растворах с фенилфлуороном реагируют Ti, Zr, Hf, Sn (IV), Nb, Ta, Sb (III), Mo, W; Fe (III) дает красно-бурую окраску. Окислители — V (V), Cr (VI), небольшие количества элементного хлора (выделяющегося в солянокислом растворе в присутствии высших соединений марганца) — окисляют фенилфлуорон, вызывая окраску, сходную с окраской германиевого комплекса. Большие количества хлора разрушают фенилфлуорон и обесцвечивают раствор. Фтор связывает германий в прочный комплекс и этим мешает определению.

Германий отделяют от мешающих элементов экстракцией  $CCl_4$  из 9М HCl. Мельчайшие капельки водной фазы, эмульгированные в экстракте, удаляют промыванием его той же кислотой. Из  $CCl_4$  германий реэкстрагируют водой [33].

В зависимости от состава материала используют различные способы разложения навески.

**Силикатные породы.** Навеску 0,1—1 г пробы помещают в платиновую чашку, приливают 15—20 мл смеси HF и  $HNO_3$  и упаривают на водяной бане досуха. Обмывают стенки чашки водой, добавляют 5—10 мл  $H_3PO_4$  (1 : 1), нагревают в течение 20—30 мин на водяной бане, затем до удаления воды на умеренно нагретой песчаной бане. Разложение заканчивают на электроплитке, доводя остаток до сиропообразного состояния. Во избежание перегревания раствора и превращения ортофосфорной кислоты в труднорастворимую метафосфорную в раствор перед нагреванием можно добавить около 0,5 мл  $H_2SO_4$  ( $d=1,84$ ). Появление белых паров служит сигналом к прекращению нагревания. Если анализируемый материал разложился не полностью, повторяют обработку его смесью  $HNO_3$  и HF и снова упаривают содержимое чашки до сиропообразного состояния. Если остаток окрашен в интенсивный фиолетовый цвет (присутствие высших соединений марганца), то прибавляют немного воды (0,3—0,5 мл) и небольшими порциями  $NaHSO_3$  до обесцвечивания и вновь упаривают до сиропообразного состояния. Если необходимо, еще раз добавляют  $NaHSO_3$ . По охлаждению должна получиться сиропообразная густая вязкая масса.

**Сульфидные породы.** Навеску 0,1—1 г пробы насыпают тонким слоем в широкую фарфоровую лодочку, помещают в холодный муфель, медленно повышают температуру до 500—600° С и прокали-

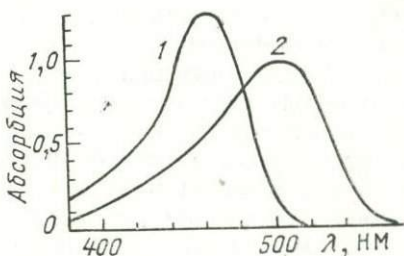


РИС. 12. Спектры светопоглощения водных растворов фенилфлуорона (1) и его комплекса с Ge (IV) (2)

вают при достаточном доступе воздуха в течение 2—3 ч (до выгорания сульфидной серы). Остаток переносят в платиновую чашку и разлагают  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  так же, как и силикатные породы.

*Угли.* Навеску от 1 до 5 г угля ( в зависимости от его зольности и содержания в нем германия) насыпают тонким слоем в фарфоровую лодочку и озоляют в муфеле. После полного сгорания углистого вещества золу переносят в платиновую чашку и разлагают  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  так же, как и силикатные породы. Если в угле содержатся хлориды, то золу обрабатывают 0,5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , отфильтровывают нерастворимый остаток и разлагают его смесью кислот, как силикаты. Фильтрат, содержащий хлориды, подщелачивают аммиаком, упаривают до небольшого объема и присоединяют к раствору, полученному при разложении кислотами нерастворимого остатка.

Сиропообразный остаток после разложения навески переносят в стакан вместимостью 50 мл с помощью 25 мл горячего 2%-ного раствора  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , закрывают стеклом и нагревают до растворения остатка. При анализе свинцовых проб может остаться большой белый осадок фосфата свинца, на что не следует обращать внимания. Раствор охлаждают, обмывают чашку 5 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ), присоединяют жидкость к основному раствору и вновь его охлаждают. Раствор переносят в делительную воронку (делительные воронки предварительно ополаскивают 9 М  $\text{HCl}$ ). Приливают 70 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ), добавляют 20 мл  $\text{CCl}_4$  и встряхивают в течение 2 мин. После разделения слоев  $\text{CCl}_4$  сливают во вторую делительную воронку вместимостью 100 мл, а водный слой еще раз экстрагируют 20 мл  $\text{CCl}_4$ ; органическую фазу присоединяют к первому экстракту во второй воронке, а водный слой отбрасывают.

Соединенные экстракты во второй делительной воронке 3 раза промывают по 1 мин порциями 10 мл 9 М  $\text{HCl}$ .

Промытый экстракт помещают в чистую делительную воронку, приливают 6 мл дистиллированной воды и взбалтывают в течение 1 мин. После разделения слоев органическую фазу сливают в другую воронку, а водную — в мерную колбу вместимостью 25 мл. Реэкстракцию повторяют еще 2 раза, прибавляя каждый раз по 6 мл воды. Водные вытяжки собирают в ту же мерную колбу, а  $\text{CCl}_4$  отбрасывают.

К объединенным водным вытяжкам объемом 20 мл прибавляют 2 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ), немного кристаллического  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (на конце штапеля) и 1 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора желатинины; после добавления каждого реагента раствор перемешивают. Добавляют 1,5 мл 0,5%-ного раствора фенилфлуорона\*, перемешивают, доливают водой до метки, снова перемешивают и оставляют на 1 ч, после чего измеряют абсорбцию растворов.

---

\* 0,25 г фенилфлуорона растворяют при нагревании на водяной бане и перемешивании в 450 мл 96%-ного этанола, в который добавлено 8 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и оставляют на ночь. Фильтруют его в колбу той же вместимости и доливают этанолом до метки.



Через ход анализа проводят контрольный опыт со всеми реактивами. При содержании в навеске более 25 мкг Ge объединенные водные вытяжки после подкисления и добавления  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , разбавляют водой до 25 мл и перемешивают. Отбирают 2—10 мл раствора, приливают 1 M HCl до 20 мл и продолжают анализ, начиная с прибавления желатины.

Содержание германия в растворах определяют по графикам, которые строят для содержаний германия до 10 и до 25 мкг.

1. В мерные колбы вместимостью 25 мл отмеривают 0; 0,2; 0,6; 1; 1,4; 1,8; 2 мл стандартного раствора, содержащего в 1 мл 5 мкг Ge. Приливают воду до объема 20 мл и 2 мл HCl ( $d=1,19$ ), перемешивают и продолжают прибавление реагентов, начиная с 1 мл желатины. Фотометрируют растворы одновременно с пробами при толщине слоя 50 мм.

2. В мерные колбы вместимостью 25 мл отмеривают 0; 1; 2; 3; 4; 5 мл стандартного раствора с содержанием Ge 5 мкг/мл, добавляют те же реактивы, что и для построения первого графика. Графики периодически проверяют, в частности, при приготовлении нового раствора фенилфлуорона.

Флуориметрическое определение германия с резарсоном. Методика рекомендована для определения германия в рудах и горных породах в интервале содержаний  $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-2}\%$ . С резарсоном наибольшие абсорбция и яркость свечения развиваются в растворе, 3 M по  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,5 M по HCl и  $2 \cdot 10^{-7}$  M по резарсону. Большой избыток реагента препятствует образованию флуоресцирующего комплекса. Максимальная интенсивность флуоресценции развивается через 40 мин после добавления реактива и не изменяется по меньшей мере в течение 1 сут.

Спектры абсорбции и флуоресценции резарсона и его комплекса с германием представлены на рис. 13. В спектре абсорбции реагента максимум находится при  $\lambda=430$  нм ( $\epsilon=2200$ ), в спектре абсорбции комплекса — около 500 нм ( $\epsilon=26\ 500$ ), излучения комплекса около 610 нм; контрольный опыт практически не флуоресцирует. При измерении яркости свечения на флуориметре ФО-1 со светофильтрами, имеющими границу скрещения при 590 нм, в 10 мл конечного раствора можно определять от 0,05 до 10 мкг Ge (при больших его содержаниях можно заканчивать анализ абсорбциометрическим путем).

Многие элементы мешают определению германия: Al при 100-кратном избытке, Cs, In и Zn при 1000-кратном по отношению к Ge усиливают флуоресценцию анализируемых растворов. Гасят ее 1 мкг Nb, 100 мкг Cu, 10 мг Fe. Кроме того, в растворе 3,2 M по  $\text{H}_3\text{PO}_4$  мешает ряд других элементов. При 10-кратном избытке ни один катион не отражается на результатах определения 0,05 мкг Ge [1]. При анализе минерального сырья для отделения Ge от сопутствующих элементов его экстрагируют  $\text{CCl}_4$  из 9 M HCl в виде  $\text{GeCl}_4$ . При соотношении водной и органической фаз 5 : 1 и многократной экстракции извлечение Ge превышает 97%, при соотношении 10 : 1 около 95%. Реэкстракцию можно совместить с образова-

нием комплекса, для этого экстракт германия встряхивают с солянофосфорнокислым раствором резарсона. Образовавшийся в водной фазе комплекс флуориметрируют после отстаивания и прояснения раствора (в зависимости от качества реактивов это может продолжаться от 15—20 мин до 1—2 ч).

При навеске от 1 до 0,1 г можно определять Ge при содержании от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-2}\%$ ; при его более высокой концентрации раствор, полученный после разложения навески, разбавляют и берут такую алиquotную часть,

чтобы в ней было от 0,05 до 10 мкг Ge.

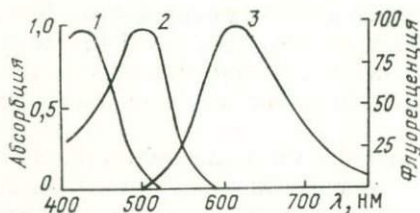


РИС. 13. Спектры светопоглощения (1, 2) и флуоресценции (3) водных растворов резарсона (1) и его комплекса с Ge (2, 3)

Навески проб в зависимости от их состава разлагают так же, как и при абсорбционном определении с фенилфлуороном. Сиропообразный остаток после разложения навески переносят 25 мл горячего 2%-ного раствора  $H_3BO_3$  в стакан вместимостью 50 мл. Раствор охлаждают, обмывают чашку 5 мл  $HCl$  ( $d=1,19$ ),

присоединяют жидкость к основному раствору и переливают в делительную воронку вместимостью 200 мл, которую предварительно ополаскивают 9М  $HCl$ . Приливают 70 мл  $HCl$  ( $d=1,19$ ), 10 мл  $CCl_4$  и взбалтывают в течение 1 мин. После разделения слоев органическую фазу переносят в другую делительную воронку и промывают в течение 1 мин 5 мл 9М  $HCl$ ; если промывная жидкость сильно окрашена, экстракт промывают еще раз. Затем его сливают в пробирку, добавляют 8 мл смеси 0,6М по  $HCl$  и 3,7М по  $H_3PO_4$  (ее готовят смешиванием 52 мл  $HCl$  ( $d=1,19$ ) с 250 мл  $H_3PO_4$  ( $d=1,7$ ) и разбавляют водой до 1 л) и 2 мл 0,005%-ного раствора резарсона\*. Жидкость взбалтывают в течение 1 мин и после полного разделения фаз измеряют интенсивность свечения водного слоя на флуориметре ФО-1 со стеклянными или жидкостными скрещенными светофильтрами (стеклянные: «первичный» — цветные стекла марок СЗС-22 толщиной 6 мм + ЖС-12 толщиной 3 мм; «вторичный» — марки КС-11 толщиной 3 мм; жидкостные: «первичный», содержащий 40 г нитрата меди в 100 мл раствора, толщина слоя 10 мм; «вторичный», содержащий 90 г бихромата натрия в 100 мл раствора, толщиной 20 мм) [51]. По ходу анализа ведут контрольный опыт со всеми реактивами.

Содержание германия в растворе определяют по графику, для построения которого делительные воронки ополаскивают 9М  $HCl$  и помещают в них 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1 мл стандартного раствора с

\* К навеске резарсона 0,005 г приливают 50 мл  $H_2O$  и нагревают почти до кипения; после охлаждения добавляют 50 мл ацетона, перемешивают и доливают водой до 100 мл.



содержанием Ge 1 мкг/мл, разбавляют водой до 25 мл, приливают 75 мл HCl ( $d=1,19$ ) и продолжают по ходу анализа, начиная с экстракции  $CCl_4$ .

При определении относительно высоких содержаний Ge в делительные воронки помещают 0; 1; 3; 5; 10 мл стандартного раствора (1; 3; 5; 10 мкг Ge) и анализируют, как указано выше.

Для определения германия в золе каменного угля золу помещают в платиновый тигель, выпаривают с раствором карбоната натрия, затем с HF. Остаток растворяют в 2,8 мл воды, приливают 0,2 мл концентрированной HCl, 1 мл  $H_3PO_4$  и 1 мл 0,005%-ного водно-ацетонового (1:1) раствора резарсона; флуориметрируют через 10 мин [1].

## 9. ОЛОВО

### 9.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОЛОВА

Олово относится к халькофильным элементам. Однако оно легко образует соединения с кислородом.

Большая устойчивость свободного диоксида олова (касситерита) по сравнению с его сульфидом предопределила химическое поведение олова в природных процессах земной коры.

Олово является достаточно распространенным элементом в земной коре. По данным С. Р. Тейлора, среднее содержание олова в земной коре  $2 \cdot 10^{-4} \%$ . Олово образует скопления руд различных минеральных и морфологических типов, однако в основном (выше 99%) оно находится в рассеянном состоянии в горных породах, где содержание олова в среднем  $(2,5-3) \cdot 10^{-4} \%$ .

Важное значение для понимания условий концентрации олова имеет его способность к изоморфизму, прежде всего зависящая от величины ионного радиуса, а также типа решетки и поляризации. Близость ионного радиуса  $\text{Sn}^{4+}$  к величинам ионных радиусов  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ , равных соответственно 6,9; 6,8 и 6,4 нм, определяет способность олова к изоморфизму во многих титанатах и тантало-ниобатах.

Халькофильный характер атомов олова препятствует его вхождению в силикатные минералы главной стадии кристаллизации магматического расплава. Олово преимущественно концентрируется в обогащенных щелочами остаточных магматических продуктах, обнаруживая тесную генетическую связь с гранитоидами и сопровождающими их пегматитами и кварцевыми жилами. Образование касситерита связано с избыточным количеством кислорода и недостатком серы, имеющим место в процессе кристаллизации гранитов. В условиях высоких температур и восстановительной среды при недостатке кислорода и избытке серы олово обычно сопутствует меди, свинцу, сурьме, серебру и другим тяжелым металлам.

В рассеянном состоянии олово присутствует во многих сульфидах — халькопирите, галените, сфалерите, пирите и др. — в количестве тысячных — сотых долей процента. Значительные количества олова, иногда имеющие промышленное значение, могут содержаться в виде изоморфных и механических примесей в гранатах, пироксенах, магнетите и боратах в скарновых месторождениях. Олово широко накапливается в бокситах, глинистых сланцах, песчаниках, известняках.

В настоящее время известно более 50 оловосодержащих минералов. Долгое время практический интерес среди минералов олова представлял один касситерит. В современных условиях промышленность может использовать руды, содержащие наряду с касси-



теритом также станнин, норденшельдит, франкеит и другие минералы олова и оловосодержащие силикаты (пироксены, гранаты и др.). Однако и сейчас все они, за исключением станнина, могут представлять только незначительный практический интерес в качестве попутных минералов: они мало распространены и содержат, как правило, относительно небольшое количество олова.

*Касситерит* (оловянный камень)  $\text{SnO}_2$  постоянно содержит примеси Fe, Mn, W, Nb, Ta, Sc, In, Zn, Ge, Ga, Ba, Zr, Si, иногда V, Sb, Ni, Se, что приводит к существенному колебанию в нем содержания олова от 68 до 78%. Некоторые примеси, например Nb, Ta, Sc, In, в касситеритах из месторождений отдельных формационных типов могут достигать промышленных концентраций и извлекаться попутно. Кроме кристаллического касситерита существует коллоидальная скрыто- и тонкокристаллическая его разновидность, носящая название «деревянистое олово». От касситерита «деревянистое олово» несколько отличается количественным и качественным составом примесей; в частности, в нем постоянно присутствуют в повышенных количествах As, Sb, а также Ag, Zn, Pb, Mo.

*Станнин* (оловянный колчедан)  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  — теоретический состав: Sn — 27,5% (практически содержание олова колеблется от 22 до 28%), Cu — 29,6%, Fe — 13,1%, S — 29,8%; помимо основных компонентов в станнине обычно присутствуют Zn (до 10%), Sb (до 3%), Pb (до 2%), Cd (до 1,5%), Ag (до 1%), Bi (до 0,2%). В зоне окисления станнин неустойчив и при разложении переходит в варламовит ( $\text{Sn}^{2+}$ , Fe) (O, OH), а затем в тонкозернистый касситерит и лимонит. Варламовит образует порошковатые, землястые легкорастворимые агрегаты; при обогащении обычно теряется.

Помимо отмеченных главнейших минералов олова оловорудных месторождений — касситерита и станнина широко известны шесть других оловосодержащих минералов:

	Содержание Sn, %
Норденшельдит $\text{CaSnB}_2\text{O}_6$	53—75
Тиллит $\text{PbSnS}_2$	30,5
Цилиндрит (килиндрит) $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{14}$	26,6
Франкеит $\text{Pb}_5\text{Sb}_2\text{Sn}_3\text{S}_{14}$	9,5—17,4
Гулсит ( $\text{Fe}^{2+}$ , Mg) ( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ ) $\text{VO}_5$	11,9
Канфильдит $\text{Ag}_6\text{SnS}_6$	10,1

В мировой практике оловодобычи с известной условностью можно выделить два основных промышленно-технологических типа оловянных руд: хорошо обогащаемые (преимущественно малосульфидные) руды жильных и жиллообразных месторождений и труднообогатимые (многосульфидные) руды жильных и жиллообразных месторождений.

Особо нужно отметить промышленный тип оловоносных скарнов, представляющих собой труднообогатимые руды. Характерной особенностью руд является наличие значительного количества сростков касситерита, «позволяющих отнести руды к мелкокрупленным.

Касситерит-скарновые руды для территории СССР являются новым минеральным типом оловянных руд и в настоящее время промышленное значение их невелико. Однако широкое распространение оловянных скарнов создает большие перспективы для их промышленного освоения в ближайшем будущем. Содержание олова в рудах в среднем 0,3—0,6%; главными рудообразующими минералами являются касситерит, станнин, норденшелдид, шеелит, халькопирит, сфалерит, датолит, попутными компонентами — W, Cu, Zn, В, In, Cd, Bi, As, CaF<sub>2</sub>.

В отличие от месторождений касситерит-силикатной формации, в которых промышленные скопления олова связаны исключительно с касситеритом, в скарнах значительное количество олова входит в состав силикатов (граната, пироксена), которые наряду с касситеритом приобретают практический интерес. В этом состоит одна из важных особенностей касситерит-скарнового типа руд.

В настоящее время в СССР освоены жильные и жильообразные месторождения легко- и среднеобогатимых руд (соответственно силикатного типа касситерит-силикатной формации, кварцевого и частично грейзенового типов касситерит-кварцевой формации и многосульфидного типа касситерит-силикатной формации). Содержание олова в пределах рудных залежей изменяется от  $10^{-2}$  до  $n \cdot 10\%$  при среднем содержании до 1% и больше.

Минеральный состав руд довольно сложный. Число наиболее распространенных минералов порядка 20—25. Главным компонентом легкообогатимых руд, имеющим большое промышленное значение, является касситерит, значительно реже встречается станнин и гидроксиды олова. Из попутных полезных компонентов, извлекаемых в сульфидные концентраты, отмечаются In, Pb, Zn, Cu, реже W, Au, Ag и Co, но они не оказывают решающего влияния на оценку месторождения, так как имеют незначительное распространение и характеризуются довольно низкими содержаниями Cu, As, Sb ( $n-10^{-3}\%$ ); Pb, Zn, W, Bi ( $10^{-1}-10^{-3}\%$ ); In, Co, Ag ( $10^{-2}-10^{-3}\%$ ); Au ( $10^{-5}\%$ ); F ( $n-10^{-1}\%$ ).

Жильные и жильообразные месторождения труднообогатимых оловянных руд (существенно сульфидные), как правило, более удалены от интрузивных тел и характеризуются многостадийностью формирования, чем и обусловлены их сложное внутреннее строение и минеральный состав. Содержание олова в руде колеблется от  $10^{-2}$  до  $n \cdot 10\%$ . Количество сульфидного олова от его общего количества составляет от 3—7% для многосульфидного типа касситерит-силикатной формации до 40—50% для станнин-сульфидного типа касситерит-сульфидной формации.

Руды обычно многокомпонентные, но ведущая роль олова сохраняется, хотя промышленное значение также имеют Cu, Pb, Zn, W, извлекаемые в самостоятельные концентраты. Кроме того, в рудах присутствуют следующие полезные компоненты (извлекаемые в оловянный и медный концентраты): In и Sc — в виде примеси в касситерите и халькопирите при содержании  $10^{-2}\%$  в минералах и от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}\%$  в руде; Ag — в халькопирите и галените при



содержании от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}\%$ ; Cd — при содержании от  $10^{-2}$  до  $10^{-1}\%$ ; висмут самородный, висмутин и другие висмутовые минералы (от  $10^{-3}$  до  $n\%$ ); S — в халькопирите и арсенопирите, содержание ее в руде от  $n$  до  $n \cdot 10\%$ . Содержание As в рудах варьирует от  $10^{-2}$  до  $n\%$  за счет арсенопирита, а Sb — от 0,1 до  $10\%$  — в сложных сульфосолях свинца. Содержание F колеблется от  $n$  до  $10^{-1}\%$ .

Геохимической особенностью оловорудных месторождений является обширный набор элементов, образующих аномальные зоны (участки) вокруг рудных тел: Hg, Ag, In, Sb, Pb, Zn, Cd, Bi, Cu, Mo, Ga, Se, Ge, Ni, Co, W, Zr, Be, Nb, Ta, U, Th, K, Li, B, F. Большинство из этих элементов представлено собственными минералами и определяется обычным спектральным анализом. Некоторые элементы (Nb, Ta, Sc, Cd) входят в состав основных рудных минералов в качестве примесей, и их определение требует специальных методик.

## 9.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОЛОВА

Олово — химический элемент главной подгруппы четвертой группы периодической системы Д. И. Менделеева. Порядковый номер олова 50, атомная масса 118,69. Известны десять стабильных изотопов олова с массовыми числами 112 (0,95%), 114 (0,65%), 115 (0,34%), 116 (14,24%), 117 (7,57%), 118 (24,01%), 119 (8,58%), 120 (32,97%), 122 (4,71%), 124 (5,98%). В скобках дано их содержание в природной смеси.

Наиболее важные радиоактивные изотопы олова получают по реакции ( $n, \gamma$ ) [49] (табл. 9).

Отличительные особенности реакций взаимодействия различных структурных частиц атомов олова служат основой для получения аналитических сигналов в методах его определения. На измерении интенсивности  $K_{\alpha}$ -линий характеристического излучения олова, возбужденного радиоактивным источником  $^{170}\text{Tm}$ , основан рентгенорадиометрический метод определения олова в минеральном сырье. Разработаны методики определения олова в горных породах, рудах и продуктах технологической переработки, нашедшие широкое практическое применение.

При воздействии жесткого рентгеновского излучения на олово возникает вторичное, флуоресцентное излучение  $K_{\alpha}$ -линии, интенсивность которого зависит от концентрации олова. На измерении интенсивности флуоресцентной  $K_{\alpha}$ -линии основан рентгеноспектральный флуоресцентный метод определения олова.

При испарении атомов олова в электрической дуге или искре возникает линейчатый спектр, состоящий из нескольких линий, семь из которых наиболее интенсивны: 270,651 I; 283,999 I; 286,333 I; 300,915 I; 303,412 I; 317,502 I; 333,059 I [44]. На измерении интенсивности спектральных линий олова основан эмиссионный спектральный метод его определения.

В высокотемпературном пламени возникает резонансное излучение атомов олова, на измерении поглощения которого основан

атомно-абсорбционный метод. Аналитическими линиями служат (нм): 224,61; 223,48; 235,5; 242,17; 270,65; 286,3. Для атомизации олова используется различное пламя, однако чаще других используют ацетилен-воздух, оксид азота (I)-ацетилен, водород-воздух. В качестве источника просвечивающего излучения обычно применяют лампы с полым катодом. Предел обнаружения атомно-абсорбционного определения олова невысок, характеристическая концентрация для пламени оксид азота (I)-ацетилен 3—5 мкг/мл Sn.

ТАБЛИЦА 9

Радиоактивные изотопы олова, получаемые по реакции ( $n, \gamma$ )

Массовое число	Период полураспада	Тип распада	Энергия излучения, кэВ		Сечение захвата тепловых нейтронов, $\cdot 10^{-28}$ м <sup>2</sup>
			$\beta$ -частиц	наиболее интенсивной $\gamma$ -линии	
113	115,2 сут	Э. з.	—	392	0,71
117 <sup>m</sup>	14 сут	И. п.	—	159	0,006
119 <sup>m</sup>	250 сут	И. п.	—	65; 124	—
121 <sup>m</sup>	50 лет	$\beta^-$ , $\gamma$	420	37	—
123 <sup>m</sup>	125 сут	$\beta^-$ , $\gamma$	1420	1089	—
123	41 мин	$\beta^-$ , $\gamma$	1230	160	0,15
125	9,4 сут	$\beta^-$ , $\gamma$	2350; 1300; 400	1067, 811	—
125 <sup>m</sup>	9,5 мин	$\beta^-$ , $\gamma$	2040; 1170	332	0,13

Предел обнаружения в пламени водород-воздух больше, однако в этом пламени увеличиваются помехи.

Олово — серовато-белый металл, обладает высокой пластичностью, ковкостью и легкоплавкостью. Известны две аллотропные формы олова:  $\beta$  — обычное белое олово, устойчивое выше 13,2° С, и  $\alpha$  — серое олово, устойчивое ниже 13,2° С. Металлическое олово покрыто пленкой оксидов, которая делает олово устойчивым по отношению к воздуху и воде. Медленное окисление олова кислородом воздуха с образованием SnO и SnO<sub>2</sub> наблюдается лишь выше 150° С [49].

Концентрированная соляная кислота легко растворяет олово с образованием SnCl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. С концентрированной азотной кислотой олово взаимодействует с образованием нерастворимой  $\beta$ -оловянной кислоты. Очень разбавленная азотная кислота медленно растворяет олово с образованием Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Олово хорошо растворяется в царской водке с образованием SnCl<sub>4</sub>. Из органических кислот — щавелевая и лимонная кислоты способны растворить олово с образованием соответственно оксалата и цитрата олова. При взаимодействии с растворами щелочей олово растворяется с образованием гидроксоаннат-ионов.

Электронная конфигурация олова  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \times 5s^2 5p^2$ . Первый, второй, третий и четвертый потенциалы ионизации соответственно равны 7,332; 14,63; 30,6; 39,6 эВ. В соединениях



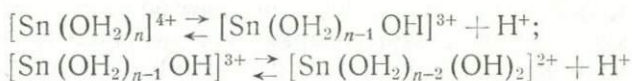
олово находится в степени окисления Sn (II) и Sn (IV). Координационное число Sn (II) равно четырем, Sn (IV) — шести.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы Sn/Sn (II) равен  $-0,136$  В, Sn (II)/Sn (IV)  $+0,15$  В. Соединения Sn (II) — сильные восстановители, наблюдается тенденция к переходу Sn (II)  $\rightarrow$  Sn (IV), в то же время Sn (IV) может быть восстановлено до Sn (II) различными восстановителями. Эта особенность широко применяется в различных химических методах определения олова. Одним из наиболее распространенных титриметрических — оксидиметрических методов определения олова является иодометрический, основанный на окислении Sn (II) элементарным иодом.

Олово образует два оксида: оксид SnO — черного цвета и диоксид SnO<sub>2</sub> — белого цвета.

Гидроксиды Sn(OH)<sub>2</sub> и Sn(OH)<sub>4</sub> имеют амфотерный характер и растворяются как в разбавленных минеральных кислотах, так и растворах щелочей. При растворении в щелочи Sn(OH)<sub>2</sub> образуются станинты, а при растворении Sn(OH)<sub>4</sub> — станнаты. Произведения растворимости Sn(OH)<sub>2</sub>  $1,4 \cdot 10^{-28}$ , Sn(OH)<sub>4</sub>  $1 \cdot 10^{-56}$ . Растворимость Sn(OH)<sub>2</sub>  $2,06 \cdot 10^{-3}$  г/л. Осаждение Sn(OH)<sub>2</sub> из хлоридных растворов происходит при pH = 1,14—4,5. Sn(OH)<sub>4</sub> осаждается из более кислых растворов. Образование труднорастворимого гидроксида Sn(OH)<sub>4</sub> с последующим прокаливанием до диоксида используется в гравиметрическом методе определения олова.

У Sn (IV) выражена склонность к гидроксореакциям, протекающим по схеме:



и к полимеризации за счет отщепления воды из двух или нескольких аквагидроксикомплексов. Такой процесс укрупнения может идти до образования коллоидных частиц и потери индивидуальных свойств иона Sn (IV). Потеря полярографической активности Sn (IV) наблюдалась В. Г. Сочевановым при восстановлении олова на ртутном каплюющем электроде из слабокислого раствора, стоявшего длительное время. Нагревание раствора почти до кипения способствовало разрушению коллоидных частиц и восстанавливало полярографическую активность Sn (IV).

При воздействии сероводорода Sn (II) и Sn (IV) образуют в кислых растворах (pH  $\leq 0,5$ ) труднорастворимые *сульфиды* SnS и SnS<sub>2</sub>: SnS — соединение бурого цвета, легко растворяется в полисульфиде аммония с образованием (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>; SnS<sub>2</sub> — соединение ярко-желтого цвета, растворяется в сульфиде аммония с образованием тиостаннатов. К труднорастворимым соединениям олова относятся *фосфаты*. Sn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> образуется в слабокислой среде, Sn (IV) осаждается фосфатом из 1,2 М раствора азотной кислоты.

Для олова характерно образование комплексных соединений. С органическими соединениями, способными образовывать циклы,

олово образует внутрикомплексные соединения. Примером может служить реакция образования устойчивого комплексоната олова с этилендиаминтетрауксусной кислотой ( $pK [SnY]^{2-} = 22,11$ ;  $pK \times \times [SnY] = 25,5$ ). Эта реакция положена в основу комплексонометрического определения олова.

Олово (II) и (IV) со многими органическими реагентами различных классов образует окрашенные комплексные соединения, что положено в основу фотометрических методов его определения. Широкое распространение получили методики, основанные на реакции взаимодействия олова с *фенилфлуороном*. Окрашенные соединения образует олово с пирокатехиновым фиолетовым, гематоксилином, кверцитином, стильбазо, галленом и многими другими соединениями, однако ни один из упомянутых реагентов не является селективным для олова. Методики с применением всех упомянутых реагентов требуют предварительного отделения олова или сопутствующих элементов.

Соединения олова (II) восстанавливаются на ртутном каплющем электроде, что положено в основу полярографических методов его определения. Потенциалы полуволи восстановления различны и зависят от состава раствора. Известны методики полярографии постоянного и переменного тока. Методики отличаются высокой селективностью, а переменного тока — чувствительностью. Мешающим элементом является лишь свинец, при содержании значительно превосходящем содержание олова.

Отсутствие селективных реакций в химических методах определения олова требует предварительного отделения его от сопутствующих элементов. Известно множество способов отделения олова [49], при анализе минерального сырья находят применение лишь некоторые из них. Одним из эффективных методов отделения можно считать метод ионообменной хроматографии в динамических условиях, позволяющий количественно отделить олово от многих элементов. Разработана методика отделения олова в виде  $[SnCl_6]^{-2}$  на анионите АВ-17 от большой группы сопутствующих элементов — Fe (III), Al (III), Sb (V), Cu (II), W (VI), Ge (IV), V (V), Nb (V), Ta (V), Ga (III), Co (II), Ni (II), Ti (IV), As (III), As (V), Zr (IV), Mn (II), Cr (III), Si (IV), F (I), K (I), Na (I), Ca (II), Mg (II). Было установлено, что из раствора 2—2,5M HCl олово сорбируется на анионите, а приведенные элементы совсем не сорбируются или сорбируются очень слабо и при последующем промывании колонки небольшим количеством кислоты переходят в раствор. Вместе с оловом на анионите сорбируются Zn (II), Cd (II), Hg (II), Bi (III) и частично Mo (VI). Элюируют олово 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Отделение на анионите применено при определении олова фотометрическим и титриметрическим методами.

Методом экстракции толуолом и другими, органическими растворителями можно отделить олово (IV) из раствора иодистоводородной кислоты (2—7M) от многих элементов. Вместе с оловом экстрагируются Sb (III), Hg (II), Cd (II), Au (III), частично Bi (III), Zn (II), Mo (VI), Te и In.



Для отделения олова на основе реакции взаимодействия олова в твердой фазе при нагревании с иодидом аммония разработан способ, позволяющий из твердой пробы горной породы выделить летучий иодид олова, который сублимируется на холодных стенках сосуда. Вместе с оловом сублимируются иод и соединения сурьмы, германия, мышьяка, ртути [64]. Способ нашел применение при определении олова атомно-абсорбционным методом.

По приведенной краткой аналитической характеристике можно отметить, что олово относится к числу элементов, определение которых на различных этапах геологического исследования не является проблемой. В последнее десятилетие разработаны высокопроизводительные и высокоточные методы определения олова в минеральном сырье различного состава.

Большим достижением явилась разработка рентгенорадиометрического метода определения олова, который по точности не уступает химическим методам, а по производительности значительно их превосходит. В лабораториях геологической службы олово определяют рентгеноспектральным флуоресцентным методом, при его содержании в минеральном сырье от 0,01 до 30%, а также оптическим спектральным методом (эмиссионным) при малых содержаниях олова. Все большее применение находит атомно-абсорбционный метод, отличающийся простотой, высокой селективностью и широким интервалом определяемых содержаний.

Для химических методов пока нет высокоселективных реагентов на олово. Все методики включают предварительное отделение его от сопутствующих элементов. Однако химические методы позволяют получать высокоточные результаты и рекомендуются как контрольные, необходимые для выполнения арбитражных анализов и аттестации стандартных образцов на олово.

## 9.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

### 9.3.1. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Среди ядерно-физических методов для определения олова наибольшее распространение получил рентгенорадиометрический. Ниже приведено описание трех методик флуоресцентного рентгенорадиометрического определения олова в горных породах, минералах, оловянных рудах и продуктах их переработки.

Наиболее универсальна методика определения олова в промежуточных слоях по способу гипотетических эталонов («подложки»). Методика определения олова в тонких слоях позволяет повысить производительность в 2 раза, ее рекомендуют применять для анализа руд и продуктов технологической переработки, а также минералов (при малом количестве материала). Изменение состава проб мало отражается на интенсивности аналитической линии, точность же определения несколько хуже (примерно на 20%), чем при определении в промежуточных слоях.

Методика измерения в насыщенных слоях рекомендуется для анализа больших навесок, что позволяет повысить точность и упростить способ приготовления пробы (насыпка). В зависимости от возможностей аппаратуры методикой предусмотрен учет влияния вещественного состава по отраженному  $\beta$ -излучению или по рассеянному  $\gamma$ -излучению.

Методики разработаны применительно к аппаратуре, выпускаемой отечественной промышленностью. Использование полупроводниковых детекторов позволит значительно повысить эффективность рентгенорадиометрического метода определения олова. Так, спектрометр с полупроводниковым детектором, обеспечивающий разрешение 300—400 эВ при энергии 5,9 кэВ, на порядок снижает предел обнаружения олова, упрощает измерения (без фильтров) и позволяет проводить анализ в присутствии мешающих элементов с учетом их вклада в энергетическую полосу измерения олова.

#### 9.3.1.1. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА

Методика измерения в тонких слоях\*. Методика рекомендована для определения олова в горных породах, рудах, минералах, технологических продуктах в интервале содержаний 0,02—80% (по III и IV категориям точности).

Для анализа используют рентгенорадиометрический анализатор «Минерал-3» или сцинтилляционный датчик от «Минерала-3» в сочетании с измерительным блоком «Квант-С» либо РПСЧ-01. Источником возбуждения характеристического излучения олова служит  $^{170}\text{Tm}$  активностью  $(4-8) \cdot 10^9$  Бк. Из фильтровальной бумаги нарезают 20—30 кружков диаметром 54 мм и укладывают их на дно стакана, входящего в комплект прибора. В стакан ввинчивают вкладыш, через отверстие которого всыпают в стакан навеску пробы 0,028—0,032 г, растертую до 200 меш., и наливают 3—4 мл ацетона. Стакан закрывают кружком кальки и резиновой крышкой, несколько раз сильно встряхивают и ставят на ровную горизонтальную площадку. После того, как ацетон профильтруется через бумагу, фильтр с пробой вынимают из стакана, смачивают 5—6 каплями раствора канифоли или фотопленки в ацетоне, высушивают в течение 1—2 мин на воздухе.

Аналогичным образом готовят образцы сравнения и фоновые пробы. В качестве образцов сравнения используют СОС или пробы с точно установленным содержанием олова, близкие по вещественному и элементному составу к исследуемым. Готовые пробы вставляют в оправу и измеряют с дифференциальными фильтрами из серебра и палладия\*. Измерения проводят относительно образцов сравнения (стандартные образцы состава или пробы с надежно установленным содержанием олова) с различным содержанием олова: при определении олова в интервале 0,0n—

\* Инструкция НСАМ № 116-ЯФ [50].

\* Способ изготовления фильтров описан в следующей методике.



0,1% используют образец сравнения, содержащий 0,5—1% олова, при определении Sn > 1% используют образец сравнения с содержанием Sn 3—5%.

Содержание олова в пробе ( $C_{пр}$ ) рассчитывают по формуле

$$\% \text{ Sn} = K \frac{I_{пр}}{m_{пр}},$$

$$K = \frac{C_{об. ср} m_{об. ср}}{I_{об. ср}},$$

где  $m_{пр}$  и  $m_{об. ср}$  — массы исследуемой пробы и образца сравнения, мг;  $I_{пр}$  и  $I_{об. ср}$  — интенсивности характеристического излучения олова исследуемой пробы и образца сравнения, полученные как разность измерений с серебряным и палладиевым фильтрами за вычетом интенсивности излучения пустой пробы, например кварца, измеренного аналогично.

Методика измерения в промежуточных слоях. Методика рекомендована для определения олова в интервале 0,02—80% Sn. Методика в отличие от предыдущей не требует строгой однотипности измеряемых проб и образцов сравнения\*.

Для анализа используют аппаратуру, аналогичную применяемой для измерения олова в тонких слоях.

Анализируемые и пустые пробы и образцы сравнения прессуют в виде плоскопараллельных дисков-таблеток с одинаковой поверхностной плотностью. Для удобства изготовления проб в них вводят в качестве связующего вещества полистирол.

Навеску 0,5—2 г истертой до 200 меш. пробы и 0,5 г полистирола тщательно перемешивают в фарфоровом тигле, засыпают в пресс-форму и прессуют в течение 1 мин под давлением 150 кг/см<sup>2</sup>. Таблетку выталкивают из пресс-формы и маркируют карандашом.

Подложки и дифференциальные фильтры готовят также в виде таблеток. Для подложек смешивают 0,1—0,25 г диоксида олова и 0,2—0,25 г полистирола. Для большей прочности подложки и образцы сравнения подогревают в пресс-форме до 150°С и повторно прессуют. Дифференциальные фильтры изготавливают из серебра и палладия или из их соединений с поверхностной плотностью порядка 0,07 г/см<sup>2</sup>. В качестве связующего вещества берут полистирол или парафин в массовом соотношении приблизительно 1 : 1. Балансируют фильтры в канале характеристического излучения олова по первичному излучению источника, рассеянному на кварце, и по  $K_{\alpha}$ -линиям сурьмы.

Измерение проб проводят так же, как и в предыдущем варианте. Отличие заключается в дополнительных измерениях проб с подложкой, что позволяет вводить в результат поправку, характеризующую различие абсорбционных свойств измеряемых проб. Измерение ведут относительно образцов сравнения (стандартные образцы состава или пробы с надежно установленным содержанием

\* Инструкция НСАМ № 116-ЯФ [50].

ем олова), пустой пробой служит кварцевый песок. Все измерения проводят с серебряным и палладиевым фильтрами без подложки, а затем с подложкой. Содержание олова в пробе рассчитывают по формуле

$$\% \text{ Sn} = \frac{I_{\text{пр}} C_{\text{об. ср}} m_{\text{об. ср}}}{I_{\text{об. ср}} t_{\text{пр}} m_{\text{пр}}},$$

где  $m$  — масса измеряемой пробы и образца сравнения. Другие величины, входящие в формулу, определяют следующим образом. 1) По результатам измерений скорости счета  $N$  образца сравнения, исследуемой и пустой (фоновой) проб без подложки вычис-

Значения коэффициентов  $A_{\text{пр}}(A_{\text{об. ср}})$ , ха

$I_{\text{п}}$ $I_{\text{п.пр.}} (\text{п.обр.ср})$	Значения коэффициента						
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
1,0	1,000	1,048	1,094	1,137	1,179	1,217	1,253
2,0	1,386	1,416	1,446	1,474	1,501	1,527	1,553
3,0	1,648	1,670	1,692	1,713	1,734	1,754	1,774
4,0	1,848	1,866	1,884	1,901	1,917	1,934	1,950
5,0	2,011	2,027	2,041	2,056	2,070	2,083	2,097
6,0	2,150	2,163	2,175	2,188	2,200	2,212	2,224
7,0	2,270	2,281	2,293	2,303	2,314	2,325	2,335
8,0	2,376	2,386	2,396	2,406	2,416	2,425	2,435
9,0	2,472	2,481	2,490	2,499	2,507	2,516	2,525

Примечание. Значения коэффициента  $A_{\text{пр}}$  даны для величин  $\frac{I_{\text{п}}}{I_{\text{п.пр}}}$  с двумя цифрами  $\frac{I_{\text{п}}}{I_{\text{п.пр}}}$  находят коэффициент  $A_{\text{пр}}$  для двух первых значащих цифр и прибав  
 $A_{\text{пр}} = 1,734 + 0,016 = 1,75$ .  
 $A_{\text{пр}} = 1,734 + 0,016 = 1,75$ .

ляют разность  $\Delta$  скоростей счета (имп/мин) с одним и другим фильтрами:

$$\Delta_{\text{об. ср}} = \frac{N'_{\text{об. ср}} - N''_{\text{об. ср}}}{t}; \Delta_{\text{пр}} = \frac{N'_{\text{пр}} - N''_{\text{пр}}}{t}; \Delta_{\text{ф}} = \frac{N'_{\text{ф}} - N''_{\text{ф}}}{t},$$

где  $t$  — продолжительность измерения, мин.

2) Определяют значения  $I_{\text{пр}}$  и  $I_{\text{об. ср}}$ , интенсивности характеристического излучения олова от исследуемой пробы и образца сравнения:

$$I_{\text{пр}} = \Delta_{\text{пр}} - \Delta_{\text{ф}}; I_{\text{об. ср}} = \Delta_{\text{об. ср}} - \Delta_{\text{ф}}.$$

3) По результатам измерений скоростей счета от подложки с тем и другим фильтром определяют интенсивность излучения от подложки ( $I_{\text{п}}$ ):  $I_{\text{п}} = N'_{\text{п}} - N''_{\text{п}}$ .



4) По результатам измерений исследуемой пробы  $N_{п+пр}$  и образца сравнения с подложкой  $N_{п+об. ср}$  определяют разность скоростей счета с одним и другим фильтрами:

$$\Delta_{п+пр} = N'_{п+пр} - N''_{п+пр}; \Delta_{п+об. ср} = N'_{п+об. ср} - N''_{п+об. ср}.$$

5) Определяют интенсивность характеристического излучения от подложки при экранировании ее образцом сравнения  $I_{п+об. ср}$  и исследуемой пробой  $I_{п+пр}$ :

$$I_{п+об. ср} = \Delta_{п+об. ср} - \Delta_{об. ср}; I_{п+пр} = \Delta_{п+пр} - \Delta_{пр}.$$

ТАБЛИЦА 10

характеризующих абсорбционные свойства проб

$A_{пр} (A_{об. ср})$			Значения поправки. $\cdot 10^3$								
0,7	0,8	0,9	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
1,289	1,323	1,355	4	9	13	17	21	26	30	34	39
1,578	1,601	1,625	3	6	9	12	15	18	21	24	27
1,793	1,812	1,830	2	5	7	9	12	14	16	18	21
1,966	1,981	1,997	2	4	6	7	9	11	13	14	16
2,111	2,124	2,137	2	3	5	6	8	10	11	13	14
2,236	2,247	2,259	1	3	4	6	7	8	10	11	13
2,346	2,356	2,366	1	2	4	5	6	7	8	10	11
2,444	2,454	2,463	1	2	3	4	6	7	8	9	10
2,534	2,542	2,550	1	2	3	4	5	6	7	8	9

значащими цифрами от 1,1 до 9,9 в левой части таблицы. Для величин с тремя значащими цифрами поправку для третьей значащей цифры. Например, при  $\frac{I_{п}}{I_{п. пр}} = 3,47$  коэффициент

6) Вычисляют отношения  $\frac{I_{п}}{I_{п+об. ср}}$  и  $\frac{I_{п}}{I_{п+пр}}$ , по табл. 10 находят величины  $A_{пр}$  и  $A_{об. ср}$  и вычисляют величину  $i_{пр} = \frac{A_{об. ср}}{A_{пр}}$ .

Методика измерения в насыщенных слоях (включает способ измерения отраженного  $\beta$ -излучения для учета влияния состава): Методика рекомендована для определения олова при содержании 0,005—10% в рудах и технологических продуктах, содержащих в сумме не более 0,1—1% элементов с атомными номерами выше 50\*.

\* Инструкция НСАМ № 127-ЯФ [50].

Анализ проводят на рентгенорадиометрической установке, позволяющей одновременно измерять интенсивность характеристического излучения олова и отраженного  $\beta$ -излучения: датчик-штатив от приборов «Феррит» или АЖР в сочетании с измерительным блоком приборов РРША-1, «Квант-С». Детектором рентгеновского излучения является сцинтиллятор NaI(Tl) в сочетании с ФЭУ-53, детектором  $\beta$ -излучения служат два счетчика СБТ-11. Источник возбуждения характеристического излучения олова —  $^{170}\text{Tm}$  ( $10 \times 10^9$ — $20 \cdot 10^9$  Бк) в сочетании с бариевой мишенью.

Чтобы не допустить скоростей счета, превышающих предельно допустимые (при содержании олова больше 1%), между мишенью и пробой устанавливают алюминиевый фильтр, приблизительно вдвое ослабляющий интенсивность первичного излучения.

Источником  $\beta$ -излучения служит  $^{90}\text{Sr}$  (БИС-1). Отраженное  $\beta$ -излучение фильтруют, перекрывая окна счетчиков СБТ-11 медной фольгой. Толщину фольги (около 50 мкм) подбирают экспериментально, измеряя интенсивность  $\beta$ -излучения  $I_\beta$  источника  $^{90}\text{Sr}$ , отраженного от смесей с разными содержаниями олова. Оптимальная толщина фольги такая, при которой график функции  $I_\beta = f(C)$  прямолинеен.

Образцы сравнения готовят из диоксида олова или касситерита с надежно установленным содержанием олова и кварцевого песка, истертых до 250 меш., путем последовательного разбавления. Образцы содержат 25; 20; 10,5; 1,25 и 0,1% олова.

Дифференциальные фильтры готовят из соединений серебра и палладия. Поверхностная плотность фильтрующего элемента в каждом фильтре 0,15 г/см<sup>2</sup>. В качестве связующего вещества берут 0,5 г полистирола. Фильтры прессуют в виде дисков-таблеток и балансируют в канале измерения рентгеновского излучения олова по первичному излучению, рассеянному на кварцевом песке, и по  $K^\alpha$ -линиям сурьмы и молибдена. Допускается разбаланс фильтров по рассеянному излучению  $\pm 0,5$ —1%, по флуоресценции сурьмы  $\pm 2\%$ , флуоресценции молибдена  $\pm 4$ —5 отн. %.

Для определения олова пробу, измельченную до 250 меш., насыпают в тарелочку несколько выше бортика, уплотняют ее стеклянной пластинкой и разравнивают поверхность. В зависимости от состава пробы для заполнения тарелочки требуется от 12 до 20 г. Тарелочку с пробой устанавливают в зону облучения рентгеновским излучением мишени — рентгенорадиометрический канал (рр-канал) и измеряют скорость счета (нмп/мин) от пробы в рр-канале поочередно с серебряным ( $N'_{\text{пр}}$ ) и палладиевым ( $N''_{\text{пр}}$ ) фильтрами.

Находят величину интенсивности характеристического излучения олова ( $N_{\text{пр}}$ ) как разность скоростей  $N'_{\text{пр}} - N''_{\text{пр}} = N_{\text{пр}}$ . Установив пробу в зону облучения  $\beta$ -источником ( $\beta$ -канал), измеряют интенсивность  $\beta$ -излучения, отраженного от пробы ( $N_{\beta \text{ пр}}$ ). Измерение партии проб начинают и заканчивают измерением образцов сравнения, содержащих 20 и 1,25% олова.



При анализе проб с содержанием олова 0,005—0,2% учитывают разбаланс фильтров ( $\Delta_0$ ) по рассеянному первичному излучению. Для этого путем многократных измерений определяют значения  $\Delta_0 = N'_0 - N''_0$  и  $N_\beta$  для кварцевого песка, углекислого кальция и оксида железа (III). По полученным величинам  $\Delta_0$  и  $N_\beta$  строят график  $\Delta_0 = f(N_{\beta_0})$ . По этому графику находят величину  $\Delta_{0пр}$ , соответствующую измеренному значению интенсивности  $\beta$ -излучения ( $N_{\beta_{пр}}$ ) от исследуемой пробы.

1. По результатам измерения интенсивности характеристического излучения от образца сравнения и исследуемой пробы рассчитывают содержание олова в пробе:

$$C_{пр} = \frac{N_{пр} C_{об. ср}}{N_{об. ср}},$$

где  $C_{пр}$  — содержание олова, полученное по данным измерения в  $\beta$ -канале без учета влияния вещественного состава;  $N_{пр}$  и  $N_{об. ср}$  — интенсивности характеристического излучения олова от пробы и образца сравнения, имп/мин;  $C_{об. ср}$  — содержание олова в образце сравнения.

2. По результатам измерения образцов сравнения, содержащих 1,25 (1) и 20% (2) олова, определяют константу  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{N_{\beta_1} - N_{\beta_2}}{1 - \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{C_1}{C_2}}$$

где  $N_{\beta_1}$  и  $N_{\beta_2}$  — интенсивности  $\beta$ -излучения, отраженного от образцов сравнения, имп/мин;  $N_1$  и  $N_2$  — интенсивности характеристического излучения олова для образцов сравнения, имп/мин.

3. По результатам измерений интенсивности отраженного  $\beta$ -излучения от исследуемой пробы ( $N_{\beta_{пр}}$ ) и образца сравнения ( $N_{\beta_{об. ср}}$ ) и константы  $\lambda$  находят поправку  $i_{пр}$ :

$$i_{пр} = 1 - \frac{N_{\beta_{об. ср}} - N_{\beta_{пр}}}{\lambda} = 1 - \frac{\Delta N_{\beta_{пр}}}{\lambda}$$

и содержание олова:

$$\% \text{ Sn} = C_{пр} i_{пр}.$$

Методика измерения олова в насыщенных слоях (включает способ стандарта — фона). Методика рекомендована для определения олова в рудах и в продуктах их обогащения при содержании 0,02—10% Sn. Определению олова мешают элементы с близкими к олову атомными номерами: Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, I, Cs, в меньшей степени — барий (1% Ba эквивалентен 0,03% Sn)\*.

Анализ проводят на рентгенорадиометрическом анализаторе, позволяющем одновременно измерять скорости счета на двух уча-

\* Инструкция НСАМ № 156-ЯФ [50].

стках спектра излучения пробы типа «Квант-С», РРША-1 с датчиком для опробования стенок горных выработок, разработанным на кафедре ядерной геофизики Ленинградского университета. В датчике используется двухступенчатый способ возбуждения изотопом  $^{241}\text{Am}$  активностью  $(2-6) \cdot 10^9$  Бк с промежуточной мишенью из оксида тербия (самария, европия). Вторичное излучение регистрируется сцинтилляционным счетчиком NaI(Tl) размером  $18 \times 2$  мм с ФЭУ-85.

Пробу, измельченную до 200 меш., насыпают в кювету выше бортиков и стеклянной пластинкой уплотняют ее и разравнивают поверхность. В зависимости от состава проб требуется от 25 до 35 г материала. Пробы, насыпанные в кювету, устанавливают в зону рентгеновского излучения. С выбранной экспозицией наблюдения двукратно измеряют скорости счета  $N_x$  (характеристическое излучение) и  $N_p$  (рассеянное излучение) в двух каналах анализатора. Аналогично измеряют образцы сравнения, в качестве которых используют пробы изучаемого геологического объекта с надежно установленными содержаниями олова. По результатам измерения образцов сравнения строят градуировочный график.

В качестве аналитического параметра ( $\eta$ ), характеризующего содержание олова в исследуемой пробе, используют зависимость:

$$\eta = \frac{N_x - A}{N_p - B},$$

где  $N_x$  и  $N_p$  — скорости счета, соответствующие интенсивностям излучения характеристического и рассеянного;  $A$  и  $B$  — постоянные величины, определяемые экспериментально; они позволяют учитывать изменение вклада рассеянного излучения в участок спектра характеристического излучения олова ( $A$ ) и различие между зависимостью интенсивности аналитической линии олова и интенсивности рассеянного излучения от состава пробы ( $B$ ). Рассчитывают величины  $A$  и  $B$  по результатам измерений скоростей счета в выбранных участках спектров от двух пар моделей пород путем решения системы уравнений

$$\frac{N_{\text{хт}}^0 - A}{N_{\text{рт}}^0 - B} = \frac{N_{\text{хл}}^0 - A}{N_{\text{рл}}^0 - B},$$

$$\frac{N_{\text{хт}} - A}{N_{\text{рт}} - B} = \frac{N_{\text{хл}} - A}{N_{\text{рл}} - B},$$

где  $N_{\text{хт}}^0$  и  $N_{\text{рт}}^0$  — скорости счета, измеренные в участках спектра аналитической линии олова и рассеянного излучения от пробы с тяжелым наполнителем в отсутствие олова;  $N_{\text{хл}}^0$  и  $N_{\text{рл}}^0$  — аналогичные скорости от пробы с легким наполнителем в отсутствие олова;  $N_{\text{хл}}$  и  $N_{\text{рл}}$ ,  $N_{\text{хт}}$  и  $N_{\text{рт}}$  — скорости счета от пробы с тяжелым и легким наполнителями при одинаковом содержании в них олова.

Градуировочный график  $\eta = f(C)$ , где  $C$  — содержание олова, разбивают на два-четыре участка, которые можно аппроксимиро-



вать прямыми. Содержание олова в исследуемой пробе вычисляют по формуле

$$\% \text{ Sn} = K\eta + b,$$

где  $K$  и  $b$  — коэффициенты, рассчитанные для каждого прямолинейного участка градуировочного графика по формулам

$$K = \frac{n \sum_{i=1}^n C_i \eta_i - \sum_{i=1}^n \eta_i \sum_{i=1}^n C_i}{n \sum_{i=1}^n \eta_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n \eta_i \right)^2},$$

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i - K \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \eta_i,$$

где  $n$  — число проб на линейном участке.

### 9.3.1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИОКСИДА ОЛОВА ПО РЕЗОНАНСНОМУ ПОГЛОЩЕНИЮ ГАММА-КВАНТОВ

Методика рекомендована для определения диоксида олова (касситерита) в рудах, минералах, горных породах и продуктах обогащения при содержании от 0,05 до 5%\*.

Особенность методики — индифферентность к присутствию в породах других форм олова, кроме касситерита, и отсутствие влияния других элементов. Для анализа используют портативный прибор типа МАК-1, предназначенный специально для измерения эффекта резонансного поглощения (эффекта Мессбауэра). Гамма-кванты с энергией 238 кэВ, испускаемые радиоактивным источником  $^{119m}\text{SnO}_2$ , резонансно поглощаются ядрами изотопа  $^{119}\text{Sn}$ , входящего в касситерит. Условия резонанса нарушаются при перемещении источника относительно поглотителя, т. е. анализируемой пробы.

Пробы, измельченные до 250 меш., массой от 1 до 3 г насыпают в тарелочки из органического стекла и разравнивают пуансоном. Величину резонансного поглощения ( $E$ ) определяют как относительное изменение интенсивности гамма-излучения, регистрируемого сцинтилляционным счетчиком при двух измерениях пробы: с неподвижным источником ( $N_0$ ) и с источником, колеблющимся относительно пробы  $N_\infty$ , и вычисляют по формуле:

$$E = \frac{N_\infty - N_0}{N_\infty}.$$

Для градуировки прибора измеряют приложенные к нему «эталонные» фильтры с различными содержаниями олова, по которым рассчитаны обозначенные на фильтрах значения поверхностной плотности  $\rho_s$ . Вместо эталонных фильтров можно использовать естественные пробы руд с известным содержанием касситерита, для которых  $\rho = Ct/0,8$  ( $C$  — содержание олова в %,  $t$  — навеска в г).

\* Инструкция НСАМ № 87-ЯФ [50].

По результатам измерения образцов сравнения строят градуировочный график зависимости  $E=f(\rho_s)$  и используют его при вычислении содержания олова ( $C_{пр}$ ) в анализируемых пробах по формуле

$$C_{пр} = 0,8 \frac{\rho_s}{m},$$

где  $m$  — масса пробы, г;  $\rho_s$  — поверхностная плотность пробы, определяемая по графику, мг/см<sup>2</sup>; 0,8 — площадь тарелочки, см<sup>2</sup>.

### 9.3.2. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

#### 9.3.2.1. ЭМИССИОННО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА

Методика рекомендована для определения олова при содержании 0,002—1% и неприменима к образцам, содержащим более 0,01% Ge\*.

Методика основана на испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком из канала угольного электрода в дуге переменного тока и измерении интенсивности спектральных линий фотографическим способом. Пробу перед испарением разбавляют буферной смесью (1:9), состоящей из угольного порошка, фторида натрия и диоксида германия, служащего элементом сравнения.

Потенциалы ионизации олова и германия соответственно 7,34 и 7,88 эВ; потенциалы возбуждения аналитических линий этих элементов Sn I 283,999 нм — 4,78 эВ; Ge I 265,118 нм — 4,85 эВ.

Спектр возбуждают в дуге переменного тока (220 В, 20 А) и регистрируют на кварцевом спектрографе средней дисперсии при ширине щели 0,015 мм и высоте 0,65 мм. В выбранных условиях резко снижено влияние компонентов пробы на определение олова.

Анализ выполняют по методу трех образцов сравнения. На аналитическую линию Sn I 283,999 нм накладываются линии Mn I 284 нм и Cr II 284,002 нм, появляющиеся при содержании каждого элемента по 1%. При содержании Pb > 5% и Nb > 0,5% в качестве линии сравнения вместо Ge I 265,118 нм следует использовать линию Ge 270,963 нм.

Для определения олова навеску 0,03 г пробы, истертой до 200 меш., и 0,27 г буферной смеси\*\* тщательно перемешивают в ступке с добавлением спирта. Полученной смесью наполняют отверстия четырех угольных электродов, имеющих следующие размеры (в мм): внешний диаметр 4, диаметр канала 2, глубина канала 4, длина проточенной части 10.

\* Инструкция НСАМ № 83-С [50].

\*\* Для приготовления 100 г буферной смеси отвешивают 0,7 г угольного порошка, содержащего 1% GeO<sub>2</sub>, 10 г NaF и 89,3 г угольного порошка. Все компоненты, измельченные до —200 меш., тщательно перемешивают в присутствии спирта. Смесь содержит 10% NaF, 0,007% GeO<sub>2</sub> и 90% угольного порошка.



Два подготовленных электрода с пробой устанавливают в дуговой штатив и выводят на оптическую ось на расстоянии 2 мм друг от друга. Включают генератор дуги и экспонируют спектр в течение 1 мин при силе тока 20 А. Величину межэлектродного промежутка поддерживают постоянной в течение всей экспозиции. Положение концов электродов контролируют по экрану промежуточной диафрагмы трехлинзовой осветительной системы. Спектры анализируемых проб и образцов сравнения фотографируют дважды.

Для построения характеристической кривой на фотопластинке (2-3) предварительно фотографируют спектр железа через 9-ступенчатый ослабитель. По маркам почернений ( $S$ ) для разных ступеней ослабителя строят усредненную характеристическую кривую фотозмульсии в координатах  $S$  и  $\lg I$  для области постоянного контраста (260—310 нм). Раз в месяц ее контролируют.

На микрофотометре измеряют почернение линий олова и германия и фон возле них. По усредненной характеристической кривой фотопластинок с помощью расчетной доски переходят от почернения линий к логарифмам их интенсивностей с учетом фона. Далее находят значения  $\lg \frac{I_{Sn}}{I_{Ge}}$ , где  $I_{Sn}$  и  $I_{Ge}$  — интенсивности линий олова и германия. Значения для параллельных экспозиций усредняют.

По спектрам образцов сравнения\* строят градуировочные графики в координатах  $[\lg \frac{I_{Sn}}{I_{Ge}}, \lg C]$ , где  $C$  — содержание Sn в образцах сравнения. Градуировочные графики для содержания Sn 0,002—0,3% (по линии 283,999) и 0,06—3% (по линии 242,170 нм) должны быть прямолинейны.

### 9.3.2.2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА

Методика рекомендована для определения олова при содержании от 0,02 до 40% в минеральном сырье различного состава\*\*.

Источником возбуждения резонансного излучения служат спектральные лампы полого катода, а также высокочастотные лампы типа ВСБ-2 и типа EDL (фирма «Перкин — Элмер»). Использование последних понижает предел обнаружения олова в 2—5 раз. Для измерения абсорбции олова используют атомно-абсорбцион-

\* Для приготовления образцов сравнения 1,2696 г  $SnO_2$  и 8,7304 г основы (силикатная порода, содержащая не более 0,001% Sn) тщательно истирают в ступке с добавлением спирта (массу основы добавляют к  $SnO_2$  небольшими порциями). Спирт удаляют высушиванием под лампой. Полученный образец содержит 10% Sn. Образцы сравнения, содержащие 3; 1; 0,5; 0,2; 0,1; 0,03; 0,01 и 0,003% Sn, готовят последовательным разбавлением исходного образца сравнения основой. Для приготовления рабочих образцов сравнения каждый образец смешивают с 9-кратным количеством буферной смеси.

\*\* Методика разработана М. А. Воронковой, В. С. Воскресенской, Н. Г. Горлевской, Т. А. Буткиной (ВИМС).

ный спектрофотометр любой марки (табл. 11). Прямолинейная зависимость атомной абсорбции олова от концентрации сохраняется до 200 мкг/мл. Определению олова в пламени ацетилен-воздух не мешают: 0,8 мг/мл  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,5 мг/мл  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mo}$  (VI) и  $\text{WO}_3$ ; 15 мг/мл  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}$  (II); 0,5 мг/мл  $\text{Cu}$  (II),  $\text{Cd}$  (II),  $\text{Zn}$  (II),  $\text{Bi}$  (V),  $\text{Pb}$  (II); 0,2 мг/мл  $\text{As}$  (III),  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 0,1 мг/мл  $\text{MnO}$ ,  $\text{Sb}$  (V),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

Высокая избирательность определения олова в пламени ацетилен-воздух позволяет проводить анализ непосредственно после раз-

ТАБЛИЦА 11

Условия атомно-абсорбционного определения олова  
в пламени ацетилен-воздух

Фирма, прибор	Источник света	I, мА	Резо- нанс- ная линия, нм	Ши- рина щели, мм	Характе- ристиче- ская концен- трация, мкг/мл	Вы- сота наблю- дения, мм	Расход, л/мин	
							воз- дух	ацетилен
„Перкин— Элмер“, модель 503	Лампа по- лого катода ЛСП-1, ЛСП-2	30	224,6	0,2	} 2	10	19,5	5,8—6,2
		30—40	286,3	0,7				
„Хитачи“, модель 207	Лампа по- лого катода	15	286,3	0,18	5	13,27	13	3,5—3,7

ложения материала и перевода олова в раствор. В анализируемых и стандартных растворах должна быть одинаковая кислотность (1—2 M по  $\text{HCl}$ ). Серная кислота снижает абсорбцию олова. С увеличением концентрации серной кислоты, например с 2 M до 6 M, абсорбция раствора, содержащего 200 мкг/мл олова, снижается на треть, что связано с увеличением вязкости раствора и снижением летучести образующихся соединений олова. Азотная кислота в интервале 0,7—3 M не оказывает существенного влияния на абсорбцию олова.

В зависимости от состава материала используют различные способы перевода пробы в раствор.

Разложение смесью фтористоводородной, серной и азотной кислот с последующим доплавлением остатка применяют для горных пород и руд, содержащих 0,06—10% олова. Навеску 0,1—0,5 г образца помещают в платиновую чашку. Если материал содержит органические примеси и сульфиды, навеску предварительно обжигают в фарфоровом тигле при 450—500°С в течение 30 мин. После охлаждения ее переносят в платиновую чашку, смачивают водой, приливая 10—15 мл  $\text{HF}$ , 3—5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), 1—2 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,40$ ) и нагревают на умеренно горячей плитке до появления паров серной кислоты. Дают чашке остыть, стенки обмывают холодной водой, раствор с осадком перемешивают и вновь нагревают



до паров. Обработку водой повторяют и раствор упаривают досуха (не пересушивать). К остатку приливают 5—10 мл горячей воды\* и 10—20 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ). После растворения солей раствор отфильтровывают от нерастворимого остатка через небольшой плотный фильтр в мерную колбу вместимостью 100 мл, промывают 3—5 раз горячей 1%-ной  $\text{HCl}$  и горячей водой до удаления хлор-иона. Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, озоляют при температуре  $450^\circ\text{C}$ , а остаток доплавляют при  $950^\circ\text{C}$  в муфельной печи с 0,5 г смеси (2:1) соды и буры\*\* в течение 10—20 мин или с 0,5 г метабората лития в течение 2—5 мин. Тигель помещают в стеклянный стакан вместимостью 100 мл, приливают в тигель 2—5 мл горячей воды и 2—4 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ), вводят в тигель маленький магнитный стержень, стакан помещают на магнитную мешалку и перемешивают до полного растворения плава (5—10 мин). Раствор присоединяют к основному фильтрату (в колбу 100 мл), обмывают стакан и тигель 1%-ной  $\text{HCl}$ , раствор охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Для снижения предела обнаружения олова его можно сконцентрировать на гидроксиде железа. Для этого 25 или 50 мл раствора наливают в стакан вместимостью 100 мл, нагревают до  $50^\circ\text{C}$ , прибавляют раствор аммиака до появления запаха и избыток 10—15 капель. Раствор с осадком оставляют на 10—15 мин на теплой плитке для коагуляции осадка, а затем фильтруют через маленький фильтр белой ленты\*\*\*. Осадок на фильтре промывают несколько раз горячим 0,2%-ным раствором хлорида аммония. Осадок растворяют на фильтре 5 или 10 мл горячей 1—2 М  $\text{HCl}$ , собирая раствор в мерный цилиндр вместимостью соответственно 5 или 10 мл. Раствор охлаждают и перемешивают.

Разложение с пероксидом натрия применяют для богатых касцитеритовых руд и минералов, содержащих более 10% олова.

Навеску 0,05—0,1 г образца помещают в никелевый или железный тигель, перемешивают, осторожно вращая тигель, с 1—2 г пероксида натрия и нагревают для удаления влаги на электрической плитке. Затем тигель помещают на 10—15 мин в муфельную печь, нагретую до  $600$ — $650^\circ\text{C}$ . Тигель вынимают, сплав перемешивают вращательным движением и снова помещают в печь на 10—15 мин.

После охлаждения смачивают плав небольшим количеством воды и закрывают тигель стеклом. Затем содержимое тигля переносят в стакан вместимостью 250 мл. Тигель тщательно обмывают

---

\* При анализе вольфрамсодержащих материалов приливают 2—5 мл 50%-ного раствора винной кислоты, перемешивают, а затем добавляют соляную кислоту.

\*\* Обезвоженную при  $300$ — $400^\circ\text{C}$  буру (х. ч.) тщательно растирают с содой (х. ч.) в агатовой ступке. На 300 г смеси добавляют 0,5—1,0 г нитрата калия.

\*\*\* Если в раствор ранее была введена винная кислота, то осадок гидроксида не образуется.

водой, несколькими каплями HCl ( $d=1,19$ ) и снова водой. В раствор объемом 50—60 мл при энергичном помешивании вливают 10—20 мл HCl ( $d=1,19$ ). Если раствор окажется мутным, его нагревают до просветления (не кипятить!). Остывший раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 или 200 мл, доливают до метки водой и перемешивают. При разбавлении до 200 мл количество HCl ( $d=1,19$ ) увеличивают до 20—40 мл.

Разложение с иодидом аммония применяют для вскрытия касситерита, станнина и других форм олова при содержании 0,02—1% олова. Олово, входящее в силикаты, при этом не вскрывается.

Процесс разложения основан на способности олова возгоняться в виде легколетучего тетраиодида олова ( $\text{SnI}_4$ ,  $t_{\text{кип}}=346^\circ\text{C}$ ):



Навеску образца 0,1—0,5 г обжигают в фарфоровом тигле при  $450^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, а затем всыпают через воронку с длинным капилляром в специальную пробирку из термостойкого стекла или кварца (диаметр 15 мм,  $l=250$  мм) с основанием в виде шарика (диаметр 35 мм). Добавляют 2—5 г иодида аммония, смесь тщательно перемешивают вращением трубки и помещают нижний конец трубки (шарик) в пламя газовой горелки на 5—10 мин ( $t=400\text{—}500^\circ\text{C}$ ). В процессе возгона пробирку держат в наклонном положении и время от времени вращают. Вместе с иодидом олова возгоняются и сублимируются на холодном конце трубки As, Sb, Ge и Hg, которые не мешают последующему атомно-абсорбционному определению олова в пламени ацетилен-воздух. После охлаждения в пробирку вводят 5—10 мл горячей 20%-ной HCl и помещают на 20 мин в стакан с горячей водой, нагретой до  $80^\circ\text{C}$ . Раствор с остатком переносят в мерную колбу (пробирку) вместимостью 25 мл, охлаждают, вводят 1—2 мл 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты (для снятия фона от свободного иода), разбавляют до метки 2 M HCl и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой фильтр. Шкалу стандартных растворов уравнивают с испытуемыми по содержанию иодида аммония и аскорбиновой кислоты.

В растворе, подготовленном одним из указанных способов, измеряют величину атомного поглощения олова в пламени ацетилен-воздух в оптимальных условиях (см. табл. 11), используя метод градуировочного графика, а при содержании более 10% — метод ограничивающих растворов. Анализируемый раствор измеряют дважды, а при содержании Sn более 10% — 3—5 раз и находят среднее значение.

При измерении атомного поглощения олова после иодидного разложения может отмечаться «эффект памяти», поэтому шкалу стандартных растворов в этом случае ограничивают 50—60 мкг/мл олова, а горелку и смесительную камеру промывают распылением раствора 1 M HCl. Удобно использовать в этом случае дейтериевый



корректор фона. Содержание олова в пробе находят по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам\*.

### 9.3.2.3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ

Методика рекомендована для определения олова при содержании 0,002—0,05% в минеральном сырье разнообразного состава\*\*.

Отделение олова основано на его способности образовывать с фенилфлуороном в 0,1—0,2 М HCl труднорастворимый осадок красно-оранжевого цвета. В качестве соосадителя для малых количеств олова применяют германий. В процессе разложения пробы и концентрирования олово отделяется от многих элементов. Совместно с оловом осаждаются Sb (III), Mo, W и частично Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Bi и Fe (III). Железо (III) разрушает фенилфлуорон, поэтому в ходе анализа его переводят в Fe (II). Все соосаждаемые с оловом элементы практически не мешают его определению. Атомное поглощение олова измеряют в пламени ацетилен-воздух (слегка коптящем). Основные условия атомно-абсорбционного определения олова приведены в табл. 11.

Для определения олова навеску 0,5—1 г образца помещают в тигель из стеклоглерида марки С2-2000, смачивают водой, приливают 10 мл HF и 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1) и упаривают до появления паров серной кислоты. Тигель охлаждают, обмывают водой и снова нагревают до выделения паров серной кислоты. Еще раз обрабатывают водой и упаривают содержимое досуха. К остатку добавляют 5 г смеси пероксида и карбоната натрия (2 : 1), нагревают для удаления влаги на электрической плитке, помещают в муфельную печь, нагретую до 650 °С, и выдерживают в течение 15 мин. Тигель охлаждают, сплав выщелачивают водой и содержимое переносят в стакан вместимостью 250 мл. Раствор нагревают и кипятят в течение 20—30 мин; если он окрашен в зеленый цвет, то при кипячении добавляют несколько капель спирта для восстановления марганца (VI). Раствор охлаждают, приливают 12—13 мл HCl (*d*=1,19), закрывают стакан стеклом и нагревают на слабой плитке (не кипятить!) до растворения гидроксидов. Раствор разбавляют водой до 150 мл, добавляют 2—3 г аскорбиновой кислоты и перемешивают. Приливают 0,5 мл раствора германия\*\*\*, 25—30 мл 0,1%-ного свежеприготовленного раствора фенилфлуорона\*\*\*\*, раствор перемешивают, ставят на плитку до коагуляции осадка (не кипятить!) и оставляют на ночь.

\* Стандартный раствор олова, содержащий 1 мг/л олова, готовят растворением 1,000 г металлического олова (ос. ч) в мерной колбе вместимостью 1 л, в 200 мл HCl (*d*=1,19). После растворения металла в раствор доливают воду до метки. Растворы меньшей концентрации готовят разбавлением исходного раствора 1—2 М HCl.

\*\* Методика разработана М. А. Воронковой, Э. А. Антоновой, В. В. Горшковым, В. С. Воскресенской, Н. Г. Горлевской (ВИМС).

\*\*\* Раствор содержит 1 мг/л Ge, приготовлен растворением 0,14 г GeO<sub>2</sub> в 100 мл воды.

\*\*\*\* Раствор содержит в 100 мл 0,1 г фенилфлуорона и 0,2 г NaOH.

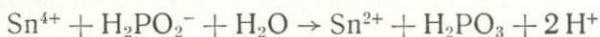
Осадок отфильтровывают через плотный фильтр диаметром 7 см, промывают его до нейтральной реакции, со стенок стакана осадок снимают кусочком фильтровальной бумаги. Фильтр с осадком помещают в кварцевый тигель, ставят в муфель, постепенно поднимают температуру до 450°С и выдерживают при этой температуре 3—3,5 ч. Затем тигель охлаждают, добавляют 0,5—1 мл HCl ( $d=1,19$ ), покрывают стеклом и оставляют на ночь. Содержимое тигля переносят в мерный цилиндр на 5—10 мл, доводят до метки водой, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую пробирку. В растворе измеряют величину атомного поглощения в пламени ацетилен-воздух (слегка коптящем) по методу градуировочного графика.

### 9.3.3. ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД

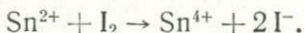
#### 9.3.3.1. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА

Иодометрическое определение олова. Методика рекомендована для определения олова при содержании 0,4—35% по I категории точности в горных породах, рудах и минералах различного состава\*.

Определение олова в растворе основано на восстановлении Sn (IV) до Sn (II) гипофосфитом кальция в солянокислой среде (около 2 M HCl):



при нагревании в присутствии катализатора — хлорида Hg (I). Содержание олова в растворе устанавливают иодометрическим методом. Взаимодействие Sn (II) с I<sub>2</sub> протекает по реакции



Индикатором полноты окисления Sn (II) иодом служит крахмал.

Иодометрическому определению олова мешает ряд элементов, мешающее действие которых проявляется в процессе восстановления олова гипофосфитом кальция и при титровании восстановленного олова иодом. При восстановлении олова мешающее влияние оказывают мышьяк, который восстанавливается до элементного и при содержании более 10 мг в 100 мл раствора захватывает часть олова, цирконий при содержании более 5 мг и титан при содержании более 30 мг. При окислении фосфорноватистой кислоты до фосфорной эти элементы образуют труднорастворимые фосфаты, частично захватывающие олово. При титровании олова иодом мешают: Sb (V) восстанавливается гипофосфитом до металла (мелкодисперсная Sb частично окисляется иодидом, что приводит к завышению результатов определения); Cu (II) восстанавливается гипофосфитом до Cu (I) и образует малорастворимую иодистую медь (I), окисляющуюся затем иодом (при содержании меди более 0,5 мг в 100 мл раствора процесс титрования олова искажает-

\* Инструкция НСАМ № 113-X [50].



ся); W (VI) восстанавливается до W (V), образует «вольфрамовую синь», маскирующую изменение цвета при титровании раствора; Mo (VI) образует соединения низшей валентности, окрашивающие раствор в коричневый цвет (титрование затрудняется в присутствии более 30 мг молибдена); Cr (III) мешает титрованию собственной окраской (титрование затрудняется при содержании хрома в растворе более 30 мг); нитраты окисляют олово (II) и даже при малом их содержании занижают результаты определения.

Отделение олова от мешающих элементов проводят методом ионообменной хроматографии, основанном на различной сорбируемости хлоридных комплексов элементов. В растворе 2—3 M HCl олово в виде  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  количественно сорбируется анионитом АВ-17, а хлориды Sb (V), As (III) и As (V), Mo (VI) и W (VI) (в присутствии винной кислоты), Cu (II), Ti (IV), Zr (IV) и других элементов не сорбируются анионитом. Олово десорбируют с анионита 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Вместе с оловом анионитом сорбируются хлориды Zn, Bi, Hg, Cd, но ни один из этих элементов не мешает нодометрическому определению олова.

В полученном после десорбции 2,5 M растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  реакция восстановления олова фосфорноватистой кислотой не идет до конца. Для отделения олова от серной кислоты его соосаждают с гидроксидом железа (III). Осадок гидроксидов растворяют в HCl ( $d=1,19$ ), и полученный раствор разбавляют до 2M по HCl.

Для определения олова навеску пробы (ее величина зависит от предполагаемого содержания олова: 0,4—5%—0,5 г; 5—20%—0,2 г; 20—35%—0,1 г) помещают в железный или никелевый тигель, в который предварительно насыпают 3 г пероксида натрия. Вращением тигля навеску перемешивают с пероксидом натрия и насыпают еще 2 г пероксида натрия. Тигель помещают в муфель, нагретый до 600° C, и выдерживают при этой температуре в течение 20 мин. Плав выщелачивают 50—70 мл воды. По окончании выщелачивания тигель обмывают водой, затем несколькими каплями HCl ( $d=1,19$ ) и снова водой\*.

Чтобы удержать кремниевую кислоту в растворе при нейтрализации объем раствора доводят водой до 100 мл и быстро вливают в стакан при энергичном помешивании 45 мл HCl ( $d=1,19$ ). Если раствор окажется мутным, его необходимо нагревать до просветления (не кипятить!).

Полученный 2—2,5 M солянокислый раствор олова отфильтровывают от окалины через воронку со стеклянной ватой, установленную над колонкой с анионитом. Колонку с анионитом предварительно промывают 40—50 мл HCl (1:4). Раствор пропускают со скоростью 1 капля в секунду. После пропускания всего раствора колонку (и воронку) промывают 2—3 раза той же соляной кислотой, фильтрат отбрасывают.

\* При анализе материалов, содержащих вольфрам, для удержания вольфрама в растворе, в щелочной раствор добавляют 3 г винной кислоты.

Для десорбции олова пропускают через колонку с той же скоростью 250 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 6). Фильтрат собирают в стакан вместимостью 500 мл. В стакан добавляют 10 мл 5%-ного раствора хлорного железа и осаждают аммиаком гидроксида олова (IV) и железа (III), прибавляя аммиак до запаха, а затем избыток 5—10 мл. Осадок после коагуляции отфильтровывают на фильтр «белая лента» диаметром 11 см и 2—3 раза промывают 1%-ным раствором хлорида аммония.

Осадок вместе с фильтром переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл. Добавляют 20 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ) и 80 мл воды\*, перемешивают до растворения гидроксидов. Добавляют около 50 мг каломели и 1,5 г гипофосфита кальция. Колбу закрывают насадкой и нагревают раствор на плитке (не доводя до кипения) до полного восстановления железа. Обесцветившийся раствор нагревают до кипения, наливают в насадку насыщенный раствор бикарбоната натрия\*\*, приготовленного на прокипяченной (в течение 1 ч) дистиллированной воде, и кипятят 12—15 мин. Колбу с раствором охлаждают в кристаллизаторе с холодной водой. Следят за тем, чтобы в насадке был раствор бикарбоната. После полного охлаждения быстро снимают насадку, вводят 0,5—1 г иодида калия и 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала. Олово титруют 0,05 *M*, раствором иода\*\*\* из полумикробюретки с ценой деления 0,02 мл и объемом капли 0,02 мл до появления сине-фиолетового окрашивания. В процессе титрования кислород воздуха может окислять олово (II), что приводит к занижению результатов анализа, особенно при высоком содержании олова в растворе. Поэтому для уменьшения контакта с воздухом следует плавно перемешивать раствор во время титрования, избегая взбалтывания. Параллельно ведут контрольный опыт. При определении больших количеств олова применение колб вместимостью 500 мл позволяет уменьшить контакт раствора с воздухом.

---

\* При определении больших количеств олова (больше 30 мг в титруемом растворе) пользуются колбой вместимостью 500 мл и для растворения осадка гидроксидов добавляют 30 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ) и 120 мл воды.

\*\* Заранее наливать в насадку раствор бикарбоната не рекомендуется, так как до начала кипения в раствор может перейти значительный объем раствора бикарбоната.

\*\*\* Для приготовления 0,05 *M* раствора иода навеску 6,4 г иода растворяют в 150 мл воды, содержащей 20 г иодида калия, и доливают водой до 1 л. Раствор хранят в темной склянке. Через два-три дня после приготовления устанавливают титр раствора иода по стандартному раствору олова, содержащему 1 мг/мл Sn. Приготовление раствора дано в методике атомно-абсорбционного определения олова. Титр 0,05 *M* раствора иода по олову 0,002967.



### 10.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВИНЦА

Свинец является важнейшим цветным металлом, широко используемым в промышленности. По уровню производства и потребления среди других цветных металлов он занимает четвертое место (после алюминия, меди и цинка). В природных условиях он образует крупные скопления, как правило, совместно с цинком.

Среднее содержание свинца в земной коре, по А. П. Виноградову, составляет  $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ . Наиболее низкое его содержание установлено в основных магматических породах ( $8 \cdot 10^{-4}\%$ ), более высокое — в средних ( $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ ) и самое высокое — в кислых ( $2 \times 10^{-3}\%$ ). Содержание свинца (в %) в осадочных породах  $2 \cdot 10^{-3}$ , в почвах  $1 \cdot 10^{-3}$ , в океанической воде  $3 \cdot 10^{-9}$  [10].

Свинец входит в группу халькофильных элементов (по В. М. Гольдшмидту), поэтому в эндогенных промышленных месторождениях он присутствует в виде сульфидов и сульфосолей. Другие халькофильные элементы (Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Au, Hg, Tl и Bi) являются постоянной примесью в свинцосодержащих рудах, но содержание их в минералах свинца существенно ниже, чем в минералах меди и цинка.

Сульфид свинца (галенит) PbS в поверхностных условиях неустойчив и быстро замещается первоначально сульфатом (англезитом PbSO<sub>4</sub>), затем карбонатом (церусситом PbCO<sub>3</sub>). И тот и другой обладают ничтожной растворимостью и сохраняются обычно на месте их образования. Продуктом разрушения природных сульфосолей свинца (буланжерит, джемсонит, бурнонит и др.) в конечном счете также является церуссит. В связи с этим сколько-либо значительной миграции свинца в зоне окисления обычно не происходит. Некоторый вынос свинца возможен только в форме бикарбоната, иногда образующегося за счет разрушения церуссита [47].

Известно около 150 природных свинцосодержащих минералов, однако промышленное значение имеют немногие из них.

	Содержание Pb, %
Галенит PbS	86,6
Буланжерит Pb <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>11</sub>	55,4
Джемсонит Pb <sub>4</sub> FeSb <sub>6</sub> S <sub>14</sub>	40,1
Бурнонит CuPbSbS <sub>3</sub>	42,5
Церуссит PbCO <sub>3</sub>	77,5
Англезит PbSO <sub>4</sub>	68,8
Пироморфит Pb <sub>5</sub> [PO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> Cl	76,1
Миметезит Pb <sub>5</sub> [AsO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> Cl	69,5
Бедантит PbFe <sub>3</sub> [AsO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> [SO <sub>4</sub> ](OH) <sub>6</sub>	29,0
Ванадитит Pb <sub>5</sub> [VO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> Cl	72,7
Вульфенит PbMoO <sub>4</sub>	56,4

Главным минералом свинца, имеющим промышленное значение, является галенит. На его долю приходится свыше 90% запасов и добычи этого металла. Содержание примесей в галените обычно незначительное, кроме серебра, содержание которого достигает 0,1% (часто в виде аргентита  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), и иногда висмута (до 1%). Сульфосоли свинца (буланжерит, джемсонит, бурнонит) в первичных рудах часто встречаются совместно с галенитом, но самостоятельного промышленного значения обычно не имеют. Церуссит — главный минерал окисленных руд свинца, используемых промышленностью. Совместно с ним в небольшом количестве часто присутствуют англезит и другие минералы — фосфаты (пирморфит), арсенаты (миметезит, бедантит), ванадаты (ванадинит), молибдаты (вульфенит) и другие, как правило не имеющие самостоятельного значения.

Во всех эндогенных промышленных месторождениях свинец присутствует совместно с цинком, содержание которого в рудах часто превышает таковое свинца. Поэтому промышленно-генетические типы месторождений этих металлов выделяются совместно (см. раздел 2). Исключение представляют только колчеданные месторождения медноколчеданного (уральского) подтипа, содержания свинца в которых обычно не представляют практического интереса. Средние содержания свинца в различных минеральных типах руд основных промышленно-генетических типов месторождений свинца и цинка колеблются в пределах 0,5—10%. Содержания в них основных и обычно присутствующих попутных компонентов также сильно варьируют (см. раздел 2).

Природные сульфидные и окисленные минералы и руды свинца хорошо разлагаются соляной и азотной кислотами или их смесью. Галенит полностью растворяется  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ) на холоду, при кипячении процесс разложения заканчивается через 5—10 мин, однако при разбавлении и охлаждении из раствора может выпасть осадок хлорида свинца. Осадок растворяется, если в солянокислый раствор прибавить хлорид натрия. При разложении сульфидных минералов свинца азотной кислотой возможны потери свинца за счет образования осадка сульфата свинца. Сульфат-ион в растворе образуется в момент разложения пробы при окислении сульфидной серы до сульфатной. Чтобы исключить эти потери или свести их к минимуму, пробу сначала разлагают соляной кислотой до полного удаления сероводорода, затем добавляют азотную кислоту и упаривают содержимое досуха. Повторным упариванием с соляной кислотой до влажных солей удаляют азотную кислоту. К остатку добавляют соляную кислоту и воду, кипятят для растворения солей. Отфильтровывают нерастворимый остаток и отбрасывают его. Если в ходе анализа необходимо полностью выделить свинец в виде сульфата, то разложение пробы проводят в присутствии серной кислоты.

Особого внимания требует к себе способ переведения в раствор свинца из руд, содержащих в своем составе сульфаты щелочноземельных элементов (бария и кальция). В этом случае разложение



пробы смесью соляной и азотной кислот неприемлемо, так как при определенных концентрациях в растворе сульфат-иона, свинца, бария или кальция образуется малорастворимая двойная соль, которая удерживает свинец в осадке [16].

Для устранения мешающего влияния бария или кальция предложено несколько способов разложения пробы. Наиболее часто на практике используют разложение соляной кислотой в присутствии хлористого натрия. Свинец переходит в раствор, образует легко растворимое комплексное соединение  $\text{Na}_2\text{PbCl}_4$ , а осадок сульфата бария или кальция отфильтровывают. Этот способ непригоден, если содержание свинца в пробе превышает 10%, так как начинает образовываться осадок хлорида свинца.

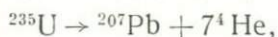
В. Г. Сочеванов и М. А. Понемунская предложили для извлечения свинца из руд, содержащих барит, проводить разложение соляной кислотой в присутствии избытка хлористого бария. Ионы бария вытесняют ионы свинца, находящиеся в решетке сульфата бария. Этот метод разложения применяют только в том случае, если барий не мешает дальнейшему определению свинца.

В баритовых рудах свинец определяют также после сплавления с содой. При этом сульфаты переходят в карбонаты с образованием растворимого в воде сульфата натрия. Осадок карбоната бария и свинца тщательно отмывают от сульфат-иона и растворяют в соляной кислоте.

Если свинец при его низком содержании входит в состав силикатной части породы как изоморфная примесь, то его извлекают фтористоводородной кислотой в смеси с другой минеральной кислотой. Кроме разложения кислотами для вскрытия свинецсодержащих материалов используют щелочные плавни. Пробу сплавляют с содой или с содой и бурой или вначале пробу обрабатывают кислотами, а затем нерастворимый остаток доплавляют с содой.

## 10.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВИНЦА

Свинец — химический элемент главной подгруппы четвертой группы периодической системы Д. И. Менделеева. Порядковый номер свинца 82, атомная масса 207,19. Свинец состоит из четырех стабильных изотопов с массовыми числами и содержанием в природной смеси: 204 (1,4%), 206 (25,2%), 207 (21,7%), 208 (51,7%) [15]. Последние три изотопа являются также конечными продуктами распада естественных радиоактивных семейств:



На определении изотопных отношений  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  основан метод определения абсолютного возраста горных пород (ядерная геохронология) [33].

В результате облучения природного свинца тепловыми нейтронами образуется единственный радиоактивный изотоп свинца  $^{209}\text{Pb}$ , распадающийся с испусканием  $\beta$ -частиц с энергией 630 кэВ. Нейтронно-активационное определение свинца по этому изотопу неизбирательно. Радиохимическое выделение основано на осаждении свинца в виде сульфида, сульфата, хромата, хлорида и других малорастворимых соединений [4, 36]. Используют также экстракцию дитизоном в хлороформе [73] и анионный обмен. Метод мало чувствительный, предел обнаружения свинца  $n \cdot 10^{-2} \%$ . Из-за высокого предела обнаружения и большой трудоемкости метод практически не перспективен для определения свинца в минеральном сырье.

Взаимодействие ядра атома свинца с  $\gamma$ -квантами высокой энергии, получаемыми с помощью линейного ускорителя электронов, приводит к образованию  $^{203}\text{Pb}$  из  $^{204}\text{Pb}$  по реакции  $(\gamma, n)$  [63, 72]. Пороговая энергия  $\gamma$ -квантов 8,7 мэВ. Образующийся радиоактивный изотоп  $^{203}\text{Pb}$  имеет период полураспада 52 ч; наиболее интенсивная энергия  $\gamma$ -излучения 280 кэВ. Реакция лежит в основе  $\gamma$ -активационного метода определения свинца. Вместе со свинцом из одной навески можно определять медь, цинк, кадмий, барий, мышьяк, сурьму, золото, серебро и другие элементы. Метод имеет достаточно низкий предел обнаружения свинца ( $5 \cdot 10^{-4} \%$ ), но для своего осуществления требует сложной аппаратуры и специально оборудованной лаборатории. При анализе полиметаллических руд его используют пока только в методических целях.

При облучении свинца жесткими  $\gamma$ -квантами радиоактивного источника возникает характеристическое излучение, на измерении интенсивности излучения которого основан рентгенорадиометрический метод определения свинца. Определение проводят по  $L$ -серии. Метод перспективен, особенно с применением полупроводниковой техники, позволившей одновременно определять большую группу элементов.

В невозбужденном состоянии атом свинца имеет следующее строение электронных оболочек:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} \times 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$ . При воздействии жесткого излучения рентгеновской трубки на глубокие электронные оболочки атома свинца возникает линейчатый рентгеновский спектр. Для аналитических целей обычно используют линию свинца  $L_{\beta_{1,2}}$  [9].

Свинец легко испаряется из канала электрода. Он находится в первой половине ряда летучести элементов между висмутом и таллием. Полное испарение 20 мг свинца из кратера угольного электрода протекает за 2 мин горения дуги. Оксид и карбонат свинца сначала восстанавливаются до металла и затем испаряются. Сульфид свинца обладает очень большой скоростью испарения, гораздо большей, чем металл или оксид; в ряду летучести он расположен сразу за сульфидом кадмия, перед сульфидами сурьмы, висмута и цинка [44].



Потенциалы одно- и двукратной ионизации свинца соответственно 7,41 и 15,04 эВ. В области дугового спектра свинец имеет около 20 линий. Наиболее интенсивны линии 283,307; 280,200 и 405,782 нм, потенциалы их возбуждения соответственно 4,37; 5,74 и 4,38 эВ. Предел обнаружения свинца эмиссионным спектральным методом по этим линиям  $1 \cdot 10^{-3} \%$ .

В высокотемпературном пламени газовой горелки свинец легко атомизируется. Его атомно-абсорбционное определение проводят по чувствительной резонансной линии 283,3 нм. Предел обнаружения свинца  $2 \cdot 10^{-2} \%$ .

Свинец расположен в одной подгруппе периодической системы элементов с углеродом, кремнием, германием и оловом. В этой подгруппе у элементов наиболее ярко проявляется различие химических свойств с увеличением порядкового номера. Максимальная валентность всех рассматриваемых элементов равна четырем как по присоединению, так и по отдаче электронов. Однако углерод является типичным металлоидом, а свинец — типичным металлом. В соединениях свинец может проявлять степени окисления два и четыре.

*Свинец* относится к непереходным элементам. Он представляет собой металл голубоватого цвета, поверхность которого покрыта оксидной пленкой. Свинец нерастворим в разбавленной серной кислоте. Лучшим растворителем для свинца является разбавленная азотная кислота. Низкую реакционную способность свинца можно объяснить высоким перенапряжением водорода и образованием на поверхности металла нерастворимой пленки. Стандартный раствор свинца готовят из металлического свинца высокой чистоты.

Свинец образует два простых оксида PbO (желтовато-красного цвета) и PbO<sub>2</sub> (темно-коричневого), отвечающие двум состояниям окисления свинца, а также два смешанных оксида Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (оранжевого цвета) и Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (красного цвета) — сурик. В водных, нейтральных и кислых растворах свинец находится в виде катиона Pb<sup>2+</sup>, в щелочных растворах — в виде аниона PbO<sup>2-</sup><sub>2</sub>.

*Гидроксид* Pb(OH)<sub>2</sub>, белого цвета, получают при действии щелочей на растворимые соли свинца. Он обладает амфотерными свойствами, осаждается при pH=7,2 и растворяется в избытке щелочей (pH=13) с образованием плюмбитов. Из хлоридных растворов свинца аммиак осаждает белый осадок основной соли свинца PbOHCl, нерастворимый в избытке реактива.

*Сульфид* PbS, черного цвета, выпадает в осадок при действии на растворы солей свинца сероводорода или растворов сульфидов. Выделение свинца в виде сульфида до недавнего времени широко использовалось для отделения его от мешающих элементов или для определения гравиметрическим методом. В последнем случае сульфид свинца переводят в сульфат и осадок взвешивают. Низкие содержания свинца определяют фотометрическим методом по золю сульфида свинца.

*Нитрат* Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *ацетат* Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> хорошо растворимы в воде, их наиболее часто используют в аналитической практике.

*Сульфат*  $PbSO_4$ , белого цвета, малорастворим в воде. При получении сульфата свинца растворением металлического свинца в серной кислоте свинец покрывается слоем труднорастворимого сульфата, препятствующим дальнейшему растворению металла, однако это происходит лишь до тех пор, пока крепость серной кислоты не превышает 80%. При более высоких концентрациях кислоты образуется растворимая кислая соль  $Pb(HSO_4)_2$ , которая не защищает свинец от дальнейшего действия кислоты.

Сульфат свинца получают при нагревании раствора анализируемой пробы до паров серной кислоты при кислотном разложении пробы. Осадок  $PbSO_4$  можно использовать в качестве весовой формы (в отсутствие бария), но чаще выделение свинца в виде сульфата применяют для отделения свинца от мешающих элементов. Сульфат свинца растворим в 35%-ном растворе ацетата аммония или натрия, содержащем уксусную кислоту.

*Хромат*  $PbCrO_4$ , светло-желтого цвета, и *молибдат*  $PbMoO_4$ , белого цвета, образуются при действии на раствор свинца соответствующих кислот. Они малорастворимы в воде. Используются в анализе при гравиметрическом или титриметрическом определении свинца.

*Хлорид*  $PbCl_2$ — малорастворимое в воде соединение белого цвета, растворимость которого повышается в присутствии избытка хлорид-иона за счет образования комплексного соединения  $Na_2PbCl_4$ . При известном соотношении концентраций хлористого натрия и соляной кислоты получают так называемую хлоридную смесь, которая используется в анализе для перевода в раствор некоторых малорастворимых солей свинца, например хромата свинца [54]. Ее используют также в качестве фона при полярографическом определении свинца [25]. Хлоридные комплексы применяются при хроматографическом разделении свинца и других элементов на анионитах.

*Этилендиаминтетрауксусная кислота* образует со свинцом прочное растворимое внутрикомплексное соединение, свойства которого положены в основу титриметрического метода определения свинца.

*Дитизон* и *диэтилдитиокарбамат* образуют со свинцом соединения, которые хорошо экстрагируются инертными органическими растворителями. Этот прием используют в анализе для выделения свинца. Комплексное соединение свинца с дитизоном окрашено в красный цвет. Комплекс наиболее устойчив при  $pH=7-11$ . На измерении абсорбции комплекса основан абсорбциометрический метод определения свинца [31, 45]. Окрашенные соединения свинец образует также с азокрасителями — арсазеном, сульфоарсазеном, ксиленоловым оранжевым, пирокатехиновым фиолетовым и др. Однако применение их для определения свинца в минеральном сырье крайне ограничено.

На ртутном капаящем электроде ионы свинца легко восстанавливаются с участием двух электронов [25]. Эта особенность ионов свинца использована в полярографических методах определения



свинца с использованием полярографии как переменного, так и постоянного тока.

Для выделения свинца применяют различные способы в зависимости от его содержания, характера и количества сопутствующих элементов, а также от метода конечного определения. Осаждение свинца в виде малорастворимых солей для отделения от мешающих элементов применяют при сравнительно высоком его содержании. Наиболее распространен метод осаждения свинца в виде сульфата. Выделение сульфата свинца в осадок проводят часто одновременно с разложением навески руды кислотами. При этом свинец отделяется от катионов, образующих легко растворимые сульфаты, такие как сульфаты меди, цинка, алюминия, железа и кальция (небольшие количества) и щелочных металлов. Соосаждаются с сульфатом свинца сульфаты бария, стронция, кальция (при его высокой концентрации), а также основные соли висмута и сурьмы.

Свинец можно количественно отделить от меди, серебра, кадмия, никеля, марганца, цинка, железа (III), алюминия, стронция, бария и кальция, осадив его в виде хромата из слабоазотно- или уксуснокислой среды.

Метод экстракции дитизоната свинца органическими растворителями наиболее пригоден при выделении его низких концентраций. Применяя небольшой избыток раствора дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе, свинец можно полностью извлечь из слабощелочного раствора ( $\text{pH}=8-10$ ). Введение в раствор перед экстракцией маскирующих комплексообразователей повышает избирательность метода [45].

Свинец также экстрагируют раствором диэтилдитиокарбамата диэтиламмония в хлороформе при  $\text{pH}=3-4$ . Метод пригоден для выделения свинца из растворов, содержащих кальций, магний и большие количества фосфора. Экстракция дитизоном из щелочных растворов в этом случае неприменима. Реэкстрагируют свинец 1,5—2,0 М раствором  $\text{HCl}$ . Из цитратного раствора ( $\text{pH}=7$ ) диэтилдитиокарбамат свинца извлекают смесью толуола и спирта, реэкстрагируют 0,5 М раствором  $\text{HCl}$ .

Из солянокислого раствора ( $\text{pH}=3$ ) в присутствии купрала и комплексона II (нитрилтриуксусная кислота) свинец экстрагируют этилацетатом, при этом свинец отделяется и от бария [42].

Для выделения свинца наряду с другими методами применяют также метод ионообменной хроматографии. Свинец в виде хлоридного комплекса сорбируют на сильноосновных ионитах и элюируют 0,01 М раствором  $\text{HCl}$ . На анионите ЭДЭ-10П свинец отделяют практически от всех сопутствующих элементов.

В результате проведения геолого-поисковых и разведочных работ, а также геохимических исследований в аналитические лаборатории геологической службы поступают пробы природных объектов разнообразного вещественного состава, содержание свинца в которых колеблется от  $n \cdot 10^{-5}$  до  $n \cdot 10\%$ . На разных этапах геологических работ предъявляются различные требования к анали-

тическим методам. Каждый метод имеет преимущественные границы применимости по сравнению с другими.

Для свинца разработаны и применяются ядерно-физические, рентгеноспектральные, спектральные и химические методы. Вопрос о том, какой из методов следует применять в каждом частном случае, должен решаться с учетом назначения результатов анализа, ориентировочного содержания свинца в пробах, а также наличия в них тех или иных сопутствующих элементов (по данным количественного спектрального анализа).

Обзор методов определения свинца показывает, что из современных методов могут быть рекомендованы следующие: титриметрический (комплексометрический) для интервала содержаний свинца от 2 до 30—40%, практически без ограничений по составу анализируемого материала, так как возможно или отделение свинца различными способами, или применение маскирующих реагентов.

Атомно-абсорбционный метод используют для определения содержаний  $2 \cdot 10^{-2}$ —20%. Метод имеет преимущество перед другими, так как он позволяет из одного раствора определить многие элементы, в том числе медь, кадмий, цинк, свинец. Кроме того, метод обладает высокими избирательностью и производительностью, так как не требуется предварительного химического разделения элементов.

Полярграфию постоянного тока применяют для интервалов содержаний 0,05—10%, полярграфию переменного тока (включая и амальгамную полярграфию с накоплением)— для интервала содержаний от  $5 \cdot 10^{-5}$  до 1,0%. Высокая избирательность полярграфии переменного тока в большинстве случаев позволяет проводить определение свинца без предварительного его отделения.

В интервале содержаний  $n \cdot 10^{-3}$  до 1% хорошие результаты обеспечивает эмиссионный спектральный метод. Рентгеноспектральный и рентгенорадиометрический методы применяют для определения свинца в интервале 0,05— $n \cdot 10\%$ . Методики практически не имеют ограничений по составу.

Абсорбциометрические методы определения свинца редко применяют в анализе минерального сырья, так как они малочувствительны, неспецифичны и не имеют преимуществ перед другими методами.

Для приготовления стандартного раствора свинца с содержанием 1 мг/мл навеску металлического свинца высокой частоты (1 г) растворяют в 15—20 мл перегнанной азотной кислоты при нагревании. После растворения содержимое переносят в колбу вместимостью 1 л, прибавляют 10 мл  $\text{HNO}_3$  и доводят водой до метки. Растворы нужной концентрации готовят разведением исходного стандартного раствора, на каждые 100 мл раствора прибавляют 1 мл  $\text{HNO}_3$ .

Титр стандартного раствора свинца устанавливают комплексометрическим методом. Для этого к 50 мл стандартного раствора прибавляют равный объем воды, 5 мл ацетатного буферного рас-



твора ( $pH=6$ )\*, 1 мл 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого и титруют 0,5 М раствором ЭДТА до перехода фиолетово-красной окраски раствора в желтую. 1 мл 0,05 М раствора ЭДТА соответствует 0,01036 г свинца.

### 10.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

#### 10.3.1. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ МЕТОД

##### 10.3.1.1. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СПЕКТРОМЕТРА

Методика рекомендована для определения свинца в свинцово-цинковых и полиметаллических рудах и горных породах в интервале содержаний от  $5 \cdot 10^{-3}$  до 7%.

Методика основана на измерении интенсивности  $L$ -серии характеристического излучения свинца, возникающего при возбуждении радиоактивным изотопом  $^{109}\text{Cd}$  активностью  $3,7 \cdot 10^5$  Бк. Измерение проводят в тонких слоях. Излучение свинца регистрируют на 1024-канальном спектрометре с  $\text{Si}(\text{Li})$ -детектором, обладающим энергетическим разрушением около 300 эВ по энергии 5,9 кэВ. Методика является многокомпонентной, одновременно со свинцом возможно определение большой группы элементов. Определение и расчет содержания свинца аналогичны определению меди (см. раздел 1.3.1.2).

#### 10.3.2. РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД

##### 10.3.2.1. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА

Методика рекомендована для определения свинца в горных породах, свинцово-цинковых и полиметаллических рудах при содержании от  $5 \cdot 10^{-3}$  до 30%. Содержание мышьяка не более 1%.

Методика основана на измерении интенсивности  $L_{\beta_{1,2}}$ -линии рентгеновского спектра свинца, возникающего под действием излучения рентгеновской трубки. Для исключения мешающего влияния состава пробы определение свинца проводят по методу внутреннего стандарта, в качестве которого используют тантал. Определению свинца по этой методике мешает мышьяк, если его содержание в пробе превышает 1%. На аналитическую линию свинца происходит наложение  $K_{\alpha^1}$ -линии мышьяка. С целью учета мешающего влияния мышьяка в той же навеске с тем же внутренним стандартом проводят определение мышьяка по  $K_{\beta_1}$ -линии, свободной от помех, рассчитывают его содержание и вносят поправку в результаты определения свинца. Свинец определяют одновременно с медью и цинком из одной навески (см. раздел 1.3.2.1).

\* 550 г уксуснокислого натрия растворяют в воде, доводят объем раствора до 1 л и прибавляют 100 мл 1 М раствора уксусной кислоты.

Методика рекомендована для определения свинца в интервале  $1 \cdot 10^{-3}$ —5% в силикатных горных породах, основной состав которых состоит из элементов с атомным номером меньше атомного номера железа. Содержание иттрия, стронция и рубидия в пробе не должно превышать 0,3%, содержание урана и тория — 1%\*.

Методика основана на измерении интенсивности флуоресцентной  $L_{\beta_1,2}$ -линии свинца, возникающей при облучении пробы первичными рентгеновскими лучами, источником которых служит рентгеновская трубка с молибденовым анодом. Применение молибденового анода обеспечивает, во-первых, увеличение интенсивности излучения  $L_{\beta_1,2}$ -линии свинца, а во-вторых, вызывает интенсивное некогерентное рассеяние  $K_{\alpha_1}$ -линии молибдена, величина которого зависит от состава проб, что дает возможность внести поправку, чтобы исключить влияние состава пробы. По интенсивности некогерентного рассеяния определяют также интенсивность фона для  $L_{\beta_1,2}$ -линии свинца. Это позволяет увеличить точность определений за счет снижения статистической погрешности измерения фона. Свинец определяют по методу измерения в толстых слоях [2]. Основными мешающими элементами являются итрий, стронций и рубидий. Если их содержание в пробе превышает 0,3%, то применять предлагаемый метод нельзя\*\*. В таких случаях пробу предварительно следует разбавить, например, двуокисью кремния таким образом, чтобы содержание мешающих элементов было меньше 0,3%\*\*\*.

Пробу, растертую не менее чем до 300 меш., насыпают в тарелочку из алюминия, бронзы или стали глубиной 4 мм, диаметром 20 мм, придавливают стеклом и сглаживают поверхность на уровне бортиков тарелочки. Пробу уплотняют, чтобы она не просыпалась при установке тарелочки в держатель. Для наполнения тарелочки требуется приблизительно 2 г материала. Измерение проводят на рентгеновском анализаторе типа ФРА-4, ФРА-4М, АРФ-6, укомплектованном молибденовой рентгеновской трубкой.

Ширина щели перед счетчиком примерно 0,15 мм, напряжение на трубке 46—50 кВ, сила тока 60—70 мА. Ширина окна дифференциального амплитудного дискриминатора должна быть приблизительно равна ширине спектральной линии на половине ординаты максимума ее интенсивности. Например, возможен следующий режим работы: коэффициент усиления — 500, порог дискриминации 35 В, ширина окна 20 В. Высокое напряжение для питания фотоумножителя подбирают таким образом, чтобы интенсив-

\* Методика разработана С. С. Лениным и И. В. Сериковым (инструкция НСАМ № 80-РС) [50].

\*\* Содержание мешающих элементов может быть оценено по интенсивности  $K_{\alpha_1}$ -линии этих элементов.

\*\*\* Разбавление приводит к повышению предела обнаружения свинца.



ность излучения от контрольного образца сравнения была максимальной. Включать аппаратуру следует за 30 мин до начала измерений (для установления теплового режима прибора).

Щель спектрометра устанавливают на  $L_{\beta_{1,2}}$ -линию свинца. Измеряют суммарную интенсивность линии свинца и фона ( $I_{\Sigma} = I_{\alpha, \beta_{1,2}} + I_{\Phi}$ ) 2—3 раза, каждый раз по 10 с, и берут среднее значение. Если содержание свинца в пробах меньше 0,01%, то измеряют 1 раз в течение 100 с. В начале и в конце каждой партии проб измеряют интенсивность линии свинца в образце сравнения. В качестве образцов сравнения используют горные породы с различным точно установленным содержанием свинца, в которых отсутствуют мешающие элементы. Диапазон содержаний свинца в образцах сравнения должен быть в 2—3 раза больше, чем его ожидаемое содержание в пробах. После измерения интенсивности линии свинца щель спектрометра переводят на измерение некогерентно рассеянной  $K_{\alpha}$ -линии молибдена, а дискриминатор ставят в интегральный режим работы. Интенсивность некогерентного рассеяния ( $I_{\text{н}}$ ) как для образца сравнения, так и для проб измеряют 2 раза по 10 с.

По измеренным значениям  $I_{\text{н}}$  для анализируемой пробы находят интенсивность излучения  $I_{\Phi}$  по линейному графику зависимости  $I_{\Phi} = f(I_{\text{н}})$ , построенному по результатам измерений пустых проб различного вещественного состава (например, смесь оксида цинка с оксидом магния, углекислого кальция, оксида кремния и т. д.). Чтобы найти истинное значение интенсивности  $L_{\beta_{1,2}}$ -линии свинца, из суммарной интенсивности вычитают найденное значение интенсивности фона  $I_{\alpha, \beta_{1,2}} = I_{\Sigma} - I_{\Phi}$ . Содержание свинца рассчитывают по формуле

$$\% \text{ Pb} = K \frac{I_{\Sigma} - I_{\Phi}}{I_{\text{н}}},$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности. Его экспериментально определяют по результатам измерений стандартных образцов (СОС) с известным содержанием свинца и рассчитывают по формуле

$$K = C_{\text{об. ср}} \left( \frac{I_{\text{н}}}{I_{\Sigma} - I_{\Phi}} \right)_{\text{об. ср}},$$

где  $I_{\Sigma}$  — суммарная интенсивность  $L_{\beta_{1,2}}$ -линии свинца в пробе и образце сравнения (вместе с фоном);  $I_{\text{н}}$  — интенсивность излучения, некогерентно рассеянного пробой и образцом сравнения;  $I_{\Phi}$  — интенсивность излучения фона;  $C_{\text{об. ср}}$  — содержание свинца в образце сравнения, %.

### 10.3.3. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

#### 10.3.3.1. ЭМИССИОННО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА

Методика рекомендована для определения свинца в горных породах при содержании  $5 \cdot 10^{-4}$ —0,1%.

Определение свинца проводят по наиболее интенсивной линии 283,307 нм методом вдвухвания порошков в плазму дуги [44]. Для устранения влияния состава на интенсивность линии пробу смешивают в соотношении 1 : 1 с буферной смесью, которая состоит из спектрально чистого угольного порошка с 40% хлористого натрия и 0,01% германия (внутренний стандарт). Из одной навески со свинцом можно определять медь, цинк и кадмий. Подробно описание методики приведено в разделе 1.3.3.1.

#### 10.3.3.2. ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА

Методика рекомендована для определения свинца в горных породах при содержании  $2,5 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ % [35, 37].

Свинец определяют вместе с Co, Ni и Cu в концентратах, полученных после выделения элементов дитизином с 2,4-динитроанилином из раствора с  $\text{pH} \approx 6,5$ . Спектрографический анализ концентратов проводят путем испарения из канала дуги переменного тока и фотографирования спектра на спектрографах ДФС-8 или ДФС-13. Для стабилизации условий выполнения анализа применяют искусственную основу, содержащую 16%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 24%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 52% угольного порошка. Эту смесь прибавляют к анализируемым концентратам. Ее используют также для приготовления образцов сравнения. Образцы готовят нанесением на искусственную основу стандартных растворов определяемых элементов с последующим высушиванием и растиркой смеси со спиртом.

Содержание железа в силикатных горных породах колеблется, поэтому при концентрировании микроэлементов железо связывают в лимоннокислый комплекс, чтобы исключить влияние состава. Со спектральной основой железо вводят в равных количествах в пробу и образец сравнения. Его используют также в качестве внутреннего стандарта. Вместе с определяемыми элементами в выбранных условиях сосаждаются Cd, Zn, Au, In, Ag и частично Sn. Однако введение единой спектральной основы, использование железа в качестве внутреннего стандарта, фотографирование спектра через ступенчатый ослабитель на приборе с высоким разрешением позволяют избежать взаимного перекрытия линий. Химико-спектральным методом можно определять перечисленные выше элементы в интервале содержаний  $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-3}$ %.

Навеску силикатной породы 1 г разлагают в платиновой чашке 10 мл HF, 5—10 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,40$ ) и 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), доводят до паров серной кислоты, охлаждают и трижды обрабатывают водой, каждый раз доводя до паров серной кислоты. Охлаждают, приливают 20 мл HCl ( $d=1,19$ ), нагревают и переносят горячей водой в стакан вместимостью 250 мл. Объем раствора в стакане около 100 мл. Содержимое стакана кипятят до растворения солей. Если в стакане остается нерастворимый остаток, то его отфильтровывают. Осадок на фильтре промывают горячей водой, подкислен-



ной HCl. Объем фильтрата и промывных вод около 170 мл. К фильтрату прибавляют 2,5 мл 25%-ного двузамещенного лимоннокислого аммония, 2 мл 20%-ного уксуснокислого аммония и аммиак до  $pH \approx 6,5$  по универсальной индикаторной бумаге. После этого при непрерывном перемешивании вводят тонкой струей 10 мл 0,2%-ного раствора дитизона в ацетоне и 2,5 мл 7%-ного раствора 2,4-динитроанилина в ацетоне. Через полчаса фильтруют, осадок на фильтре промывают промывным раствором\*, вместе с фильтром переносят в кварцевый тигель и озоляют в муфеле при температуре 400—450°С. Одновременно ведут два-три контрольных опыта.

Анализируемый осадок переносят из тигля в агатовую ступку, добавляют 51 мг спектральной основы, перемешивают и растирают со спиртом. Навески по 17 мг вносят в кратер угольного электрода с внутренним диаметром 2 мм и глубиной 5 мм. Кратер закрывают угольной пробкой с отверстием 0,5 мм. Верхним электродом служит угольный электрод, заточенный на конус. Сжигание проводят в дуге переменного тока при силе тока 18 А, экспозиция 5 мин. Поступление свинца в дуговой разряд практически заканчивается в первые 1,5—2 мин экспозиции. Содержание свинца рассчитывают методом трех образцов сравнения.

#### 10.3.3.3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА

Методика рекомендована для определения свинца в горных породах, свинцово-цинковых и полиметаллических рудах в интервале содержаний  $2 \cdot 10^{-2}$ —20%.

Свинец определяют по резонансной линии 283,307 нм при возбуждении в пламени ацетилен-воздух или пропан-воздух. Измерение абсорбции проводят на спектрофотометре любой марки при ширине щели 0,2 мм для приборов с дисперсией 11—18 Å/мм. Для пламени ацетилен-воздух линейная зависимость между абсорбцией и концентрацией свинца в растворе наблюдается в интервале 1—30 мкг/мл. Определению свинца практически не мешают ни породообразующие, ни халькофильные элементы, присутствующие в любых концентрациях в свинцово-цинковых и полиметаллических рудах. Исключение составляет висмут, содержание которого не должно превышать содержание свинца в 10 раз. Методика определения свинца многокомпонентна, из одного раствора со свинцом определяют большую группу халькофильных и породообразующих элементов. Описание методики приводится в разделе 1.3.3.2.

---

\* К 1 л воды добавляют 5 мл 25%-ного лимоннокислого аммония, 10—15 мл 20%-ного уксуснокислого аммония, 10—15 мл 0,2%-ного дитизона в ацетоне и 1 мл 7%-ного 2,4-динитроанилина в ацетоне. Осадок отфильтровывают, pH раствора устанавливают около 6,5 по универсальной индикаторной бумаге соляной кислотой или аммиаком.

## 10.3.4. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### 10.3.4.1. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА

Комплексонометрическое определение свинца. Методика рекомендована для определения свинца в свинцово-цинковых и полиметаллических рудах при содержании 2—40%\*.

Методика основана на способности свинца образовывать с ЭДТА прочное растворимое внутрикомплексное соединение  $[PbY]^{2-}$  ( $pK=18,04$ ). Свинец после перевода в раствор титруют раствором ЭДТА при  $pH=5-6$ . В качестве буфера применяют раствор ацетата аммония, подкисленный уксусной кислотой. Индикатором служит ксиленоловый оранжевый, образующий со свинцом соединение, окрашенное в красно-фиолетовый цвет. В точке эквивалентности окраска раствора переходит в желтую.

Определению свинца мешают цинк, кадмий, медь, марганец, никель, кобальт, так как эти элементы титруются ЭДТА в тех же условиях, что и свинец. Определению мешают также железо (III), алюминий и другие элементы, которые в условиях титрования свинца образуют осадки гидроксидов. Свинец отделяют от мешающих элементов, осаждая его в виде сульфата, а затем сульфат свинца растворяют в ацетате аммония.

Если в пробе присутствует барий, то в растворе вместо сульфата свинца может образовываться двойная серноокислая соль свинца и бария, из которой раствором ацетата аммония свинец полностью не извлекается. Поэтому при разложении сульфидных руд, содержащих сульфат бария, в раствор вводят хлористый натрий. В этих условиях двойная соль сульфата бария и свинца не образуется [54]. Если в руде присутствует растворимый в слабых кислотах карбонат бария (витерит), то кроме хлористого натрия в раствор добавляют несколько капель серной кислоты.

Для определения свинца природные материалы массой 0,5—1 г, не содержащие барий, разлагают смесью соляной, азотной и серной кислот. Содержимое упаривают до влажных солей.

Если руды содержат барий (тяжелый шпат), то навеску обрабатывают 15—20 мл  $HCl$  ( $d=1,19$ ) и кипятят, пока объем раствора не уменьшится втрое. Затем прибавляют 7—10 мл  $HNO_3$  ( $d=1,40$ ), 2—3 г хлористого натрия и упаривают почти досуха. Прибавляют 5—6 мл  $HCl$  ( $d=1,19$ ), несколько капель  $H_2SO_4$  (1:1) и кипятят 5—6 мин. Раствор разбавляют горячей водой до 100 мл и кипятят до полного растворения хлористого свинца, затем осадок фильтруют через плотный фильтр и промывают горячим 1—2%-ным раствором соляной кислоты. Фильтрат выпаривают до небольшого объема (несколько миллилитров), прибавляют 10 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и продолжают выпаривание до появления паров серной кислоты.

К осадку серноокислых солей, полученному одним из способов, приливают 60—70 мл воды и кипятят 15—20 мин, стакан с раство-

\* Инструкция НСАМ № 89-X [50].



ром охлаждают и через 2—3 ч осадок сульфата свинца (в рудах, не содержащих бария, вместе с нерастворимым остатком) отфильтровывают через воронку с плотным фильтром (синяя лента) с добавлением фильтробумажной массы.

Осадок промывают 2%-ным раствором серной кислоты и 2 раза водой. Промытый осадок вместе с фильтром переносят обратно в стакан, в котором осаждали свинец, добавляют 35—40 мл 20%-ного раствора уксуснокислого аммония, нагревают раствор до начала кипения и кипятят его в течение 15—20 мин, периодически перемешивая. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 150—200 мл и добавляют на кончике шпателя индикатор ксиленоловый, оранжевый. Цвет раствора при этом должен быть красно-фиолетовым: если он розовый, то добавляют по каплям аммиак (1:1) до появления красно-фиолетовой окраски. Свинец титруют 0,2 М раствором ЭДТА до перехода окраски в желтую.

При большом содержании свинца рН раствора снижается в процессе титрования. Поэтому следует контролировать рН раствора вблизи точки эквивалентности и, если необходимо, прибавить буферный раствор. Однако следует иметь в виду, что при высокой концентрации буферного раствора точка эквивалентности получается размытой.

Хроматное определение свинца. Методика обладает высокой точностью, она основана на выделении малорастворимого хромата свинца из азотно- или уксуснокислого раствора его соли [54].

Свинец отделяют от цинка, меди, кадмия, кальция, магния и щелочных металлов. К числу элементов, мешающих титрованию свинца, относится также железо, висмут и серебро. От этих элементов свинец может быть предварительно отделен в виде сульфата при разложении пробы серной кислотой с последующим растворением его в 35%-ном растворе уксуснокислого аммония или натрия.

Влияние железа (III) устраняется при осаждении хромата свинца в присутствии лимонной кислоты. Однако содержание железа (III) не должно превышать 20%, так как лимоннокислое железо при высокой концентрации замедляет осаждение хромата свинца. При осаждении свинца в виде хромата одновременно выделяется также хромат бария. Однако, если осаждение проводить из 0,5 М раствора азотной кислоты, то вследствие высокой растворимости последнего (до 400 мг/л) свинец отделяют от бария. Осадок хромата свинца растворяют в хлоридной смеси (1,8 М HCl и 24%-ный NaCl), затем прибавляют раствор иодида калия и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора.

#### 10.3.4.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА

Определение свинца методом полярографии переменного тока в природном материале, не содержащем олова. Методика рекомендована для определения

свинца в горных породах, свинцово-цинковых и полиметаллических рудах при содержании  $5 \cdot 10^{-4}$ —3,0%. Содержание таллия в 10 раз меньше содержания свинца; содержание меди — не более 200-кратного содержания свинца. Методика неприменима к объектам, содержащим олово\*.

Хлоридные комплексные ионы свинца восстанавливаются на ртутном капаящем электроде в одну стадию, отвечающую обратимому электрохимическому процессу. В 1 М растворе HCl пик свинца хорошо выражен, потенциал его —0,50 В. В солянокислом растворе при потенциалах, близких к потенциалу восстановления свинца, восстанавливаются кадмий, медь, индий, таллий, олово, ванадий (V), мышьяк (III) и железо (III). Мешающим влиянием кадмия и индия можно пренебречь, так как оно будет сказываться при определении свинца на пороге его обнаружения только в том случае, если содержание элементов в пробе будет выше 1%. Медь мешает определению свинца, если ее концентрация в растворе в 200 раз превышает концентрацию свинца.

Мышьяк (III) восстанавливается при потенциалах —0,46 и —0,68 В. Его окисляют в процессе разложения пробы до мышьяка (V), который в солянокислом растворе вообще не восстанавливается. Ванадий (V) в 1 М HCl восстанавливается необратимо в две стадии; один плохо выраженный пик лежит около нуля приложенного напряжения поляризации, второй пик — при —0,5 В и совпадает с потенциалом восстановления свинца. Электрохимическая реакция второй стадии восстановления ванадия малочувствительна. Для устранения влияния ванадия в раствор вводят аскорбиновую кислоту, при этом устраняется также влияние железа (III) и кислорода.

Метод ограничен по содержанию таллия в пробах, потенциал пика которого совпадает с потенциалом пика свинца. Таллий в условиях определения свинца восстанавливается с участием одного электрона и предел его обнаружения примерно в 4 раза ниже, чем свинца. Поэтому свинец можно определять с незначимой систематической погрешностью в присутствии примерно 10-кратного количества таллия.

Отделение олова от свинца в ходе анализа не предусмотрено, в его присутствии определение свинца проводить невозможно. Наличие в полярографируемом растворе фтор-ионов приводит к занижению результатов определения свинца.

Для переведения свинца в раствор навеску анализируемого материала разлагают в зависимости от его состава одним из следующих способов.

Навеску сульфидной пробы 0,1—1 г помещают в кварцевый стакан вместимостью 100 мл и заливают 12—15 мл смеси соляной и азотной кислот (3:1). Содержимое стакана нагревают и кипятят на слабо нагретой плитке до удаления окислов азота. Затем охлаждают, обмывают стенки стакана водой и упаривают до влаж-

\* Инструкция НСАМ № 121-X [50].



ных солей. Приливают 5 мл HCl ( $d=1,19$ ) и вновь упаривают до влажных солей. Обработку пробы соляной кислотой повторяют 3—4 раза, после чего в стакан приливают 5 мл соляной кислоты, 5—10 мл воды и нагревают для растворения солей.

При анализе силикатных горных пород навеску 0,1—1 г помещают в платиновую чашку, приливают 10—15 мл HF, 5—7 мл 57%-ной хлорной кислоты и нагревают на плитке до выделения паров хлорной кислоты. После охлаждения стенки чашки обмывают водой и вновь нагревают до паров хлорной кислоты. Эту операцию повторяют 3 раза (для полного удаления ионов фтора), после чего содержимое упаривают досуха. Пробу охлаждают, приливают 5 мл соляной кислоты, нагревают и упаривают до влажных солей. Затем приливают 4—5 мл соляной кислоты, 5—10 мл воды и нагревают для растворения солей.

Пробу, полученную после разложения одним из способов, переносят водой в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 100—200 мг аскорбиновой кислоты\*, доводят объем до метки водой. Часть раствора сливают в электролизер, полярографируют в интервале потенциалов от  $-0,30$  до  $-0,75$  В. Содержание свинца рассчитывают по результатам полярографирования растворов сравнения, близких по концентрации к анализируемому. Для приготовления растворов сравнения в мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают необходимое количество исходного стандартного раствора свинца, приливают 4—5 мл HCl ( $d=1,19$ ), 0,2 мл 1%-ного раствора хлорного железа, 100—200 мг аскорбиновой кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Полярографирование растворов сравнения проводят одновременно с растворами проб.

Определение свинца методом полярографии переменного тока в природных объектах, содержащих олово. Методика рекомендована для определения свинца при содержании  $5 \cdot 10^{-4}$ —0,5% в силикатных, карбонатных горных породах и железных рудах и материалах, содержащих олово. Содержание титана и циркония должно быть не более 0,1%, содержание таллия — не более содержания свинца и содержание молибдена — не более 4-кратного содержания свинца [37].

Для устранения мешающего влияния олова, которое часто сопутствует свинцу в природных объектах, предложен в качестве фона 1 М раствор фосфорной кислоты, содержащий аскорбиновую кислоту. В этом растворе ионы свинца (II) восстанавливаются на ртутном капляющем электроде обратимо в одну стадию с участием двух электронов. Потенциал пика свинца  $-0,62$  В. Определению свинца в 1 М растворе фосфорной кислоты практически не мешают ионы меди, цинка, кадмия, церия (III), хрома (VI), ванадия (V), сурьмы (III), мышьяка (V) и вольфрама (VI).

---

\* При анализе проб, содержащих ванадий, количество аскорбиновой кислоты необходимо увеличить до 2 г, такое же количество аскорбиновой кислоты вводят и в растворы сравнения.

Олово (IV) и (II) не восстанавливается в 1 М растворе фосфорной кислоты, однако при разложении проб, содержащих олово, нельзя проводить упаривание кислых растворов досуха. В этом случае выпадающая в осадок малорастворимая метаоловянная кислота захватывает свинец из раствора. Титан и цирконий в растворе фосфорной кислоты образуют малорастворимые соединения, которые сорбируют на своей поверхности свинец. В их присутствии пик свинца не проявляется. Мышьяк (III) восстанавливается необратимо в две стадии. Потенциалы ионов соответственно  $-0,3$  и  $-0,74$  В. Для устранения мешающего влияния мышьяка (III) его предварительно, при подготовке пробы, окисляют до пятивалентного состояния.

Определению свинца на этом фоне мешают также ионы железа (III). Его влияние снимают аскорбиновой кислотой, которая одновременно устраняет и влияние кислорода. Определению свинца мешает таллий, при концентрации его в растворе равной концентрации свинца, и молибден, если его концентрация в 4 раза выше концентрации свинца.

Для определения свинца навеску материала  $0,1-1$  г разлагают кислотами одним из способов, описанных ранее, и переносят свинец в солянокислый раствор. Если материал содержит сульфат бария, то нерастворимый остаток доплавляют с содой в платиновом тигле и полученный плав растворяют в соляной кислоте и присоединяют раствор к основному солянокислому раствору.

Солянокислый раствор пробы упаривают до влажных солей, приливают  $10-15$  мл воды,  $3$  мл  $H_3PO_4$  ( $d=1,7$ ) и слегка подогревают, после чего переносят пробу в мерную колбу вместимостью  $50$  мл. Добавляют к пробе  $100-200$  мг аскорбиновой кислоты, доливают водой до метки, перемешивают и снимают полярограмму в интервале потенциалов от  $-0,35$  до  $-0,8$  В.

Содержание свинца в пробе определяют по результатам полярографирования растворов сравнения (в день выполнения анализа) или методом добавок. Для приготовления растворов сравнения в колбы вместимостью  $50$  мл отбирают пипеткой стандартные растворы свинца, близкие по концентрациям к анализируемым, добавляют  $3$  мл  $H_3PO_4$  ( $d=1,7$ ),  $1$  мл  $1\%$ -ного хлорного железа,  $100-200$  мг аскорбиновой кислоты и доливают водой до метки.

Определение свинца методом полярографии переменного тока с предварительным накоплением. Методика рекомендована для определения свинца в горных породах при содержании  $5 \cdot 10^{-5}-3 \cdot 10^{-3}\%$ . Содержание таллия не должно превышать содержание свинца [37].

При проведении электролиза из 1 М раствора фосфорной кислоты свинец накапливается на стационарной ртутной капле и при анодном окислении дает один пик с максимумом при  $-0,60$  В (по отношению к донной ртути). При потенциале электролиза  $-0,85$  В вместе со свинцом накапливаются медь, кадмий, селен и таллий. Медь и кадмий не мешают определению свинца. Селен полностью удаляют предварительно при кипячении солянокислых растворов.



Мешает определению свинца лишь таллий. Разница в потенциалах пиков свинца и таллия 0,1 В и уже при соотношении их концентраций 1 : 1 пик свинца имеет искаженную форму.

Для устранения влияния железа (III) в полярографируемый раствор вводят винную кислоту в качестве комплексообразователя и аскорбиновую кислоту для восстановления его до железа (II). Одновременно при этом устраняется влияние кислорода.

Навеску пробы 0,1—0,5 г\* разлагают фтористоводородной и хлорной кислотами в платиновой чашке. Тщательно удаляют фторионы. (Одновременно с партией проб ведут контрольный опыт с теми же реактивами). К сухому остатку приливают соляную кислоту и упаривают до влажных солей, приливают 3 мл  $H_3PO_4$  ( $d=1,7$ ) и выдерживают на водяной бане или на плитке слабого нагрева 5—10 мин (не перегревать!). Затем снимают с плитки, приливают 5—10 мл воды, прибавляют 0,5 г винной кислоты, перемешивают и переносят пробу в колбу вместимостью 50 мл. Добавляют 100—200 мг аскорбиновой кислоты, доливают до метки водой и снова перемешивают.

Часть раствора переносят в электролизер и проводят электролиз\*\* при потенциале —0,85 В в течение 30 или 60 с. По окончании электролиза регистрируют полярограмму растворения свинца при анодной развертке напряжения до минус 0,2—0,3 В. Содержание свинца определяют методом добавок.

Определение свинца методом полярографии постоянного тока. Методика рекомендована для определения свинца в рудах простого состава при содержании свинца от 0,05 до 10%. Содержание меди не должно превышать 5%, мышьяка, сурьмы и бария — 1%, кадмия и теллура — 0,1%. Методика неприменима к рудам, содержащим молибден, таллий и олово\*\*\*.

В полярографии постоянного тока определение свинца обычно выполняют в растворе 1 М HCl, содержащем 5% хлористого натрия. Последний вводят в раствор для повышения растворимости хлорида свинца с целью расширения верхней границы применимости метода до 5%. Потенциал полувольты свинца в солянокислом растворе —0,5 В. Метод мало селективен. Определению свинца мешают многие элементы. Для устранения их влияния применяют цементацию на железе, восстановленном водородом.

Железо металлическое в кислом растворе восстанавливает медь (II), сурьму (V), висмут (III) до металла; мышьяк (III) до мышьяковистого водорода; железо (III) до железа (II); ванадий (V) до ванадия (IV). Снимается также влияние растворенного кислорода. Если в анализируемом материале содержится пирит (темный цвет тяжелого нерастворимого остатка), то перед прибавлением в раствор металлического железа с целью цементации

\* В случае анализа железных руд исходная навеска не должна превышать 0,25 г.

\*\* При анализе материалов, содержащих мало свинца и не содержащих таллия, время электролиза может быть увеличено до 2—3 мин.

\*\*\* Инструкция НСАМ № 29-X [50].

ции меди пирит должен быть отфильтрован, так как в присутствии пирита начинается обильное выделение сероводорода.

Для определения свинца навеску пробы 0,1—1 г помещают в коническую колбу вместимостью 100—150 мл, прибавляют 25 мл HCl (1 : 1) и, накрыв колбу воронкой, кипятят 20 мин. Выпаривают солянокислый раствор до влажных солей, добавляют 20 мл HCl (1 : 1), переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 г хлористого натрия, 2 мл 1%-ного раствора желатинны, доливают водой до метки и тщательно перемешивают. Часть отстоявшегося раствора переносят в сухую пробирку, всыпают 0,5—1 г порошка железа, перемешивают. В присутствии больших количеств меди порошок железа на дне пробирки приобретает красноватый цвет металлической меди. В этом случае добавляют еще примерно 0,3 г железа. Через 1—1,5 ч отстоявшийся прозрачный раствор из пробирки осторожно сливают в электролизер и снимают полярограмму в интервале потенциалов от  $-0,25$  до  $-0,75$  В.

Определение свинца методом полярографии постоянного тока с предварительным отделением. Методика рекомендована для определения свинца в горных породах, свинцово-цинковых и полиметаллических рудах при концентрации  $1 \cdot 10^{-2}$ —10 %\*.

При анализе сложных природных объектов свинец отделяют от мешающих элементов методом ионообменной хроматографии, выделяя его на анионите ЭДЭ-10П из 2M раствора соляной кислоты. Элюируют свинец 0,01M раствором соляной кислоты.

Пробу разлагают HCl ( $d=1,19$ ) при кипячении в течение 15—20 мин или другим способом. Солянокислый раствор отфильтровывают в стакан вместимостью 200 мл, нерастворимый остаток промывают горячей водой и фильтр отбрасывают. Фильтрат и промывные воды (объемом около 100 мл) охлаждают и пропускают через колонку с анионитом ЭДЭ-10П, предварительно промытую 100 мл HCl (1 : 10). Высота слоя анионита 12—15 см, диаметр колонки 0,8—1 см. После пропускания анализируемого раствора промывают смолу 100 мл HCl (1 : 10)\*\*. На смоле вместе со свинцом осаждаются цинк, кадмий, висмут и другие элементы.

Свинец элюируют в стакан вместимостью 200 мл 0,01M соляной кислотой, упаривают солянокислый раствор до влажных солей, добавляют 20 мл HCl (1 : 1), переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 г хлористого натрия, 2 мл 1%-ного раствора желатинны, 150—200 мг аскорбиновой кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Часть раствора сливают в электролизер и снимают полярограмму.

Определение свинца методом полярографии постоянного тока в рудах, содержащих сульфид

\* Инструкция НСАМ № 30-X [50].

\*\* На анионите накапливается висмут, поэтому смолу следует периодически промывать теплой азотной кислотой (1 : 20).



олова (станнин), растворимый в кислотах. Методика рекомендована для определения свинца в рудах при содержании от 0,05 до 10%. Содержание сульфидного олова и меди не должно превышать 5% мышьяка, сурьмы — 1%. Методика неприменима для определения свинца в рудах, содержащих таллий\*.

Олово часто сопутствует свинцу в природных объектах. Для определения свинца в присутствии олова используют раствор цитрата аммония (рН=3—5). Потенциал полуволны свинца при восстановлении в этом растворе равен  $-0,52$  В. Sn (II), As (III) и Sb (III) образуют с цитратом аммония комплексные соединения, в результате чего потенциал восстановления элементов сдвигается в область более отрицательных значений и они не мешают определению свинца.

Для восстановления железа (III) и кислорода в раствор перед полярографированием вводят аскорбиновую кислоту.

Солянокислый раствор, полученный после разложения пробы, выпаривают до объема 3—5 мл, прибавляют 5—10 мл воды и нагревают до кипения. Раствор вместе с нерастворимым остатком переносят в колбу вместимостью 50 мл, в холодный раствор добавляют 0,1—0,2 г аскорбиновой кислоты, приливают 30 мл 2М раствора цитрата аммония\*\*, доливают до метки водой, перемешивают. Через 1—1,5 ч после приготовления раствора (не позже) снимают полярограмму в интервале потенциалов от  $-0,4$  до  $-0,65$  В.

---

\* Инструкция НСАМ № 37-Х [50].

\*\* При отсутствии в пробах мышьяка, сурьмы и меди достаточно 10 мл 2М раствора цитрата аммония.

## 11. АНАЛИЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

---

Полиметаллические руды являются комплексным минеральным сырьем, которое служит для добычи таких полезных компонентов, как свинец, цинк, медь, кадмий, серебро, золото и многие другие редкие и рассеянные элементы.

Руды очень сложны по своему минеральному составу. В них встречаются различные сульфидные и окисленные минералы свинца, цинка, меди, олова, молибдена, мышьяка, сурьмы и многих других металлов. Многие элементы не образуют собственных минералов, а входят в минералы главных элементов в качестве изоморфной примеси. Железо всегда присутствует в полиметаллических рудах, часто в виде пирита  $\text{FeS}_2$ , реже в виде пирротина  $\text{Fe}_{x-1}\text{S}_x$ . Часто железо присутствует в рудах в виде окисленных минералов магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , лимонита  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , различных силикатов и других минералов, не содержащих серу.

Качество руды характеризуется в первую очередь содержанием в ней ценных компонентов. Однако важным показателем качества руды является также содержание в ней вредных примесей и шлакообразующих компонентов. К вредным примесям полиметаллической руды принадлежат ртуть, мышьяк и сурьма. Компоненты породы: кремневая кислота, алюминий, железо, титан, марганец, щелочноземельные и щелочные металлы — представлены в рудах силикатами, карбонатами, баритом, иногда флюоритом и другими объектами.

В зависимости от содержания серы и кислорода различают три типа полиметаллических руд: 1) сульфидные руды, в которых основные металлы содержатся в виде сульфидных минералов (галенит, сфалерит, халькопирит и др.), а железо большей частью в виде пирита, 2) окисленные руды, в которых основные металлы содержатся преимущественно в виде кислородсодержащих окисленных минералов (англезит, церуссит, цинковый шпат и др.), а железо в виде окислов и силикатов, 3) смешанные руды состоят из смеси сульфидных и окисленных руд.

В зависимости от назначения результатов анализа определяют и круг элементов, на которые необходимо анализировать полиметаллические руды. Сокращенный анализ руды может быть ограничен определением меди, свинца, цинка. При расширенном анализе рядовых проб определяют свинец, цинк, медь, никель, олово, серебро и золото. Полный анализ включает определение породообразующих и большого числа сопутствующих элементов, что вызывает необходимость определения в рудах до 25—30 элементов.

Применявшиеся в аналитической практике в течение многих лет схемы анализа полиметаллических руд предусматривали определение основных металлов из одной или из отдельных навесок.



После вскрытия пробы и ее переведения в раствор элементы определяли комплексонометрическим, полярографическим и фотометрическим методами. Для разделения элементов использовали их осаждение в виде сульфидов и оксидов. В последнее время в связи с интенсивным развитием метода атомной абсорбции схемы анализа полиметаллических руд сильно упростились. Стало возможным определение не только основных, но и многих порообразующих и примесных элементов из одного раствора, в большинстве случаев без предварительного химического разделения элементов.

В настоящей главе мы пытались кратко изложить основные методы, используемые в лабораториях Мингео СССР на разных стадиях поиска и разведки, а также технологической переработки полиметаллических руд [56].

В описанном ниже варианте полного анализа полиметаллических руд в качестве основного метода рекомендован метод атомной абсорбции. В ходе анализа из одного раствора определяют основные металлы руды: свинец, медь, железо, цинк, кадмий и примеси: кобальт, никель, молибден, сурьму, висмут (последний с предварительным концентрированием методом экстракции).

Сульфидные руды — свинцово-цинковые, отчасти медные — являются источником получения серебра и золота. Оба металла определяют методом атомной абсорбции из отдельных навесок. Из отдельной навески атомно-абсорбционным методом можно определять и теллур. Селен определяют флуориметрическим методом, рений — кинетическим, а мышьяк — абсорбциометрическим. В главе дано описание и других методик определения элементов, главным образом фотометрических, которые расширяют и дополняют возможности метода атомной абсорбции.

Породообразующие компоненты полиметаллических руд — кремневая кислота, титан, железо, алюминий, марганец, кальций, магний, калий и натрий — определяют методом атомной абсорбции, чаще из отдельной навески, но можно определять их и из раствора, подготовленного для определения главных металлов руды. Кроме метода атомной абсорбции разработаны и широко применяются титриметрические и абсорбциометрические методы, с помощью которых возможно определение всех порообразующих элементов также из одной навески. Для определения бария, часто сопутствующего свинцу в полиметаллических рудах, рекомендованы гравиметрический и эмиссионно-спектральный методы, для фтора — ионометрический. Определение общей и сульфидной серы выполняют гравиметрическим методом.

В предлагаемой схеме анализа не дано описание методик определения галлия, германия, индия, таллия, ртути и олова, но они изложены в соответствующих главах этой книги и в случае необходимости любая из них может быть использована для определения перечисленных элементов.

## 11.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ МЕТАЛЛОВ

Основные металлы полиметаллических руд — медь, цинк, кадмий, свинец, железо — определяют из одной навески после переведения ее в раствор. Способы разложения пробы и условия измерения этих металлов изложены в разделах 1.3.3.3, 2.3.2.2, 3.3.2.2, 10.3.3.2 и 12.2.1.

Определение породообразующих элементов, серы и фтора в полиметаллических рудах выполняют по схемам, описание которых приведено в разделах 12.2.1—12.2.5.

## 11.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПОРОДЫ

### 11.2.1. ЭМИССИОННО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ

Методика рекомендована для определения оксида бария в силикатных и карбонатных горных породах и полиметаллических рудах при содержании 0,003—1 %\*.

Оксид бария определяют при испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком\*\* из каналов двух электродов в дуге переменного тока. Интенсивность спектральных линий измеряют фотографическим методом. Для определения содержания оксида бария до 0,02% пользуются резонансной линией 455,504 нм. Более высокие содержания определяют по линии 493,409 нм. Чтобы одновременно определять весь интервал содержаний, спектры образцов фотографируют через трехступенчатый ослабитель. Элементом сравнения служит хром, который при введении в виде оксида испаряется почти одновременно с барием.

На интенсивность аналитических линий бария оказывают влияние присутствующие в анализируемой пробе элементы с низкими потенциалами ионизации. Это влияние падает с уменьшением содержания элементов в пробе, что достигается разбавлением проб углекислым кальцием марки «спектрально чистый» с минимальным содержанием в нем бария (0,001—0,002%).

Определение выполняют на дифракционных спектрографах ДФС-8 и ДФС-13 по методу трех образцов сравнения, в качестве которых используют стандартные образцы, близкие по составу к анализируемым. В случае отсутствия таковых образцы сравнения готовят из проб того же состава, что и анализируемые, после установления в нем содержания бария каким-нибудь независимым методом. Подготовку к анализу образцов сравнения ведут так же, как и подготовку проб. Одновременно с оксидом бария по той же

\* Методика разработана А. К. Русановым, В. М. Алексеевой и Н. В. Ильевой (инструкция НСАМ № 88-С) [50].

\*\* Для приготовления 100 г буферной смеси в ступку помещают 5 г углекислого натрия и 1,5 г оксида хрома (III) и тщательно истирают, добавляют 5 г углекислого натрия и снова истирают. Так же в два приема прибавляют угольный порошок, сначала 30 г, затем 58,5 г. Угольный порошок способствует более равномерному испарению вещества. Карбонат натрия стабилизирует условия возбуждения спектра и снижает влияние изменения состава образцов.



методике можно определять и оксид стронция в интервале содержания 0,001—1% по резонансной линии 460,734 нм.

Навеску пробы 0,02 г, углекислого кальция 0,04 г и буферной смеси 0,36 г тщательно растирают в агатовой или яшмовой ступке со спиртом. Полученной смесью заполняют отверстия четырех угольных стержней размерами (в мм): диаметр электрода 3, диаметр высверленного канала 1,5, глубина канала 8, длина проточенной части 12. Поверхность смеси смачивают насыщенным спиртовым раствором купферона, и электроды просушивают под электрической лампой 20—30 мин. Дугу зажигают сведением двух электродов при 8 А, а затем постепенно увеличивают силу тока до 15 А. Спектр экспонируют до полного выгорания пробы в течение 2,5—3 мин. Спектры анализируемых проб и образцов сравнения фотографируют дважды. Результаты усредняют.

### 11.2.2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ

Методика рекомендована для определения окиси бария в баритовых и баритополиметаллических рудах, а также продуктах обогащения этих руд при содержании 0,5—65%. Содержание оксида стронция не должно превышать 15% от содержания оксида бария\*.

Методика основана на выделении и взвешивании сульфата бария. Для отделения кислоторастворимых соединений кальция, свинца, железа и других элементов навеску пробы обрабатывают соляной и азотной кислотами, а при повышенном содержании свинца — в присутствии хлористого натрия.

Осадок сульфата бария очищают от примесей переосаждением. Стронций количественно осаждается с сульфатом бария, и 1% оксида стронция может быть принят на 1,2% оксида бария. Как правило, содержание оксида стронция в баритовых и полиметаллических рудах не превышает 2—3% от содержания оксида бария, и поэтому поправку на содержание стронция можно не вносить. Систематическая погрешность, связанная с присутствием стронция в осадке сульфата бария, в этом случае будет незначимой на фоне случайной погрешности, допустимой при анализах по III категории точности. При более высоких содержаниях стронция в результаты определения бария следует вносить поправку на содержание стронция, который определяют или в осадке сульфатов, или из отдельной навески любым методом, например эмиссионным спектральным (см. раздел 11.2.5).

Поправку на содержание стронция вводят, если оно не превышает 15% от содержания бария, при более высоких содержаниях стронция погрешность его определения может оказать существен-

---

\* Методика разработана Л. Д. Долаберидзе, К. А. Жгенти, Д. К. Камкамилде, А. К. Джалиашвили, М. К. Шанидзе, П. А. Тауглих, Л. Д. Арешидзе (КИМС).

ное влияние на правильность результатов определения бария по разности.

Для определения бария навеску пробы 0,5—2 г в стакане вместимостью 200 мл нагревают с 15 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ) в течение 10—15 мин \*. Приливают 5 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,40$ ), 5—8 капель \*\*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) и продолжают нагревать, пока нерастворимый остаток не станет белым или светло-серым. Раствор упаривают до 1—2 мл. Приливают 5 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ) и снова упаривают раствор до 1—2 мл. К остатку прибавляют 2 г хлорида натрия, 10 мл  $\text{HCl}$  (1 : 2), накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на водяной бане в течение 5—10 мин. Приливают около 100 мл горячей воды, кипятят несколько минут, а затем отфильтровывают нерастворимый остаток через двойной плотный фильтр с фильтробумажной массой. Первые порции фильтра пропускают через фильтр повторно. Осадок промывают теплой водой, содержащей в 100 мл 2—3 капли серной кислоты (1 : 2).

Фильтр с осадком переносят в платиновую чашку, сушат и медленно озоляют при предельно допустимой низкой температуре. По охлаждении к остатку приливают 10—15 мл  $\text{HF}$  и 1—2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1). Раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты, охлаждают, приливают 5 мл  $\text{HF}$  и вновь упаривают до полного удаления паров серной кислоты. К остатку прибавляют 4—5 г пиросульфата калия и сплавляют содержимое в муфельной печи или на паяльной горелке до просветления жидкого плава над осадком сульфата бария. Содержимое охлаждают и выщелачивают горячей водой, содержащей в 100 мл 2—3 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), в стакан вместимостью 200 мл. Раствор разбавляют до 100 мл, кипятят несколько минут и оставляют до следующего дня. Раствор фильтруют через двойной плотный фильтр с фильтробумажной массой. Осадок промывают теплой водой, слегка подкисленной серной кислотой. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сушат, озоляют, а затем прокаливают при 700—800° С. После охлаждения в тигель приливают 5—8 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1,84$ ) и нагревают до полного растворения осадка. Раствор охлаждают и вливают в стакан вместимостью 200 мл, содержащий 50 мл холодной воды. Тигель тщательно промывают и затирают фильтром. Разбавляют раствор до 100—150 мл, кипятят и оставляют до следующего дня. На следующий день раствор фильтруют через двойной плотный фильтр с фильтробумажной массой. Первые порции фильтрата пропускают через фильтр повторно. Осадок промывают 2—3 раза теплой водой, слегка подкисленной серной кислотой. Фильтр с осадком сушат, озоляют при температуре не выше 550° С, прокаливают до постоянной массы при 800° С и взвешивают.

\* Если проба содержит флюорит, то прибавляют 0,5 г борной кислоты.

\*\* При высоком содержании витерита вносят 10—12 капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), чтобы осадить барий, входящий в состав витерита.



## 11.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ

### 11.3.1. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА

Методика рекомендована для определения висмута в полиметаллических рудах в интервале содержаний  $2 \cdot 10^{-2}$ —10%. Содержание (в %) меди не более 5, цинка 10, свинца и олова 20, молибдена 2 и бария 1.

Висмут определяют по резонансной линии 223,06 нм в пламени ацетилен-воздух при ширине щели для спектрофотометров с дисперсией 11—18 А/мм — 0,1—0,5 мм. Линейная зависимость между абсорбцией и концентрацией висмута в растворе наблюдается в пределах 0,5—30 мкг/мл. Висмут можно определять из одной навески с медью и другими, основными металлами полиметаллических руд. Подготовку пробы к анализу и само определение висмута проводят аналогично тому, как это изложено в разделе 1.3.3.3 при атомно-абсорбционном определении меди.

### 11.3.2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ

Методика рекомендована для определения висмута в горных породах, полиметаллических рудах и продуктах технологической переработки руд при содержании  $2,5 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$  %\*.

Предел обнаружения прямого атомно-абсорбционного определения висмута явно недостаточен для определения висмута во всем интервале его содержаний в полиметаллических рудах. Предел обнаружения висмута может быть снижен на порядок, если висмут в виде иодидного комплекса извлечь бутилацетатом и измерять абсорбцию висмута непосредственно в органической фазе. Для атомизации образцов используют пламя пропан-бутан-воздух удлиненной щековой горелки. Высота наблюдения 3—10 мм от плоскости горелки. Режим горелки пламени должен быть таким, чтобы получилось устойчивое прозрачное пламя с резким внутренним конусом. Величину атомного поглощения резонансного излучения измеряют по аналитической линии 223,06 нм.

Для определения висмута навеску пробы 0,1—1 г разлагают в конической колбе 20 мл смеси азотной и хлорной кислот (1:3) при нагревании на песчаной бане. Содержимое колбы упаривают до 2,5 мл, соли растворяют в небольшом количестве воды при нагревании, количественно переносят вместе с нерастворимым осадком в колбу вместимостью 100 мл и доливают водой до метки 1М HClO<sub>4</sub>.

После отстаивания или фильтрования осадка отбирают аликвотную часть (50 мл) раствора в колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 0,5 г аскорбиновой кислоты, 1 мл 20%-ного раствора иодистого калия и перемешивают. Затем прибавляют 5 мл бутил-

\* Методика разработана А. С. Бажовым и Е. А. Соколовой (инструкция НСАМ № 155-ХС) [50].

ацетата и встряхивают в течение 3 с. Раствор переливают в колбу вместимостью 50 мл и после расслоения фаз экстракт из горла колбы подают в пламя с помощью гибкого капилляра.

Содержание висмута в пробе определяют по градуировочному графику, построенному по результатам измерения абсорбции стандартных растворов, которые готовят аналогично пробам (включая экстракцию) в интервале содержаний 2,5—250 мкг висмута.

### 11.3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА МЕТОДОМ ПОЛЯРОГРАФИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Методика рекомендована для определения висмута в горных породах и полиметаллических рудах при содержании  $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \times 10^{-1}$ %. Содержание меди и сурьмы не более 30-кратного содержания висмута\*.

Хлоридные комплексные ионы висмута обратимо восстанавливаются на каплюющем ртутном электроде. Процесс восстановления протекает в одну стадию с участием трех электронов. Потенциал пика висмута в растворе 1,5М НСl равен  $-0,12$  В.

Определению висмута не мешают ионы свинца, таллия, олова (II) и (IV), кадмия, индия и цинка ввиду большой разницы в потенциалах пиков висмута и указанных элементов, но мешают ионы Cu (II) и Sb (III), если концентрация их в растворе превышает концентрацию висмута в 30 раз, а также ионы As (III) и Fe (III). Для устранения влияния ионов As (III) его окисляют при разложении пробы до As (V), а ионы Fe (III) восстанавливают до Fe (II) аскорбиновой кислотой в растворе, подготовленном для полярографирования. При этом восстанавливается кислород, который необратимо восстанавливается в интервале напряжений от  $-0,3$ — $0,7$  В и искажает пик висмута.

Полярографирование висмута в растворе 1,5М НСl проводят при анодной развертке напряжения поляризации, что значительно улучшает форму полярограммы висмута, так как исключается искажение ее за счет восстановления ионов хлора при потенциале (около  $+0,1$  В), близком к потенциалу пика висмута.

Для переведения висмута в раствор навеску анализируемого материала 0,05—1 г разлагают смесью соляной и азотной кислот при нагревании. Азотную кислоту удаляют путем 3—4-кратного упаривания пробы с НСl (1 : 1). Затем приливают 12 мл перегнанной НСl, содержимое доводят до кипения, переносят в колбу вместимостью 50 мл, прибавляют 100—150 мг аскорбиновой кислоты и разбавляют до метки водой. Часть раствора, если это необходимо, отфильтровывают, заливают в электролизер и полярографируют при анодной развертке напряжения поляризации от  $-0,4$  до 0 В. Содержание висмута рассчитывают методом добавок или по результатам полярографирования стандартных растворов, близких по концентрации висмута к анализируемой пробе.

\* Методика разработана К. С. Пахомовой и Л. П. Волковой (ВИМС).



#### 11.3.4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА

Методика рекомендована для определения золота в горных породах и полиметаллических рудах при содержании  $1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \times 10^{-3}\%$  \*.

Золото в полиметаллических рудах определяют по резонансной линии 242,8 нм. В качестве атомизатора используют низкотемпературное пламя пропан-бутан-воздух протяженностью 12 см. Источниками света служат лампы с полым катодом, разрядный ток лампы 10 мА. Расход газа 0,7 л/мин, воздуха 7 л/мин.

Для определения золота навеску пробы 20 г (в фарфоровой лодочке размером  $80 \times 55$  мм) обжигают в муфельной печи при температуре 550—600°С в течение 1,5 ч, затем пересыпают в фарфоровую чашку диаметром 90 мм и обрабатывают 40 мл свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот (3 : 1). Содержимое нагревают в течение 40—50 мин на водяной бане под покровным стеклом. Затем снимают стекло и упаривают содержимое до влажных солей. Прибавляют 35 мл 1М НСl и нагревают до растворения солей. Нерастворимый остаток фильтруют через воронку Бюхнера. Чашку и осадок на фильтре промывают горячей 1М НСl. Объем раствора не должен превышать 200 мл. Аликвотную часть раствора (100 мл) помещают в делительную воронку, прибавляют 10 мл изоамилового спирта и экстрагируют золото в течение 2 мин. Органический слой сливают в цилиндр вместимостью 10 мл, распыляют в атомизатор и регистрируют поглощение золота в пламени.

Содержание золота находят по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам в интервале содержаний золота 5—100 мкг, проведенным через все стадии анализа. Стандартный раствор золота (100 мкг/мл) готовят растворением точной навески металлического золота в царской водке. В растворе создают кислотность 1М по НСl.

Если природный материал содержит большую силикатную часть, то нерастворимый силикатный остаток может сорбировать значительное количество золота. В этом случае нерастворимый остаток обрабатывают смесью плавиковой и азотной кислот в чашках из фторопласта, содержимое растворяют в 1М НСl и присоединяют к основному раствору или анализируют отдельно.

Потери золота за счет сорбции на осадке кремневой кислоты можно исключить, а методику упростить, если для вскрытия больших навесок природного материала использовать очень быстрый и простой способ, разработанный В. А. Хализовой, Л. И. Полупановой и А. Я. Алексеевой. Способ основан на взаимодействии на холоду силикатной части пробы с фторидом аммония и соляной кислотой в определенных соотношениях. С помощью радиоактивного изотопа  $^{195}\text{Au}$  было установлено, что золото практически не сор-

\* Методика разработана Н. Л. Фишковой, О. Б. Фальковой, Р. Д. Мешалкиной (инструкция НСАМ № 131-С) [50].

бируется на поверхности образующегося в результате взаимодействия осадка кремнефторида калия (сорбция золота не превышает 2—3 %).

Для определения золота навеску пробы 10 г смешивают с 30 г фтористого аммония в стакане из фторопласта, приливают 50 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ) и продолжают перемешивание в течение 15—20 мин до прекращения термохимической реакции. Содержимое переносят в стакан вместимостью 400 мл, прибавляют 35 мл смеси соляной и азотной кислот (3 : 1) и кипятят до полного разложения навески. Затем прибавляют до 300 мл горячей воды и нагревают до кипения. В кипящий раствор прибавляют 40 мл насыщенного раствора хлористого калия и осаждают кремнекислоту в виде кремнефторида калия. Осадок отфильтровывают, промывают горячей 1М  $\text{HCl}$ . В растворе золото определяют атомно-абсорбционным методом после экстракции изоамиловым спиртом.

### 11.3.5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА

Методика рекомендована для определения серебра в горных породах и полиметаллических рудах при содержании  $1 \cdot 10^{-4}$ —0,2%. Содержание  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$  не более 2%;  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Mg}$  — 5%;  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}$  — 20%\*.

Абсорбцию серебра измеряют на спектрофотометре любой марки по поглощению резонансной линии 328,1 нм в низкотемпературном пламени пропан-бутан-воздух или ацетилен-воздух. Источником света служат спектральные лампы с полым катодом из серебра.

Для определения серебра навеску пробы 0,5—5 г в конической колбе вместимостью 250 мл смачивают водой и приливают в колбу 20—40 мл свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот (3 : 1). Выдерживают около 30 мин на холоду, затем осторожно нагревают на водяной бане в течение 1—1,5 ч, закрыв колбу воронкой. Снимают воронку, усиливают нагревание, упаривают содержимое колбы до влажных солей и 2 раза обрабатывают 5 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ). Приливают 10 мл  $\text{HCl}$  (1 : 4), кипятят и фильтруют через плотный фильтр в колбу вместимостью 100 или 250 мл в зависимости от предполагаемого содержания серебра. Коническую колбу и осадок на фильтре промывают  $\text{HCl}$  (1 : 4) и этой же кислотой доливают раствор в мерной колбе до метки.

Атомную абсорбцию анализируемого и стандартных растворов измеряют дважды при силе тока лампы 10—12 мА, ширине щели спектрофотометра 0,04 мм, при расходе газа для пламени ацетилен-воздух 2,5 л/мин. Результаты параллельных измерений усредняют. При анализе больших партий проб стандартные растворы фотометрируют через каждые 5—25 проб (в зависимости от ста-

---

\* Методика разработана Н. Л. Фишковой, Т. М. Казариной (инструкция НСАМ № 130-С) [50].



бильности работы спектрофотометра). Содержание серебра определяют по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам в интервале концентраций серебра 0,2—5 мкг/мл.

### 11.3.6. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ

Низкие содержания серебра можно определять после предварительного концентрирования экстракцией изоамиловым спиртом или бутилацетатом комплексного соединения серебра с дифенилтиомочевинной.

Определение серебра после экстракции изоамиловым спиртом. Методика рекомендована для определения серебра в горных породах и полиметаллических рудах в интервале содержаний  $2 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$  \*.

После кислотного разложения навески пробы 1—2 г и отделения нерастворимого остатка фильтрат собирают в мерную колбу и создают кислотность 1M по HCl. Отбирают 50 мл раствора в коническую колбу, прибавляют 1 мл 10%-ного раствора иодистого калия, 5 мл изоамилового спирта и встряхивают в течение 2 мин. Содержимое переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и после расслоения фаз органический слой отделяют и распыляют в пламя.

По серии стандартных растворов (2—20 мкг Ag), проведенных через стадию экстракции, строят градуировочный график, по которому находят содержание серебра в анализируемом растворе. Стандартный раствор серебра (1000 мкг/мл) готовят из азотнокислого серебра, растворяя его в HCl (2:3), или из металлического серебра, растворяя последнее в 20 мл HNO<sub>3</sub> ( $d=1,4$ ) при нагревании. Содержимое упаривают досуха, затем растворяют в HCl (2:3).

Определение серебра после экстракции с дифенилтиомочевинной. Методика рекомендована для определения серебра в интервале содержаний  $5 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$  в горных породах и полиметаллических рудах. Содержание меди и сурьмы не более 1% \*\*.

Навеску пробы 1—2 г разлагают смесью азотной и соляной кислот или при анализе горных пород и бедных руд, содержащих большие количества кремнезема, — смесью хлорной, азотной и фтористоводородной кислот. Навеску пробы помещают во фторопластовую чашку, смачивают водой, добавляют 5 мл HClO<sub>4</sub> и 10 мл HNO<sub>3</sub> и выдерживают на холоду 20—30 мин. Добавляют 25 мл HF и осторожно нагревают 1 ч. Далее нагревание усиливают до начала обильного выделения паров хлорной кислоты. Охлаждают, к содержимому чашки добавляют 10—20 мл смеси соляной и азот-

\* Методика разработана Н. Л. Фишковой и Т. М. Казариной (инструкция НСАМ № 130-С) [50].

\*\* Методика разработана А. С. Бажовым и Е. А. Соколовой (инструкция НСАМ № 164-ХС) [50].

ной кислот (3:1) и нагревают сначала осторожно, а затем до полного удаления паров хлорной кислоты.

К разложившейся пробе добавляют 10 мл HCl (1:1), нагревают до растворения солей, переносят раствор вместе с нерастворимым остатком в мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают до метки 0,25 M HCl. Из отстоявшегося раствора отбирают аликвотную часть 25 мл в колбу с притертой пробкой вместимостью 100 мл, добавляют 1,5 мл 0,04 M раствора дифенилтиомочевины в ацетоне, перемешивают и приливают 2,5 мл бутилацетата. Колбу энергично встряхивают в течение 2 мин. Отделяют экстракт и распыляют его в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух. Содержание серебра определяют по серии стандартных растворов с содержанием серебра 0,5—10 мкг, проведенных через стадию экстракции.

### 11.3.7. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА

Методика рекомендована для определения молибдена в полиметаллических рудах при содержании  $1 \cdot 10^{-2}$ —10%\*.

Атомно-абсорбционным методом молибден можно определять из раствора, полученного для определения основных металлов полиметаллических руд. Для этого навеску пробы 0,1—1 г вскрывают обработкой плавиковой и азотной кислотами или сплавлением с 1,5 г смеси соды и буры (2:1) и создают в растворе кислотность 0,7 M по HCl. Для устранения мешающего влияния состава проб к анализируемому раствору добавляют смесь хлорида алюминия и фосфорной кислоты, которая позволяет также независимо от применяемого способа вскрытия образца использовать при анализе единую шкалу эталонов\*\*.

Абсорбцию молибдена измеряют на атомно-абсорбционном спектрофотометре любой марки при распылении раствора в пламя ацетилен-воздух.

Основными аналитическими линиями Mo в пламени ацетилен-воздух являются 311,2; 313,3; 315,8; 320,9 и 372,8 нм. Самой чувствительной является линия 313,3 нм, по ней Mo можно определять от 0,5 до 20 мкг/мл при ширине щели 0,7 мм, высоте просвечивающего излучения 8 мм и расходе ацетилена и воздуха соответственно 6,3 и 21 л/мин. Более высокие содержания Mo 10—200 и 20—400 мкг/мл определяют по линиям 320,9 и 311,2 нм при тех же условиях измерения абсорбции.

Определению молибдена не мешает присутствие в пробе титана, натрия, олова при содержании каждого из них до 10%, железа до 25, кальция до 30, алюминия до 20, калия и магния до 15%.

Величину атомного поглощения измеряют по градуировочному

\* Методика разработана Е. Ю. Пантелеевой (ВИМС).

\*\* Для приготовления смеси навеску 18,63 г  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  растворяют в 100 мл воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, туда же вводят 333 мл  $H_3PO_4$  (1:1), доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора содержит 4,17 мг Al и 33,3%  $H_3PO_4$ .



графику, построенному по серии стандартных растворов для интервала содержаний молибдена, в котором соблюдается линейная зависимость между абсорбцией и содержанием. Можно использовать также метод ограничивающих растворов. Стандартный раствор молибдена (1 мг/мл) готовят растворением 1,8 г  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в воде. Титр устанавливают весовым методом, осаждая молибден в виде молибдата свинца.

### 11.3.8. АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА

Методика рекомендована для определения молибдена в горных породах и полиметаллических рудах при содержании  $5 \cdot 10^{-3}$ —1%. Содержание кобальта не более 0,1%, ванадия и хрома 1%, никеля 2%\*.

Молибден (V) способен образовывать в сернокислом растворе (9—10 об.%) с роданид-ионом комплексное соединение оранжево-красного цвета. Для восстановления Mo (VI) до Mo (V) применяют тиомочевину. Процесс восстановления молибдена может быть ускорен каталитическим действием ионов меди. Максимум светопоглощения раствора роданидного комплекса молибдена находится при 470 нм. Условный молярный коэффициент погашения — 9800.

В зависимости от состава анализируемого материала применяют различные способы вскрытия. Руды, содержащие более 20% двуокиси кремния, более 2% свинца и не более 0,01% висмута, 5% железа и меди, разлагают кислотами. Навеску пробы 0,1—1 г обрабатывают при нагревании 20—30 мл царской водки. Раствор упаривают до 5 мл, прибавляют 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1,84$ ) и выпаривают досуха. К остатку приливают 6 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), 40—50 мл воды и кипятят до растворения солей. Содержимое переносят водой в мерную колбу вместимостью 100 мл.

Руды, содержащие более 20% двуокиси кремния, 2% свинца, 0,01% висмута, 5% железа и меди, разлагают кислотами, как описано выше; сернокислый раствор доводят водой до объема 50 мл. Нагревают раствор и осаждают осадок гидроксидов 20%-ным раствором едкого натра. Щелочной раствор вместе с осадком переводят в колбу вместимостью 100 мл.

Руды с высоким содержанием двуокиси кремния, цинка и свинца и низким содержанием молибдена разлагают спеканием со смесью соды и окиси цинка. Навеску пробы 0,5—1 г смешивают с 2—7 г смеси соды и окиси цинка (1:3). В фарфоровый тигель помещают 0,5 г смеси, затем навеску, смешанную со смесью, и сверху снова слой смеси для спекания (0,5 г). Спекают в течение 3 ч в муфельной печи при 675—700°С. Остывший спек выщелачивают горячей водой, раствор кипятят и переносят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 100 мл. Часть раствора отфильтровывают через сухой фильтр, обработанный содой, в сухой стакан.

\* Инструкция НСАМ № 119-X [50].

Аликвотную часть раствора, полученного после разложения любым методом, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и прибавляют 9 мл  $H_2SO_4$  (1:1), щелочной раствор нейтрализуют  $H_2SO_4$  (1:1) по фенолфталеину. В кислый раствор прибавляют 2 мл 2%-ного раствора сульфата меди, 6 мл 10%-ного раствора тиомочевины и дают постоять в течение 5 мин. Прибавляют 3 мл 20%-ного раствора роданистого калия и доливают до метки водой.

Через 10—15 мин измеряют абсорбцию раствора на фотоколориметре любой марки в области 450—470 нм по отношению к раствору контрольного опыта, проведенного по ходу анализа. Содержание молибдена в растворе вычисляют по градуировочным графикам, построенным для двух серий стандартных растворов молибдена с содержанием 0,5—50 и 50—250 мкг.

### 11.3.9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ ПОЛЯРОГРАФИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Методика рекомендована для определения молибдена в горных породах и полиметаллических рудах при содержании  $3 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ %. Содержание вольфрама (V) не более 500-кратного содержания молибдена; ванадия — 1000-кратного содержания молибдена; сурьмы (III), висмута, кадмия — 2000-кратного содержания молибдена; меди, таллия, селена, теллура и мышьяка — 10 000-кратного содержания молибдена\*.

Молибден в сернокислом растворе миндальной кислоты, содержащем хлорат калия, дает волну каталитического тока восстановления Mo (VI) на ртутном капаящем электроде. В качестве полярографического фона для определения молибдена использовали раствор 0,25 М  $H_2SO_4$ , 0,15 М  $Na_2SO_4$ , 0,1 М миндальной кислоты и 0,25 М  $KClO_4$ . Потенциал пика восстановления молибдена (VI) в растворе фона — 0,28 В (нас. к. э.) или — 0,47 В (донная ртуть).

Электрохимическая реакция восстановления молибдена (VI) необратима. Линейная зависимость между высотой пика молибдена (VI) и его концентрацией сохраняется в интервале от  $8 \cdot 10^{-9}$  до  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. При концентрации молибдена в полярографируемом растворе более чем  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1 мкг в 1 мл) линейность нарушается, величина тока остается практически постоянной с ростом концентрации молибдена. Определению молибдена в растворе фона мешают олово, германий, титан, железо и вольфрам, имеющие близкие пики восстановления к пику восстановления молибдена. Для отделения молибдена от олова и германия, образующих летучие тетрахлориды, использована их отгонка в процессе разложения пробы; титан и железо отделяют в виде гидроксидов. Отделение вольфрама в ходе анализа не предусмотрено.

Определению молибдена в этих условиях мешают также анионы — фтор, хлор и перхлорат; их отделение предусмотрено ходом

\* Методика разработана К. С. Пахомовой, Л. П. Волковой и Т. Я. Беловой (ВИМС).



анализа. Мешающее влияние кислорода устраняют продуванием анализируемых растворов азотом перед полярографированием.

Для определения молибдена навеску пробы 0,1—1,5 г помещают в платиновую чашку, приливают 20—25 мл HF, 10—15 мл HCl ( $d=1,19$ ), 5 мл HClO<sub>4</sub> и нагревают на умеренно нагретой плитке до паров хлорной кислоты\*. Если в анализируемой пробе предполагают наличие олова или германия, то обмывают стенки чашки водой, добавляют 10 мл HCl и снова нагревают до паров хлорной кислоты. Обработку соляной кислотой проводят 2—3 раза, каждый раз смывая стенки чашки водой и нагревая до паров хлорной кислоты, а последний раз упаривают досуха. К сухому остатку приливают 5 мл HCl, нагревают и переносят раствор из чашки в кварцевый стакан, смывая стенки чашки водой. Солянокислый раствор упаривают до небольшого объема и приливают 2—3 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1). Сернокислый раствор нагревают до паров серной кислоты, охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова упаривают до паров. Эту операцию повторяют еще раз, избегая пересушивания осадка. Стакан охлаждают, приливают 10 мл воды, покрывают стакан часовым стеклом и кипятят в течение 10—15 мин. Затем осаждают гидроксиды, для чего к раствору приливают 15—25 мл горячего 10%-ного раствора гидроксида калия (pH > 10, реакция по универсальной индикаторной бумажке), доливают теплой водой до 60—70 мл, накрывают часовым стеклом и кипятят в течение 10—15 мин. После охлаждения раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Осадок гидроксидов отфильтровывают через «обезжиренный» фильтр («белая лента») и отбрасывают, а фильтрат собирают в сухой кварцевый стакан. Щелочной раствор (весь или его аликвотную часть) нейтрализуют H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1) до pH = 3—3,5 (по индикаторной бумаге «конго»). Сернокислый раствор упаривают до 5—7 мл, охлаждают и переносят 15 мл фона\*\* в мерную колбу вместимостью 25 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Кислород удаляют током азота. Часть анализируемого раствора переносят в сухую полярографическую ячейку и полярографируют в интервале потенциалов от +0,1 до -0,5В (нас. к. э.) или от -0,1 до -0,7 В (донная ртуть). Снимают не менее двух полярограмм, затем раствор из ячейки сливают в ту же колбу, добавляют стандартный раствор молибдена. Анализируемый раствор с добавкой перемешивают и снова полярографируют при той же чувствительности прибора, снимая также не менее двух пиков. Высота пика молибдена в растворе после введения добавки должна увеличиться в 2—3 раза, объем добавки не должен превышать 1 мл.

\* Одновременно по ходу анализа ведут два контрольных опыта.

\*\* В мерную колбу вместимостью 200 мл приливают 9 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1), добавляют немного воды и 6,5 г сульфата натрия, перемешивают до растворения солей, после чего прибавляют 5,2 г миндальной кислоты и 10 г хлората калия, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор фона готовят перед употреблением.

### 11.3.10. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ

Методика рекомендована для определения никеля в горных породах и полиметаллических рудах при содержании  $5 \cdot 10^{-3}$ —10%.

Никель определяют по резонансной линии 239 нм на спектрофотометре при ширине щели меньше 0,2 мм в пламени ацетилен-воздух. Линейная зависимость между абсорбцией никеля и концентрацией его в растворе наблюдается в интервале 0,5—15 мкг. Никель атомно-абсорбционным методом можно определять из одного раствора с медью и другими элементами. Подготовку пробы к анализу и измерение абсорбции проводят так же, как и при оптических спектральных методах (см. раздел 1.3.3.3).

### 11.3.11. АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ

Методика рекомендована для определения никеля в медных, железных и полиметаллических рудах при содержании  $1 \cdot 10^{-3}$ —0,5%. Содержание кобальта не более 5%\*.

Никель в щелочной среде (рН=8—9) образует с диметилглиоксимом осадок, который хорошо растворяется в органических растворителях (бензоле, хлороформе). Экстракт имеет желтую окраску. Максимум поглощения лежит в ультрафиолетовой области около 350 нм.

Определению никеля мешают висмут, железо (III), золото, палладий, платина, марганец, медь и кобальт. Влияние висмута и железа (III) устраняют введением в раствор цитрат-иона. Содержание золота, палладия и платины в пробах, как правило, значительно ниже содержания никеля и их влияние можно пренебречь. От марганца, меди и кобальта никель отделяют экстракцией диметилглиоксима хлороформом или бензолом. Небольшие количества марганца, меди и кобальта, которые переходят в органический слой, удаляют промывкой экстракта 2%-ным (по объему) раствором аммиака. Если содержание меди превышает 5%, то ее предварительно осаждают тиосульфатом. Из одной навески с никелем можно определять кобальт с 1-нитрозо-2-нафтолом.

К навеске пробы 0,1—1 г в стакан вместимостью 300 мл приливают 15 мл HCl ( $d=1,19$ ), 45 мл HNO<sub>3</sub> ( $d=1,4$ ), прибавляют 0,2 г фторида аммония и нагревают до разложения навески. Выпаривают большую часть кислоты, прибавляют 10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и продолжают нагревание до обильного выделения паров серной кислоты. По охлаждению приливают 5 мл воды и снова упаривают до почти полного удаления паров серной кислоты. К остатку прибавляют 40—50 мл 3%-ного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нагревают, приливают 10 мл 20%-ного раствора тиосульфата и кипятят до полного осаждения сульфида меди. Горячий раствор фильтруют и 3—4 раза промывают осадок горячей водой. К фильтрату прибавляют 10 мл 3%-ного раствора пероксида водорода, кипятят 10—15 мин, упаривают до объема 40 мл и переносят в мерную колбу вмести-

\* Инструкция НСАМ № 124-X [50].



мостью 50 мл. Если содержание меди в пробе не превышает 5% и раствор после разложения не имеет голубоватого оттенка, то остаток влажных солей растворяют в 10—15 мл 3%-ного раствора  $H_2SO_4$  и переносят в колбу вместимостью 50 мл. Аликвотную часть раствора 25 мл помещают в стакан вместимостью 100 мл, нейтрализуют аммиаком (1:1) до  $pH=8-9$  по универсальной индикаторной бумаге, добавляют 2 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима, переносят в делительную воронку, добавляют 6 мл хлороформа или бензола и встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз органический слой промывают 2%-ным раствором аммиака, сливают в сухую пробирку, переносят в кювету с толщиной слоя 10 мм и измеряют абсорбцию комплекса.

Содержание никеля определяют по градуировочному графику, построенному по серии стандартных растворов с содержанием никеля 5—50 мкг, проведенных через стадию экстракции. Стандартный раствор никеля с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением навески  $0,1000 \pm 0,0004$  г никеля в 10 мл  $HCl$  ( $d=1,19$ ). Содержимое упаривают до влажных солей и переводят водой в мерную колбу вместимостью 1 л.

### 11.3.12. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА

Методика рекомендована для определения кобальта в горных породах и полиметаллических рудах в интервале содержаний  $5 \cdot 10^{-3}$ —10%.

Абсорбцию кобальта измеряют по резонансной линии 240,7 нм в пламени ацетилен-воздух. Ширина щели спектрофотометра меньше 0,2 мм. Зависимость между абсорбцией и концентрацией кобальта в растворе линейна в интервале содержаний 0,5—15 мкг. Определение кобальта выполняют из одного раствора с никелем, медью и другими цветными и порообразующими элементами. Описание методики дано в разделе 1.3.3.3.

### 11.3.13. АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА

Методика рекомендована для определения кобальта в горных породах и полиметаллических рудах в интервале содержаний  $1 \cdot 10^{-3}$ —0,5%. Содержание никеля не более 60-кратного содержания кобальта, висмута не более 10%\*.

Методика основана на образовании при  $pH=3-4$  комплексного соединения кобальта с 1-нитрозо-2-нафтолом, которое экстрагируется неполярными органическими растворителями (хлороформ, бензол, толуол и др.) и окрашивает их в красный цвет. Развитие окраски комплекса в водной фазе протекает в течение 15—20 мин, окраска экстракта остается неизменной в течение 1 сут. Максимум поглощения комплекса находится при 416 нм. Определению кобальта мешают Fe (II, III), Ni, Sn (II), Cu, Bi, Mn, Au, Pt и Pd.

\* Инструкция НСАМ № 124-X [50].

Fe (II) в виде комплекса с 1-нитрозо-2-нафтолом экстрагируется вместе с кобальтом органическими растворителями; комплекс Fe (III) экстрагируется лишь частично. Для устранения влияния Fe (II) его окисляют пероксидом водорода до Fe (III), мешающее влияние которого устраняют промывкой экстракта HCl (1 : 4) или добавлением в раствор цитрат-иона. Sn (II) также окисляют пероксидом водорода до Sn (IV), которое практически не мешает определению кобальта. Медь до 5 мг не мешает определению, при содержании от 5 до 10 мг она связывает реагент и тем самым уменьшает степень извлечения кобальта. Для устранения ее влияния увеличивают количество прибавляемого реагента. При содержании меди выше 10 мг ее осаждают тиосульфатом. Висмут при содержании до 10 мг и марганец до 100 мг не мешают определению кобальта. Золото, платина и палладий мешают определению, но содержание этих элементов в природном материале обычно незначительно. Никель образует с 1-нитрозо-2-нафтолом комплексное соединение, которое частично экстрагируется, однако меньшая устойчивость комплекса в кислой среде позволяет удалить его из экстракта при промывке последнего HCl (1 : 4) и определить кобальт в присутствии 60-кратного содержания никеля.

Для определения кобальта навеску пробы разлагают кислотами аналогично тому, как это изложено в методике определения никеля с диметилглиоксимом. К аликвотной части раствора 15—20 мл добавляют 5—10 мл (в зависимости от содержания железа) 20%-ного раствора цитрата натрия, нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до pH=3—4 по универсальной индикаторной бумаге, добавляют 10 мл пероксида водорода и через 2—3 мин 1 мл 0,5%-ного раствора 1-нитрозо-2нафтола\*. Через 15—20 мин раствор переносят в делительную воронку, приливают 10 мл хлороформа или бензола и встряхивают в течение 1 мин. Экстракт промывают последовательно по 1 мин 10—15 мл HCl (1 : 4) и 20 мл 8%-ного раствора едкого натра. Органическую фазу сливают в сухую пробирку, переносят в кювету с толщиной слоя 10 мл и фотометрируют.

Содержание кобальта определяют по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам в интервале концентраций 2—30 мкг, проведенных через стадию экстракции. Стандартный раствор кобальта с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением навески 0,1 г металлического кобальта в 10 мл HCl ( $d=1,19$ ), упариванием до влажных солей и разбавлением до 1 л водой.

#### 11.3.14. КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ

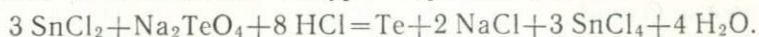
Методика рекомендована для определения рения в интервале содержаний  $2 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-1}\%$  в горных породах, полиметаллических, медно-молибденовых, молибденовых рудах\*\*.

\* 0,5 г реактива растворяют в 100 мл ледяной уксусной кислоты, добавляют 1 г активированного угля. Перед употреблением отфильтровывают необходимое количество реактива.

\*\* Методика разработана А. Д. Миллером (инструкция НСАМ № 179-X) [50].



Методика основана на каталитическом действии рения на реакцию восстановления теллура хлористым оловом:



Микроколичества рения ускоряют реакцию восстановления. Скорость индикаторной реакции регистрируют на фотометре по светопоглощению золя элементарного теллура в растворе желатины. Так как скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора (рения), то, измеряя интенсивность окраски при заданном времени реакции, определяют количество рения в растворе.

Рений определяют в растворе 0,37—0,39M по  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,25—0,3M по  $\text{HCl}$ . Определению рения мешает ион  $\text{PO}_4^{3-}$ , подавляющий его каталитическую активность. Молибден обладает весьма слабой по сравнению с рением каталитической активностью, но при высоком его содержании может завязать результаты определения рения. Мешающее влияние фосфора и молибдена устраняют при разложении проб спеканием с окисью магния и последующем выщелачивании. Молибдаты и фосфаты остаются в нерастворимом остатке. Влияние следовых количеств молибдена легко подавляют винной или лимонной кислотой, образующей с молибденом прочные комплексы. Несколько повышают предел обнаружения рения ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Vg}^-$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{NO}_3^-$ .

Оксикарбоновые кислоты активируют рений; активирующая способность оксикислот является экстремальной функцией их концентрации. Это обстоятельство позволяет, изменяя количество вводимой в раствор оксикислоты, определять рений в трех диапазонах содержаний (в %): 1)  $5 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ ; 2)  $5 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ ; 3)  $2 \cdot 10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-6}$ . При определении 1-го и 2-го диапазонов содержаний используют различные количества винной кислоты. При определении содержаний 3-го диапазона вносят столько же винной кислоты, сколько при содержаниях 2-го диапазона, а снижения предела обнаружения достигают продлевая индикаторную реакцию и используя при фотометрировании кюветы максимального размера.

Для отделения рения от микроколичеств мешающих элементов его экстрагируют толуолом или бензолом в виде ассоциата перренат-иона с этилродамином С (ЭРС). Реэкстрагируют рений 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Навеску пробы 0,1—2 г перемешивают в фарфоровом тигле с полуторным количеством смеси  $\text{MgO}$  с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2:1)\* и 50—80 мг метабисульфита натрия, который предотвращает быстрое окисление рения в начале спекания. Тигель помещают в холодную муфельную печь, нагревают до 630—670°С и выдерживают при этой температуре в течение 2 ч. Одновременно с партией проб спекают пробу контрольного опыта. Остывший спек выщелачивают водой (50—60 мл), содержимое кипятят при перемешивании 5—7 мин. Если раствор обесцветится при кипячении, добавляют 0,1%-ный раствор перманганата до слабо-розового окрашивания.

\* На 100 частей смеси прибавляют 3—5 частей  $\text{KMnO}_4$ .

Остывший раствор фильтруют через фильтр, пропитанный промывным раствором\*. Стакан и осадок на фильтре промывают тем же раствором. Общий объем фильтрата 80—85 мл. Раствор переносят в делительную воронку, приливают 3 мл 5 М  $H_2SO_4$ , 5 мл 0,1 %-ного ЭРС\*\*, 25 мл толуола и встряхивают в течение 30 с. Органический слой осторожно переносят пипеткой в сухую делительную воронку. К водному слою добавляют еще 25 мл толуола и еще раз встряхивают. После разделения фаз водный слой сливают и отбрасывают. После дополнительного отстаивания органическую фазу через верх воронки присоединяют к первому экстракту. Присутствие водной фазы в объединенном экстракте недопустимо.

Рений реэкстрагируют 0,05 М  $H_2SO_4$  2 раза по 5 мл, сливая водный раствор в стакан вместимостью 50 мл. К объединенному реэкстракту добавляют 2 капли 0,1 %-ного раствора  $KMnO_4$ , упаривают до объема 2—3 мл и переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл с притертой пробкой. Дно и стенки стакана обмывают 9 мл воды при определении рения в 1-м диапазоне содержания, 10 мл — во 2-м и 3-м. Затем в колбу добавляют пипеткой растворы в следующем порядке.

При определении рения от 0,05 до 0,5 мкг — 2 мл 45 %-ного раствора винной кислоты, 2,8 мл 3 М  $H_2SO_4$ , 1,5 мл 0,5 %-ного раствора желатины и 4 мл 0,5 %-ного раствора теллурата натрия. При определении рения от 0,005 до 0,1 мкг и от 0,002 до 0,02 мкг — 0,5 мл 45 %-ного раствора винной кислоты, 2,8 мл 3 М  $H_2SO_4$ , 1,5 мл 0,5 %-ного раствора желатины и 4 мл 0,5 %-ного раствора теллурата натрия.

После прибавления всех реактивов в раствор приливают 1 мл 3 М раствора хлористого олова\*\*\* и сразу же помещают колбу в термостат с температурой  $25 \pm 0,1^\circ C$ , фиксируя время начала реакции. Хлористое олово прибавляют в пробы с интервалом 3 мин. Растворы с содержанием рения 0,005—0,5 мкг выдерживают в термостате в течение 1 ч, с содержанием 0,002—0,02 мкг в течение 3 ч. По истечении этого времени быстро измеряют поглощательную способность растворов по отношению к воде на фотометре при 400 нм.

Содержание рения рассчитывают по одному из градуировочных графиков, построенных для различных интервалов содержаний рения по стандартным растворам, проведенным через стадию экстракции. Найденное по этим графикам содержание рения умножают на эмпирический коэффициент. Для вычисления коэффициента строят график по искусственным пробам, содержащим известное количество стандартного раствора рения и проходящим

\* 1 мл 0,1 %-ного раствора перманганата калия приливают к 400 мл воды.

\*\* Перед употреблением фильтруют.

\*\*\* К навеске 170 г хлористого олова приливают 12 мл  $HCl$  ( $d=1,19$ ) и нагревают до исчезновения мути, охлаждают и доводят до 250 мл водой. Раствор фильтруют и хранят в закрытой склянке с кусочком металлического олова. Срок хранения не более 1,5—2 нед.



все стадии анализа, начиная со спекания. Отношение тангенса угла наклона графика, построенного по стандартным растворам, к тангенсу угла наклона графика, построенного по искусственным пробам, и составляет величину коэффициента. Стандартный растворения с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением навески 0,1605 г перрената калия в 1 л воды.

### 11.3.15. ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА

Методика рекомендована для определения селена в горных породах и полиметаллических рудах при содержании  $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \times 10^{-1}$  %\*.

Методика основана на способности селенистой кислоты реагировать в кислом растворе с 2,3-диаминонафталином с образованием 4,5-бензопиразоселенола. Реакция протекает в солянокислой среде при  $\text{pH}=1$ . Для ускорения реакции и достижения постоянного выхода флуоресценции растворы выдерживают в течение 2 ч или нагревают. Полученное соединение экстрагируют из кислых растворов органическими растворителями — толуолом, циклогексаном, н-гексаном. Под действием ультрафиолетового облучения соединение флуоресцирует. Максимум светопоглощения раствора 4,5-бензопиразоселенола в циклогексане наблюдают при 377—378 нм, молярный коэффициент погашения равен 26 400. Спектр флуоресценции комплекса имеет максимум при длине волны 520 нм.

Реакции селена с 2,3-диаминонафталином мешают окислители нитрат- и нитрит-ионы, способствующие разложению реагента и образованию сильнофлуоресцирующих продуктов окисления, и также сильные восстановители  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и др., восстанавливающие селен до нереакционноспособного элементного состояния. Реакция мало специфична, но добавление в раствор маскирующих реагентов, например комплексона III, сульфосалициловой или винной кислоты (при анализе сурьмяных материалов) позволяет определять селен в присутствии  $\text{Cu}$  (II),  $\text{Fe}$  (III),  $\text{Hg}$  (II),  $\text{As}$  (III),  $\text{Sb}$  (III),  $\text{Te}$  (IV),  $\text{V}$  (V),  $\text{Pt}$  (IV),  $\text{Au}$  (III),  $\text{Sn}$  (IV), а также больших количеств  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Al}$ , щелочных и щелочноземельных элементов.

Для определения селена навеску пробы 0,1—0,2 г в стакане разлагают 10—15 мл смесью азотной и хлорной кислот (2:1). После полного разложения навески\*\* и появления паров хлорной кислоты раствор несколько раз обрабатывают дистиллированной водой для полного удаления азотной кислоты. Следует избегать длительного дымления хлорной кислоты, так как при этом возможен переход  $\text{Se}$  (IV) в нереакционный  $\text{Se}$  (VI). Для восстановления  $\text{Se}$  (VI) до  $\text{Se}$  (IV) к раствору после выпаривания с хлорной

\* Методика разработана И. И. Назаренко и И. В. Кисловой (инструкция НСАМ №160-X) [50].

\*\* Если есть небольшой остаток силикатной породы, его отбрасывают.

кислотой добавляют 1 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ) и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин.

При анализе руд, содержащих большую силикатную часть, навеску пробы 1 г в платиновой чашке обрабатывают 10 мл смеси азотной и фтористоводородной кислот (1 : 1) при нагревании на плитке, пока объем раствора не уменьшится до 1—2 мл, затем прибавляют 3 мл хлорной кислоты и поступают, как описано выше. После кислотного разложения к пробе приливают воду и нагревают до растворения солей. Остывший раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл, нерастворимый остаток промывают на фильтре  $\text{HClO}_4$  (1 : 100) и отбрасывают вместе с фильтром. Раствор в колбе доливают до метки водой.

К аликвотной части раствора (от 1 до 20 мл, в зависимости от предполагаемого содержания селена) добавляют 0,1М  $\text{HCl}$  до общего объема 20 мл и останавливают рН=1 по универсальной индикаторной бумаге, приливая соответственно соляную кислоту или аммиак. Добавляют 2 мл 10%-ного раствора комплексона III, 2 мл 0,1%-ного раствора 2,3-диаминонафталина в 0,1 М соляной кислоте и нагревают в течение 5 мин на кипящей водяной бане. Остывший раствор переносят в делительную воронку, добавляют 5 мл циклогексана или н-гексана и экстрагируют в течение 1 мин. Органическую фазу отфильтровывают через маленький фильтр в пробирку с притертой пробкой. Флуоресценцию полученных растворов (8—12 проб) измеряют на флуориметре ФАС-2 или любом другом с первичным световым фильтром 366 нм и вторичным № 04 (граница скрещения 530 нм), используя в качестве кювет специальные пробирки с плоским дном, прилагаемые к прибору.

Результаты определения селена находят по градуировочному графику, построенному по серии стандартных растворов в интервале 0,01—0,5 мкг селена, которые проводят через экстракцию аналогично пробам. Для каждой партии проб ведут контрольный опыт. Стандартный раствор селена с содержанием 100 мкг/мл готовят из 10 мг металлического селена, растертого до порошкообразного состояния растворением в 10 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,4$ ). Содержимое упаривают на водяной бане до влажных солей, которые растворяют в воде, переносят в колбу вместимостью 100 мл, приливают 10 мл 5%-ной  $\text{HClO}_4$  и доливают водой до метки.

### 11.3.16. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА

Методика рекомендована для определения теллура в горных породах и полиметаллических рудах при содержании  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$  \*.

Измерение абсорбции теллура проводят по линии 214,3 нм на двулучевом спектрофотометре в пламени ацетилен-воздух и при длине поглощающего слоя 10 см. При выполнении определений

\* Методика разработана И. И. Назаренко, Е. Е. Каленчук и И. В. Кислювой (ИМГРЭ).



используют ток лампы с полым катодом 30 мА, ширина щели 0,3 мм; расход ацетилена 6 л/мин, воздуха 21 л/мин для водных растворов. При работе с органическими растворителями расход ацетилена уменьшают до 2,4 л/мин при расходе воздуха 12,4 л/мин.

Для концентрирования теллура и отделения его от мешающих элементов применяют экстракцию элементов метилизобутилкетон (МИБК) из 5 М HCl. Теллур в степени окисления шесть не экстрагируется МИБК, из 5 М HCl в органический слой переходят Fe (III), Cr (VI), Au (III), Tl (III), Sn (IV), Mo (VI), As (V), Sb (V). Теллур в степени окисления четыре экстрагируется МИБК, на этой стадии его отделяют от Bi, Ni, Co, Pb, Zn и от основного количества селена.

Для определения теллура навеску пробы 0,1—2 г разлагают при нагревании в смеси HNO<sub>3</sub> и HCl (1 : 3). Раствор упаривают до влажных солей, остаток растворяют в 10 мл 1 М HCl. Раствор фильтруют в стакан вместимостью 100 мл, осадок на фильтре промывают 5 мл 1 М HCl. Руды, содержащие большую силикатную часть, разлагают в платиновой чашке смесью HF и HNO<sub>3</sub> (1 : 1), выпаривают до влажных солей, переносят содержимое чашки в стакан (смывая остаток водой), добавляют 3 мл HCl ( $d=1,19$ ), выпаривают до влажных солей и поступают далее, как описано выше.

К раствору, полученному после разложения пробы, прибавляют 0,5 мл 1%-ного раствора бихромата калия и оставляют на 10 мин для окисления теллура до Te (VI). Затем добавляют 15 мл 9 М HCl, чтобы создать в растворе кислотность 5 М по HCl, переносят в воронку, прибавляют 10 мл метилизобутилкетона, насыщенного 5 М HCl, и встряхивают 1 мин. После разделения фаз сливают солянокислый раствор в стаканчик вместимостью 100 мл и кипятят 10 мин для восстановления Te (VI) до Te (IV). После охлаждения раствор переносят в делительную воронку и экстрагируют теллур 5 мл МИБК в течение 1 мин. Полученный экстракт распыляют в пламени ацетилен-воздух и измеряют поглощение излучения резонансной линии теллура. Содержание теллура в пробе рассчитывают по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам теллура в интервале концентраций 0,5—5 мкг/мл. Растворы для графика проводят через стадию экстракции теллура.

Стандартный раствор теллура с содержанием 100 мкг/мл готовят из двуокиси теллура. Для этого навеску 0,0525 г растворяют при нагревании на водяной бане в 50 мл HCl ( $d=1,19$ ). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доливают водой до метки.

### 11.3.17. АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ПО ОКРАСКЕ ЕГО КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА

Методика рекомендована для определения мышьяка в интервале содержаний  $5 \cdot 10^{-3}$ —1,0% в полиметаллических рудах. Суммар-

ное содержание селена, теллура и золота менее 2-кратного содержания мышьяка\*.

Методика основана на измерении окраски коллоидного раствора элементного мышьяка. Мышьяк восстанавливают гипофосфитом натрия в присутствии ионов меди в качестве катализатора.

Определению мышьяка мешают собственной окраской Cu, Ni, Co, Fe (II, III) при их высоком содержании. Отделение от Cu, Ni, Co происходит при осаждении As (V) с осадком полуторных гидроксидов. Se, Te и Au восстанавливаются гипофосфитом до элементного состояния одновременно с As и окрашивают его раствор. Fe (III) восстанавливается гипофосфитом до Fe (II), мешающее влияние которого при содержании выше 25% устраняют введением в стандартные растворы градуировочного графика соответствующего количества железа. Нитрат-ион мешает определению мышьяка. Он препятствует восстановлению Fe (III) до Fe (II) и образованию коллоидного раствора мышьяка.

Для определения мышьяка навеску пробы 0,2 г разлагают 10 мл  $\text{HNO}_3$  на плитке при слабом нагревании. К полученному раствору добавляют 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и упаривают до начала дымления серной кислоты. Раствор охлаждают, стенки стакана обмывают 3—5 мл воды и вновь нагревают до начала дымления. После охлаждения прибавляют 15—20 мл горячей воды, нагревают до растворения сульфатов и прибавляют по каплям 0,2%-ный раствор перманганата калия для окисления мышьяка до получения устойчивой в течение 10 мин розовой окраски. Осаждают гидроксиды аммиаком. После коагуляции осадка его фильтруют и растворяют на фильтре горячей  $\text{HCl}$  (1:1), собирая раствор в колбу вместимостью 500 мл. Объем раствора доводят до метки водой.

Аликвотную часть раствора 5—25 мл помещают в колбу вместимостью 50 мл, доливают до 30 мл  $\text{HCl}$  (1:1), прибавляют 15 мл раствора, содержащего 10 г гипофосфита натрия и 1 г сульфата меди в 10 мл  $\text{HCl}$  (1:1), и ставят на 0,5—1,5 ч (в зависимости от содержания мышьяка) в кипящую воду. После охлаждения доводят объем раствора до 50 мл соляной кислотой (1:1) и не более чем через 1—2 ч измеряют абсорбцию раствора на фотокориметре любой марки в области 530—550 нм.

Содержание мышьяка рассчитывают по градуировочному графику, построенному по серии стандартных растворов, содержащих 25—200 мкг мышьяка и 250 мг хлорида железа и проведенных по ходу анализа. Стандартный раствор мышьяка (100 мкг/мл) готовят растворением 0,132 г мышьяковистого ангидрида в 10 мл 10%-ного раствора едкого натра. Раствор нейтрализуют 10%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по фенолфталеину, прибавляют 10 мл избытка кислоты и доводят водой до объема 1 л.

---

\* Методика составлена по опыту работ ИМГРЭ и центральных лабораторий Южно-Казахстанского, Уральского ПГО.



### 11.3.18. АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ПО ОКРАСКЕ СУРЬМЯНО-МЫШЬЯКОВО-МОЛИБДЕНОВОЙ СИНИ

Методика рекомендована для определения мышьяка в интервале содержаний  $1 \cdot 10^{-4}$ —0,2% в горных породах и полиметаллических рудах\*.

Методика основана на измерении абсорбции сурьмяно-мышьяково-молибденовой сини, которая образуется при взаимодействии мышьяковой кислоты с молибдатом аммония в восстановительной среде. В качестве восстановителя применяют аскорбиновую кислоту в присутствии катализатора сурьмяновиннокислого калия. Реакция неспецифична, поэтому мышьяк отделяют от других элементов экстракцией  $AsI_3$  четыреххлористым углеродом.  $As(V)$  до  $As(III)$  восстанавливают гидразином. Экстракцию проводят из 9M HCl, содержащей 0,1M KI, при соотношении фаз 2:1 или 2,5:1. Реэкстрагируют мышьяк водой дважды при соотношении фаз 1:1.

Экстракционному отделению мышьяка и последующему его определению в виде синей гетерополикислоты не мешает присутствие до 5 мг молибдена, вольфрама и фосфора, до 100 мг ванадия, кремния, ртути и селена. Железо (III), окисляющее иодид до элементного иода, восстанавливают гидразином и хлоридом титана (III), последний вводят в раствор дополнительно перед экстракцией. Германий экстрагируется вместе с мышьяком; в случае необходимости мышьяк и германий можно разделить путем окисления вначале мышьяка до степени окисления пять и извлечения тетраоксида германия четыреххлористым углеродом. Затем мышьяк восстанавливают до степени окисления три и экстрагируют его иодид.

Для определения мышьяка навеску пробы 0,1—0,5 г разлагают азотной и серной кислотами. Если руды содержат большую силикатную часть, то их предварительно обрабатывают фтористоводородной кислотой, прибавляют 15 мл  $HNO_3$  ( $d=1,40$ ) и 10 мл  $H_2SO_4$  (1:1), нагревают до обильных паров серной кислоты, добавляют 0,5 г сульфата гидразина и продолжают нагревание еще в течение 5—10 мин. По охлаждении приливают 30—40 мл воды и кипятят 5—10 мин, отфильтровывают нерастворимый остаток промывают фильтр с осадком 2—3 раза водой и упаривают фильтрат до объема 5—7 мл.

Полученный раствор переносят в делительную воронку, прибавляют по каплям хлорид титана (III) до появления устойчивой фиолетовой окраски, приливают 3-кратное количество (15—20 мл) HCl ( $d=1,19$ ), содержащей 0,1M KI, затем 10 мл четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 2 мин. По разделении слоев нижнюю фазу сливают в другую делительную воронку и промывают встряхиванием в течение 15—20 с с 5 мл HCl (3:1). Про-

\* Методика составлена Д. П. Щербовым, М. В. Кирсановой, Т. А. Буткиной, Н. А. Степановой (ВИМС, КазИМС).

мытый экстракт сливают в чистый стакан вместимостью 50 мл, а водную фазу отбрасывают. Делительную воронку хорошо обмывают водой. В нее вновь переносят экстракт, приливают 70 мл воды и встряхивают 2 мин. Разделяют фазы и еще раз повторяют реэкстракцию мышьяка 70 мл воды.

К объединенным реэкстрактам (или, в зависимости от содержания мышьяка, к их аликвотной части) в колбу вместимостью 25 мл добавляют по каплям 0,1 %-ный раствор перманганата калия до устойчивой розовой окраски. Затем снимают окраску 0,1 М раствором аскорбиновой кислоты (1—2 капли), добавляют 4 мл реактива, состоящего из 30 мл 2,5 М  $H_2SO_4$ , 9 мл 4 %-ного раствора молибденовокислого аммония, 18 мл 0,1 М раствора аскорбиновой кислоты и 3 мл 0,72 %-ного раствора сурьмяновиннокислого калия и доводят до метки водой. Фотометрируют не ранее чем через 30 мин. Абсорбцию измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре любой марки в области длин волн 580—840 нм относительно контрольного опыта, проведенного по ходу анализа.

Содержание определяют по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам с концентрацией мышьяка в интервале 0,5—20 мкг, проведенным через стадии экстракции.

### 11.3.19. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ

Методика рекомендована для определения сурьмы в полиметаллических рудах при содержании  $2 \cdot 10^{-2}$ —5 %\*.

Сурьму можно определять по двум резонансным линиям — 231,1 и 217,5 нм — при ширине щели спектрофотометра 0,1—0,5 мм для первой линии и 0,1 мм — для второй. Зависимость между абсорбцией и концентрацией сурьмы в растворе сохраняется линейной в пределах 0,5—100 мкг/мл. Навеску пробы 0,1—0,2 г сплавляют в тигле из стеклоуглерода с 1—1,5 г смеси пероксида натрия и соды (2 : 1) в муфельной печи при температуре 550—600° С в течение 2—5 мин. Тигель охлаждают, смачивают плав небольшим количеством воды и закрывают стеклом. После прекращения бурной реакции содержимое тигля количественно переносят в стакан вместимостью 250 мл. В раствор объемом 50—60 мл при энергичном перемешивании вливают 22 мл  $HCl$  ( $d=1,19$ ) и нагревают до просветления. Остывший раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают до метки водой.

Навеску пробы можно разложить смесью  $HF$ ,  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ , а затем сухой остаток растворить при нагревании в 2,5 М  $HCl$  и перевести в мерную колбу этой же кислотой. В растворе измеряют абсорбцию сурьмы. Содержание сурьмы в пробе рассчитывают путем сравнения с ее содержанием в стандартном растворе. Стандартный раствор сурьмы с содержанием 1 мкг/мл готовят раство-

\* Методика разработана Н. П. Ивановым, М. А. Воронковой, В. Н. Пятовой, М. К. Константиновой, Т. А. Буткиной, В. С. Воскресенской (ВИМС).



рением навески 0,5000 г металлической сурьмы в 50 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1,84$ ). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доливают до метки 2,5 М  $\text{HCl}$ .

### 11.3.20. АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ

Методика рекомендована для определения сурьмы в горных породах и полиметаллических рудах при содержании  $1 \cdot 10^{-4}$ —0,1%\*.

Хлоридный комплекс сурьмы (V) образует с кристаллическим фиолетовым в кислой среде (2,5—2,6 М  $\text{HCl}$ ) прочное соединение, окрашенное в синий цвет и хорошо растворимое в толуоле. Максимум светопоглощения экстракта отмечен при 620 нм. С кристаллическим фиолетовым реагируют также хлоридные комплексы  $\text{Tl}$  (III),  $\text{Au}$  (III) и  $\text{Hg}$  (I, II), однако в сильнокислой среде эти соединения толуолом не экстрагируются. Комплекс сурьмы  $\text{SbCl}_6^-$  неустойчив при концентрации хлор-иона в растворе ниже 6 М, поэтому все операции, начиная с восстановления сурьмы, следует проводить быстро.

Для определения сурьмы навеску пробы 1 г заливают 20—40 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,40$ ) и упаривают на бане до объема 3—5 мл. Приливают 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), упаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, обмывают стенки стакана водой и, закрыв стакан стеклом, упаривают в течение 2—3 ч до влажных солей. К остывшему остатку приливают 25—30 мл  $\text{HCl}$  (3 : 1), нагревают до растворения солей, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки той же кислотой.

При анализе труднорастворяемых руд, не содержащих значительных количеств свинца, навеску не более 0,5 г сплавляют в никелевом тигле с 3 г  $\text{NaOH}$ . Выщелачивают водой и добавляют  $\text{HCl}$  (3 : 1) до растворения гидроксидов и 2—3 мл избытка. Осаждают гидроксиды 25%-ным раствором аммиака и добавляют избыток 2—4 мл. После коагуляции осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза 3%-ным раствором аммиака. Осадок на фильтре растворяют в теплой  $\text{HCl}$  (3 : 1), раствор собирают в мерную колбу вместимостью 50 мл, раствор охлаждают, приливают 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1,84$ ) и доливают до метки  $\text{HCl}$  (3 : 1).

При анализе материалов с повышенным содержанием свинца навеску всыпают через меньшую воронку в мерную колбу вместимостью 50 мл с длинным горлом. Осторожно вливают через ту же воронку 25—40 мл смеси  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ) и  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,40$ ) в соотношении (1 : 1), во избежание улетучивания хлористой сурьмы помещают в воронку фарфоровый тигель, смоченный водой. После прекращения бурной реакции колбу нагревают в течение 30—40 мин на слабо нагретой песчаной бане. Приливают 60—70 мл горячей воды и нагревают для растворения солей, не доводя до кипения.

Если проба разложилась (нерастворимый остаток белого цвета), раствор переносят в стакан вместимостью 300 мл, прибавляют 5 мл 10%-ного раствора хлорного железа в  $\text{HCl}$  (1 : 9) и осаж-

\* Инструкция НСАМ № 46-X [50].

дают гидроксиды 25%-ным аммиаком. Осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза 3%-ным раствором аммиака. Растворяют осадок на фильтре теплой HCl (3:1), собирая раствор в колбу вместимостью 50 мл. Обмывают этой же кислотой стакан, в котором велось осаждение гидроксидов, и доводят объем раствора в колбе до метки.

Если нерастворимый остаток содержит темные частицы, то, предварительно отфильтровав его, добавляют в фильтрат хлорное железо, осаждают гидроксиды и далее поступают, как описано выше. Содержание сурьмы в нерастворимом остатке определяют отдельно. Воронку с нерастворимым остатком переносят в мерную колбу, в которой велось разложение, протыкают фильтр стеклянной палочкой и смывают осадок с фильтра азотной кислотой (1:9). Добавляют в колбу 15 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и нагревают на горячей бане до интенсивного выделения паров серной кислоты. Охлаждают, добавляют 2 г сернистого калия и снова нагревают на бане до полного разложения. Приливают 10 мл раствора хлорного железа в соляной кислоте (3:1) и 40 мл HCl (3:1). Перемешивают, дают осесть нерастворимому остатку и определяют в растворе содержание сурьмы. При подсчете результата анализа содержание сурьмы, найденное в нерастворимом остатке, суммируют с содержанием сурьмы в части навески, растворившейся в смеси кислот.

Из раствора, приготовленного одним из указанных способов, берут аликвотную часть 10 мл в стакан вместимостью 50 мл, прибавляют по каплям 50%-ный раствор хлористого олова в 2,5 M HCl до обесцвечивания и 2 капли избытка. Приливают 2 мл 10%-ного раствора нитрита натрия, тщательно перемешивают в течение 1 мин и оставляют на 3—4 мин. Прибавляют 1 мл 50%-ного раствора мочевины и взбалтывают до полного прекращения выделения пузырьков. Раствор переносят в пробирку с притертой пробкой или в делительную воронку вместимостью 100 мл с помощью 22 мл воды. Объем раствора в пробирке или делительной воронке должен составлять 35—36 мл. Прибавляют 20 мл толуола и тотчас экстрагируют в течение 30 с.

Через 3—5 мин после экстракции осторожно отбирают пипеткой 15 мл экстракта, не затрагивая водный слой. Экстракт переносят в сухой стакан вместимостью 50—100 мл, добавляют 10 мл ацетона, перемешивают и не ранее чем через 10 мин измеряют абсорбцию, используя в качестве нулевого раствора смесь толуола с ацетоном в соотношении 3:2. Абсорбцию измеряют после того, как проэкстрагированы все пробы партии. Содержание сурьмы рассчитывают по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам сурьмы. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл приливают 2—10 мл стандартного раствора сурьмы с содержанием 5 мкг/мл, 1 мл  $H_2SO_4$  ( $d=1,84$ ), 10 мл 10%-ного раствора хлорного железа в HCl (3:1) и доливают до метки HCl (3:1). В стаканы вместимостью 50 мл отбирают из колб по 10 мл и далее по ходу анализа.



При анализе оловянных руд определяют основные металлы (олово, медь, цинк, свинец, вольфрам), проводят анализ вмещающей породы на главные компоненты, серу, фтор и определяют элементы-примеси. При полном анализе удобно применять методики многокомпонентного анализа. Вместе с тем в соответствии с задачами исследования часто выполняют определение компонентов из отдельных навесок.

Методики определения олова, меди, цинка и свинца в оловянных рудах, приведены в разделах данной книги: олова — 9.3, меди — 1.3, цинка — 2.3, свинца — 10.3, а недостающие — в данном разделе.

## 12.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ МЕТАЛЛОВ

### 12.1.1. АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА

Методика рекомендована для определения  $WO_3$  при содержании 0,05—2%\*. Определению мешают хром и ванадий при содержании более 0,5%  $Cr_2O_3$  и  $V_2O_5$ .

Методика основана на измерении абсорбции окрашенного в зеленовато-желтый цвет комплексного соединения W (V) с роданидом, образующегося в сильноокислой среде;  $\lambda_{max}=398$  нм, молярный коэффициент погашения 17 600. Для восстановления W (VI) до W (V) применяют треххлористый титан.

Определению вольфрама мешают Mo (VI), As (V), Cu (II), Sb (V), V (V), Cr (III), Cr (VI),  $H_2SiO_3$ . Молибден (VI) восстанавливается треххлористым титаном до молибдена (III) и окрашивает раствор в присутствии роданида в зеленовато-желтый цвет. Интенсивность окраски молибденового комплекса в 50 раз слабее вольфрамового, поэтому, уменьшая массу навески или объем аликвотной части, можно выполнить определения вольфрама в пробах, содержащих до 10% Mo.

Мышьяк, присутствующий в пробе, частично удаляют при предварительном прокаливании исследуемого материала. Оставшийся после обжига мышьяк (до 1%) не мешает определению. Медь при значительном содержании в пробе осаждают в виде  $Cu_2O$  и восстанавливают формальдегидом.

Для определения вольфрама навеску 0,25—0,5 г пробы помещают в фарфоровый тигель и прокаливают при  $500^\circ C$  в течение 30 мин. Остывшую пробу помещают в железный тигель, добавля-

\* Инструкция НСАМ № 82-X [50].

ют 1 или 2 г гидроксида натрия (или 1,5—3 г гидроксида калия) и нагревают на плитке до обезвоживания, затем тигель ставят в нагретую до 600—700°С муфельную печь и сплавляют 20—25 мин при той же температуре.

Плавл выщелачивают небольшим объемом горячей воды и раствор вместе с осадком переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, прибавляют несколько капель этилового спирта для восстановления  $Mn(VI)$  до  $Mn(II)$  и кипятят 5 мин. Фиолетовый оттенок раствора свидетельствует о частичном растворении меди (II). Для ее восстановления добавляют несколько капель 40%-ного раствора формальдегида и кипятят до исчезновения фиолетового оттенка раствора и разрушения формальдегида.

Щелочной раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Раствор фильтруют через сухой фильтр, обработанный содой, в сухой стакан. Первые порции фильтрата отбрасывают. Аликвотную часть фильтрата 5—20 мл переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят объем, если необходимо, до 20 мл 2%-ным раствором  $NaOH$  (или 3%-ным  $KOH$ ), добавляют 2,5 мл 25%-ного раствора роданида аммония (или калия), перемешивают, приливают 15 мл  $HCl$  ( $d=1,19$ ) и снова перемешивают.

Раствор охлаждают, а затем прибавляют 1 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора треххлористого титана в  $HCl$  (1:1). При высоком содержании в пробе молибдена и сурьмы (около 5—6%) добавляют по 2 мл раствора титана. Раствор доливают до метки водой, перемешивают и через 20 мин измеряют абсорбцию на фотоколориметре с синим светофильтром (или спектрофотометре при  $\lambda=400$  нм) в кювете с толщиной слоя 20 мм по отношению к нулевому раствору, содержащему 20 мл раствора гидроксида натрия и все реактивы. Содержание вольфрама находят по градуировочному графику.

В мерные колбы вместимостью 50 мл помещают 0; 0,5; 1; 2; 3,5; 5; 6,5; 8; 10; 12; 14 мл стандартного раствора, содержащего 100 мкг/мл  $WO_3$ , доводят объем во всех колбах до 20 мл 2%-ным раствором  $NaOH$  (или 3%-ным раствором  $KOH$ ), прибавляют по 2,5 мл 25%-ного раствора роданида аммония (калия), 15 мл  $HCl$  ( $d=1,19$ ) и по 1 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора треххлористого титана, перемешивая раствор после добавления каждого реактива. Доливают до метки водой, перемешивают. Абсорбцию растворов измеряют аналогично испытуемым.

Для приготовления стандартного раствора вольфрама 1,000 г триоксида вольфрама растворяют при нагревании в небольшом объеме воды, в которой предварительно растворено 20 г гидроксида натрия или 30 г гидроксида калия, доливают до 1 л водой. Полученный раствор содержит 1,000 мг/мл  $WO_3$ . Разбавлением в 10 раз 2%-ным раствором  $NaOH$  или 3%-ным раствором  $KOH$  готовят раствор, содержащий 100 мкг/мл  $WO_3$ .



## 12.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПОРОДЫ

### 12.2.1. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Методика рекомендована для определения породообразующих компонентов при содержании: 0,5—50% SiO<sub>2</sub>, 0,1—20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,05—40% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1—40% MgO, 0,1—30% CaO, 0,2—5% TiO<sub>2</sub>, 0,05—1% MnO в полиметаллических и оловянных рудах\*.

ТАБЛИЦА 12

Условия измерения абсорбции главных породообразующих элементов  
 Давление окислителя — воздух, оксид азота (I) 2,1 кг/см<sup>2</sup> (30 psig)  
 ацетилен 0,56 кг/см<sup>2</sup> (8 psig)

Элемент, аналитическая линия, нм	Ширина щели, мм	Тип пламени	Высота зоны наблюдения	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Верхняя граница линейности графика, мкг/мл	Скорость потока, л/мин	
						окислителя	горючего газа
Si 1251,6	0,2	Оксид азота (I)-ацетилен, обогащенное	10	1,8	150	13,3	8,3—8,5
Ti 1364,3	0,2	То же	5—10	1,9	200	13,3	8,3—8,5
Al 1309,3	0,7	" "	5—10	1,0	50	13,3	8,3—8,5
Fe 1248,3	0,2	Ацетилен-воздух стехиометрическое	5—10	0,1	5	19,5	4,7
Ca 1422,1	1,4	Оксид азота (I)-ацетилен, обедненное (голубое)	5—10	0,05	5	13,3	7,4—7,6
		ацетилен-воздух, стехиометрическое	10	0,08	7	19,5	4,7—5,2
Mg 1285,2	0,7	Оксид азота (I)-ацетилен, обедненное (голубое)	5—10	0,02	2	13,3	7,4—7,6
		ацетилен-воздух, стехиометрическое	10	0,007	0,5	19,5	4,7—5,2
Mn 1279,5	0,2	Ацетилен-воздух, стехиометрическое	5—10	0,055	3	19,5	4,7

Аналитические линии определяемых элементов, а также условия измерения атомной абсорбции указаны (применительно к спектрофотометру фирмы «Перкин—Элмер», модель 503) в табл. 12. Кремний, алюминий и титан удовлетворительно атоми-

\* Инструкция НСАМ № 172-ХС [50].

зируются только в высокотемпературном пламени оксид азота (I) — ацетилен в режиме «красная корона» (3000°С), причем зависимость атомной абсорбции от состава горючей смеси имеет выраженный максимум. Введение лантана и натрия в раствор практически полностью устраняет влияние компонентов породы.

Кальций и магний атомизируются в пламени ацетилен-воздух (2300°С) или лучше оксид азота (I) — ацетилен (3000°С). При работе в пламени оксид азота (I) — ацетилен изменение режима горения влияет на абсорбцию кальция и практически не влияет на абсорбцию магния. Мешающее влияние алюминия и других элементов на определение кальция и магния устраняется введением в раствор лантана. При работе в пламени ацетилен-воздух величина атомной абсорбции кальция и магния зависит от режима горения и выбранной аналитической зоны. На большей чем 10 мм высоте аналитической зоны воспроизводимость результатов ухудшается. В пламени ацетилен-воздух проявляется значительное влияние Al, Ti, Si и других элементов. Железо и марганец определяют в пламени ацетилен-воздух. Введение в раствор лантана и натрия устраняет влияние других элементов.

*Специальные реактивы.* 1. Фоновый раствор А. 15 г смеси карбоната и тетрабората натрия (2 : 1) растворяют в 70 мл воды и 40 мл HCl (1 : 1). Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, добавляют 120 мл HCl (1 : 1) и воды до метки. Получен раствор (0,7 М по HCl), содержащий 5,4 мг/мл Na.

2. Фоновый раствор Б. 7,5 г смеси карбоната и тетрабората натрия (2 : 1) растворяют в 50 мл воды и 20 мл HCl (1 : 1). Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, добавляют 110 мл HCl (1 : 1), 100 мл 10%-ного раствора лантана, воды до метки. Раствор (0,7 М по HCl) содержит 10 мг/мл La (III) и 2,7 мг/мл Na.

3. Исходные стандартные растворы, содержащие по 1 мг/мл оксидов определяемых элементов, готовят следующим образом:

Раствор SiO<sub>2</sub>. Навеску диоксида кремния 0,5000 г, прокаленную до постоянной массы при 1100°С, сплавляют с 3 г смеси карбоната и тетрабората натрия (2 : 1) в платиновом тигле. Плав растворяют в воде и переводят в колбу вместимостью 500 мл, в которую предварительно помещают 4,5 г смеси карбоната и тетрабората натрия (2 : 1), приливают 13 мл HCl (1 : 1) и 100 мл воды небольшими порциями при помешивании вводят раствор кремниеслого натрия, полученного после выщелачивания плава водой. Доливают небольшими порциями 130 мл HCl (1 : 1) и доводят до метки водой. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Раствор Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 0,5291 г металлического алюминия обрабатывают 30 мл HCl (1 : 1) сначала на холоду, затем при слабом нагревании, добавляют 90 мл HCl (1 : 1) и доводят водой в мерной колбе до 1 л.

Раствор TiO<sub>2</sub>. 0,1000 г диоксида титана, прокаленного при 850°С, сплавляют с 1,5 г смеси карбоната и тетрабората натрия и далее действуют по ходу анализа. Раствор переводят в колбу вместимостью 100 мл.

Раствор Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 0,6984 г металлического железа обрабатывают 40 мл HCl (1 : 1) сначала на холоду, затем при слабом нагревании, добавляют 80 мл HCl (1 : 1), переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят до метки водой.



Раствор  $MgO$ . 1,000 г оксида магния, полученного из прокаленного при  $900^{\circ}C$  карбоната, смачивают водой и осторожно растворяют в  $0,7 M HCl$ . Нагревают до кипения. После охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят до метки  $0,7 M HCl$ .

Раствор  $CaO$ . 1,7846 г карбоната кальция, высушенного при  $105^{\circ}C$ , смачивают водой, осторожно растворяют в  $0,7 M HCl$  в мерной колбе вместимостью 1 л, доводят до метки  $0,7 M HCl$ .

Раствор  $MnO$ . 0,7744 г металлического марганца обрабатывают 30 мл  $HNO_3$  (1:1) при нагревании, затем дважды  $HCl$  (1:1), каждый раз упаривая раствор досуха. Остаток растворяют в 20 мл  $HCl$  (1:1), добавляют несколько капель  $H_2O_2$ . Приливают 100 мл  $HCl$  (1:1), переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят до метки водой.

4. Шкалу стандартных растворов готовят из исходных стандартных растворов. Для этого в мерную колбу вместимостью 1 л вводят по 200 мл исходных стандартных растворов кремния и алюминия, по 50 мл растворов титана и железа, 10 мл раствора марганца, по 20 мл растворов кальция и магния, затем добавляют 250 мл фонового раствора А, 100 мл 10%-ного раствора лантана, доводят до метки водой и перемешивают. Последующие растворы готовят разбавлением исходного раствора фоновым раствором Б. Исходный раствор устойчив в течение нескольких месяцев, разбавленные — готовят в день применения.

Для определения элементов навеску 0,1 г пробы перемешивают в тигле из стеклоглериода с 1,5 г смеси карбоната и тетрабората натрия\*. Тигель помещают на 10—20 мин в силитовую печь, нагретую до  $900^{\circ}C$ . После охлаждения тигель переносят в полиэтиленовый стакан вместимостью 250 мл, добавляют в тигель 40 мл горячей воды и оставляют на ночь. Плав выщелачивают, перемешивая раствор полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. После полного распада плава доливают 16 мл  $HCl$  (1:1). Коричневый осадок диоксида марганца растворяют, добавляя несколько капель  $H_2O_2$ ; если осадок не растворяется, раствор переносят в стакан и нагревают до кипения. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой. Параллельно ведут контрольный опыт.

Для измерения абсорбции в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 25 мл отбирают 1; 2; 5 или 10 мл исходного раствора, доливают до объема 12,5 мл фоновым раствором А, затем вводят 2,5 мл 10%-ного раствора лантана и доводят до метки  $0,7 M HCl$ , перемешивают. В приготовленном растворе измеряют абсорбцию  $Si$ ,  $Al$ ,  $Ti$ ,  $Fe$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Mn$ . В случае необходимости приготовленный раствор дополнительно разбавляют фоновым раствором Б.

В тех случаях, когда в присутствии лантана проявляется остаточное взаимное влияние элементов, его устраняют одним из следующих способов: 1) дополнительным разбавлением раствора; 2) нивелированием стандартных и измеряемых растворов по содержанию мешающих элементов, 3) измерением по методу добавок, 4) применением для градуирования растворов стандартных образ-

\* Приготовление смеси описано в разделе 9.3.2.2.

цов силикатов, близких по составу к пробам и проведенных по ходу анализа.

Часто отмечается влияние алюминия на абсорбцию кальция и магния. Если алюминия в пробе очень много, его отделяют, осаждавая уротропином. В этом случае алюминий, железо и титан определяют в растворе после растворения осадков гидроксидов, а кальций, магний и марганец — в фильтрате после отделения гидроксидов. В том и другом случае готовят раствор 0,7 М по HCl.

Если величина абсорбции оказывается выше интервала линейного участка градуировочного графика, то измеренный раствор разбавляют фоновым раствором А, поворачивают горелку на 90° к оптической оси или используют прием дифференциального фотометрирования, применяя в качестве нулевого раствора какой-либо стандартный. Скорость распыления раствора поддерживают постоянной между 4,5—5 мл/мин. Содержание элемента в растворе измеряют одним из известных методов: методами градуировочного графика, «ограничивающих» растворов или добавок.

#### 12.2.2. ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Методика рекомендована для определения элементов в горных породах при содержании 0,02—12% Na<sub>2</sub>O или K<sub>2</sub>O\*.

Натрий определяют по интенсивным резонансным линиям 589,0 и 589,6 нм, калий — 766,5 и 769,5 нм, причем применяют отдельные светофильтры с соответствующей полосой пропускания линий натрия и калия, которыми одновременно отфильтровывается излучение интенсивной линии кальция (422,7 нм), а также красной молекулярной полосы CaO (609,7 нм).

Для определения элементов навеску 0,1000—0,2500 г помещают в платиновую, тефлоновую или стеклоуглеродную чашку. Прибавляют 5—6 мл HNO<sub>3</sub> (*d*=1,4), после прекращения выделения бурых паров оксида азота чашку нагревают в течение нескольких минут, а затем прибавляют 5—10 мл HF, 4—5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и, периодически перемешивая раствор, упаривают его до паров серной кислоты. Если остаток окрашен в коричневый цвет примесями органических веществ, их разрушают, добавляя по каплям HNO<sub>3</sub> (*d*=1,4) до посветления остатка. Чашку охлаждают, смывают стенки водой и упаривают раствор до паров серной кислоты, обработку водой повторяют, а затем упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 70—100 мл воды, переносят его в стакан вместимостью 100—200 мл и кипятят 5—10 мин. Оставший раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100 или 200 мл, доливают водой до метки. Раствор фильтруют в сухой стакан через сухой фильтр и определяют в нем натрий и калий.

Измерение интенсивности сигнала ведут на пламенном фотометре, поддерживая избыточное давление воздуха в стеклянной вер-

\* Инструкция НСАМ 44-X [50].



тикальной горелке 40,5 кПа; подачу светильного газа регулируют так, чтобы высота пламени была 10—15 см. Содержание оксидов элементов в пробе определяют по методу ограничивающих растворов. Если содержание оксидов натрия или калия превышает 70 мкг/мл, берут аликвотные части и разбавляют водой.

Для приготовления стандартного раствора хлоридов натрия и калия 0,9429 г хлорида натрия и 0,7915 г хлорида калия (х. ч.) растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л, доливают до метки водой. Раствор содержит 500 мкг/мл оксида натрия и 500 мкг/мл оксида калия (раствор А).

Раствор Б готовят 10-кратным разбавлением водой раствора А.

Для приготовления шкалы стандартных растворов в 16 мерных колб вместимостью 500 мл вводят: в первые 6 от 10 до 60 мл раствора Б, а в остальные 10 от 10 до 100 мл раствора А, доливают до метки водой.

### 12.2.3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ И АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Методика предназначена для определения из одной навески породообразующих элементов в минеральном сырье различного состава\* в интервале содержаний  $\text{SiO}_2$  0,25—50%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,1—20%;  $\text{TiO}_2$  0,004—7%;  $\text{F}_2\text{O}_3$  0,1—20%;  $\text{MgO}$  0,3—40%;  $\text{CaO}$  0,3—60% и  $\text{MnO}$  0,005—3%.

Методика основана на вскрытии анализируемой горной породы или руды сплавлением в никелевом тигле с пероксидом натрия (после предварительного удаления серы прокаливанием навески), выщелачивании плава соляной кислотой и определении компонентов в аликвотных частях полученного раствора.

Диоксид кремния определяют абсорбциометрически после переведения кремниевой кислоты в ионную форму обработкой фтористоводородной и борной кислотами. Для восстановления желтого комплекса молибдокремниевой гетерополикислоты в синий применяют метолсульфитный реагент.

Оксид алюминия определяют абсорбциометрически по реакции с алюминоном (могут быть использованы реагенты — хромозол КС, антразохром и др.). По реакции с алюминоном определение алюминия может быть выполнено в присутствии (100 мл раствора) до 1000 мкг  $\text{Zn}$  (II),  $\text{Cu}$  (II),  $\text{Pb}$  (II),  $\text{Ni}$  (II),  $\text{Mn}$  (II),  $\text{PЗЭ}$ ; до 5000 мкг  $\text{Fe}$  (III); до 10 мг  $\text{SiO}_2$ ; до 40 мкг  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}$  (III),  $\text{V}$  (V),  $\text{Be}$  (II),  $\text{Zr}$  (IV); до 5 мкг  $\text{Co}$  (II). Определению алюминия мешает фтор. Его удаляют при нагревании аликвотной части в присутствии серной кислоты.

Оксид железа (III) определяют абсорбциометрически по реакции взаимодействия железа (II) с 2,2'-дипиридилем.  $\text{Fe}$  (III) восстанавливают до  $\text{Fe}$  (II) гидроксиламином. Определение может быть выполнено в присутствии в 50 мл раствора до 2 мкг  $\text{Ag}$  (I),

\* Методика разработана В. Л. Шахминым (Уральское ПГО).

Hg (II),  $\text{UO}_2$  (II); 20 мкг Bi (V), Cd (II), Be (II), Mo (VI), W (VI); до 50 мкг Co (II); до 200 мкг Sn (IV); до 600 мкг Cu (II), Cr (III); до 1000 мкг Zn (II) и до 2000 мкг Ni (II). При большем содержании никеля увеличивают количество добавляемого 2,2'-дипиридила, так как часть реагента расходуется на образование бесцветного комплекса с никелем.

Диоксид титана определяют абсорбциометрически по реакции с диантипирилметаном в аликвотной части раствора в присутствии всех элементов, содержащихся в горных породах и рудах. Если испытуемые растворы окрашены, измерение абсорбции окрашенного раствора проводят относительно испытуемого. Если пробы содержат целые проценты циркония, количество добавляемого диантипирилметана необходимо удвоить, так как цирконий образует с диантипирилметаном бесцветное комплексное соединение.

Оксиды магния и кальция определяют комплексонометрическим методом, титруя последовательно кальций, затем магний, после отделения никеля и гидроксидов Fe (III), Ti (IV), Al (III), при введении уротропина с диметилглиоксимом. В качестве индикаторов для кальция применяют флуорексон, для магния — эриохром черный. Магний титруется в сумме с марганцем, на его содержание вносится поправка.

Оксид марганца (II) определяют абсорбциометрически по реакции образования красно-коричневого комплексного соединения с формальдоксимом в щелочной среде после окисления Mn (II) до Mn (III) кислородом воздуха в присутствии триэтанолламина. Fe (III) при содержании до 3 мг в 50 мл резко увеличивает абсорбцию раствора, а при содержании Fe (III) от 4 до 30 мг абсорбция окрашенного соединения марганца остается постоянной, поэтому при малом содержании Fe (III) в пробе его добавляют. Содержание кобальта в пробе 0,7% завывает результат определения MnO на 0,01%.

*Специальные реактивы.* 1. Алюминон, 0,3%-ный раствор в ацетатном буферном растворе. 6 г алюминона «экстра» ТУ-11П-59—69, растворяют в 600 мл воды, раствор нагревают до кипения и кипятят 10 мин. Горячий раствор фильтруют через фильтр «красная лента» и по охлаждению разбавляют водой до 1 л. Полученный раствор смешивают с 1 л 5 M раствора ацетата аммония ( $d = 1,060—1,062$ ), содержащего 100 мл ледяной уксусной кислоты. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в темном месте.

2. 2,2'-дипиридил, 0,5%-ный раствор. 5 г реагента растворяют в 20 мл этилового спирта. Спиртовой раствор вливают при перемешивании в 1 л воды, предварительно подкисленной 1 мл HCl (1:1).

3. Хлорное железо примерно 0,5 M раствор. 140—160 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют при слабом нагревании в 50 мл соляной кислоты (1:1). Разбавляют водой до 1 л.



4. Метолсульфитный реагент 20 г метола растворяют в 1 л воды, добавляют 13 г сульфита натрия. Раствор отфильтровывают от осадка и хранят в закрытой темной стеклянной посуде. Раствор устойчив в течение 10 сут.

5. Формальдоксим 0,5 М раствор. 400 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидроксилamina смешивают с 80 мл 40 %-ного раствора формалина, доводят до 1 л водой.

6. Двунатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (комплексон III), примерно 0,05 М раствор. 20 г комплексона III растворяют в 200 мл теплой воды, раствор фильтруют и разбавляют до 1 л водой. Титр раствора по CaO устанавливают по стандартному раствору оксида кальция. Три аликвотные части стандартного раствора по 50 мл переносят в конические колбы вместимостью 500 мл. Добавляют 150 мл воды, 10 мл 5 М КОН, одну каплю флуорексона и титруют раствором комплексона III до резкого уменьшения зеленой флуоресценции и перехода окраски в розовую.

Титр раствора комплексона III по оксиду магния рассчитывают, умножая титр комплексона III по CaO на соотношение  $MgO/CaO=0,7188$ . Теоретический титр 0,05 М раствора комплексона III по CaO равен 0,002 804 г/мл, по MgO=0,002 016 г/мл.

7. Ацетатный буферный раствор. К 1 л 5 М раствора ацетата аммония добавляют 100 мл ледяной уксусной кислоты.

8. Исходные стандартные растворы оксидов определяемых элементов готовят следующим образом.

Раствор  $SiO_2$  (0,1 мг в 1 мл), 0,0500 г  $SiO_2$  (х. ч.), прокаленного при 1100°C, сплавляют с 3 г  $\pm 0,1$  г NaOH в никелевом тигле при 560—580°C в течение 30 мин. По окончании сплавления тигель удаляют из муфеля, охлаждают и переносят в полиэтиленовый стакан вместимостью 500 мл. В стакан добавляют 100—120 мл горячей воды. После выщелачивания плава и отделения его от тигля стеклянной палочкой с резиновым наконечником в стакан добавляют 100 мл горячей HCl (1:3). Теплый раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют его до 450 мл водой. По охлаждению доводят до метки водой. Параллельно готовят раствор контрольного опыта.

Раствор  $Al_2O_3$  (1 мг в 1 мл). 0,2648 г металлического алюминия (ос. ч.) переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и растворяют в 45 мл HCl (1:1). Разбавляют водой до 60—80 мл и нагревают до кипения.

По охлаждению объем раствора доводят до метки водой. Параллельно готовят раствор контрольного опыта.

Последующим разбавлением исходного раствора в 10 и 20 раз соляной кислотой (1:25) готовят растворы, содержащие 0,1 мг/мл  $Al_2O_3$  и 0,05 мг/мл  $Al_2O_3$ .

Раствор  $TiO_2$  (0,28 мг в 1 мл). 0,0706 г диоксида титана переводят в раствор сплавлением с едким натром по той же методике, которая рекомендована для разложения анализируемой пробы. Параллельно ведут контрольный опыт. Разбавленный стандартный раствор, содержащий 0,014 мг/мл  $TiO_2$ , готовят разбавлением исходного стандартного раствора в 20 раз соляной кислотой (1:25). Параллельно готовят разбавленный раствор контрольного опыта.

Раствор FeO готовят из соли Мора  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ . 2,4605 г соли Мора растворяют в 500 мл соляной кислоты (1:25). Раствор соответствует 1 мг/мл  $Fe_2O_3$ . Последующим разбавлением в 10 раз соляной кислотой (1:25) готовят раствор, соответствующий 0,1 мг/мл  $Fe_2O_3$ .

Раствор CaO (1 мг в 1 мл). 0,893 г  $CaCO_3$ , высушенного при 110°C, растворяют в мерной колбе вместимостью 500 мл в 100 мл соляной кислоты (1:25). Доводят до метки водой.

Раствор  $MnO$  (0,2 мг в 1 мл), 0,2236 г  $KMnO_4$  растворяют в 50 мл воды в мерной колбе вместимостью 500 мл, прибавляют 1 мл  $H_2SO_4$  (1:4) и по каплям пергидроль до обесцвечивания раствора. Раствор нагревают до кипения для разложения избытка оксида водорода и по охлаждению доводят до метки водой. Параллельно готовят раствор контрольного опыта. Раствор, содержащий 0,02 мг/мл  $MnO$  готовят 10-кратным разбавлением исходного раствора  $HCl$  (1:25). Параллельно готовят разбавленный раствор контрольного опыта.

Для перевода пробы в раствор навеску 0,5000 г помещают в никелевый тигель вместимостью 40—50 мл, перемешивают с 4 г ( $\pm 0,1$  г) гранулированного гидроксида натрия и 2 г ( $\pm 0,1$ ) пероксида натрия и сплавляют в муфельной печи при 580—600°С в течение 30 мин. При анализе сульфидных руд навески предварительно помещают в фарфоровые тигли и перед сплавлением пересыпают в никелевые тигли поверх пероксида натрия (для предотвращения приплавления пробы ко дну никелевого тигля). Параллельно ведут контрольный опыт, выдерживая тигель в муфеле 15 мин. По окончании сплавления тигель охлаждают и переносят в стакан вместимостью 500 мл. Приливают 100—120 мл кипящей воды (заливают одновременно не более пяти тиглей). По окончании бурной реакции растворения плава тигель ополаскивают водой. К раствору добавляют при перемешивании 50 мл  $HCl$  (1:1) и нагревают до кипения. Если в растворе появился бурый осадок диоксида марганца или белый — гидроксида титана добавляют несколько капель пероксида водорода до растворения осадка. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят до метки водой и анализируют. Если в растворе сохраняется легкая муть или небольшой осадок, обусловленный присутствием в пробе барита, целестина, соединениями вольфрама, молибдена, ниобия и тантала, его отфильтровывают. Разбавленный раствор пробы готовят переводением аликвотной части 25 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 250 мл, доливая до метки  $HCl$  (1:25).

Определение диоксида кремния. Аликвотную часть 10 мл разбавленного раствора пробы переносят в полиэтиленовый стакан вместимостью 100 мл, добавляют полиэтиленовой пипеткой 1—2 капли (не более)  $NH_3$  (1:3), перемешивают и оставляют на 10—15 мин. Затем добавляют 10 мл 3%-ного раствора борной кислоты и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до 50—60 мл и сразу прибавляют 5 мл 5%-ного раствора молибдата аммония и оставляют на 10—15 мин (не рекомендуется работать одновременно более чем с 10 растворами). Затем добавляют в колбу 5 мл 10%-ного раствора винной кислоты и через 1—2 мин (не более!) 15 мл метосульфитного реагента для восстановления. Раствор доводят до метки водой. Через 1 ч измеряют величину абсорбции раствора на фотоколориметре или спектрофотометре при  $\lambda=815$  нм в кювете 10 мм. Содержание диоксида кремния рассчитывают по градуировочному графику, построенному по серии стандартных растворов.



Для этого в шесть сухих мерных колб вместимостью 50 мл вносят стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/мл  $\text{SiO}_2$ , одной пипеткой на 10 мл и раствор контрольного опыта, взятые в соотношении (в мл) 0—50; 10—40; 20—30; 30—20; 40—10; 50—0. Далее из приготовленных растворов отбирают аликвотную часть 10 мл (по две из каждого раствора), переносят в мерные колбы вместимостью 100 мл и добавляют все реактивы, указанные в методике. Измерение абсорбции проводят в кювете 10 мм.

**Определение оксида алюминия.** Аликвотную часть разбавленного анализируемого раствора 5—10 мл переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл 2%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 70 мл воды и 10 мл (отмеривают пипеткой) 0,3%-ного раствора алюминона. Раствор до метки доводят водой. Через 3—5 ч абсорбцию раствора измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре при  $\lambda=525$  нм в кювете с толщиной слоя 20 мм (при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,5—25%) или 5 мм (при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20—50%). Содержание оксида алюминия находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика (при определении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале 0,5—25%) в сухие мерные колбы вместимостью 50 мл вносят пипеткой стандартный раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащий 0,05 мг/мл  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и разбавленный раствор контрольного опыта, взятые в соотношении (в мл) 0—50; 4—46; 10—40; 20—30; 30—20; 40—10 и 50—0.

При определении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале 20—50% для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят одной пипеткой стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/мл  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и раствор контрольного опыта, в следующем соотношении (в мл): 0—50; 20—30; 30—20; 40—10; 50—0. Из приготовленных растворов отбирают аликвотные части (по две каждого раствора) 5 мл в мерные колбы вместимостью 100 мл и далее вводят все реактивы, как указано в методике для образования окрашенного соединения.

Абсорбцию растворов измеряют соответственно содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в кюветах с толщиной слоя 20 или 5 мм.

**Определение оксида железа.** Аликвотную часть разбавленного анализируемого раствора 5 мл переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Прибавляют 2 мл 10%-ного раствора гидроксилamina, 2 мл 10%-ного раствора винной кислоты, 2 мл ацетатного буферного раствора, 5 мл 0,5%-ного раствора 2,2'-дипиридила. Раствор до метки доводят водой. Абсорбцию раствора измеряют через 1 ч на фотоколориметре или спектрофотометре при  $\lambda=530$  нм в кювете с толщиной слоя 5—50 мм. Содержание оксида железа находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика готовят серию стандартных растворов. В сухие мерные колбы на 50 мл вносят стандартный раствор, 1 мл которого соответствует 0,1 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и разбавленный раствор контрольного опыта, взятые в следующем соотношении (в мл): 0—50; 10—40; 20—30; 30—20; 40—10; 50—0.

Для измерения отбирают аликвотные части — 5 мл каждого раствора (по две) и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Далее добавляют все реактивы, как указано в методике.

**Определение диоксида титана.** Аликвотную часть 25 мл разбавленного испытуемого раствора переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 0,1 мл 5%-ного раствора сернокислой меди, 5 мл 2%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 4 мл 6 М раствора соляной кислоты, 5 мл 5%-ного раствора диантипирилметана в 1 М HCl, доводят до метки водой. Через 1 ч абсорбцию раствора измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре при  $\lambda=380$  нм в кювете с толщиной слоя 20—50 мм.

Содержание оксида титана находят по градуировочному графику. Для этого сначала в шести мерных колбах на 100 мл готовят серию стандартных растворов из раствора, содержащего 0,014 мг/мл  $TiO_2$  и разбавленного раствора контрольного опыта, взятых в соотношении (в мл) 0—100; 20—80; 40—60; 60—40; 80—20; 100—0. Растворы перемешивают и сохраняют. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят по 25 мл из серии стандартных растворов (по две параллельных из каждого раствора), затем к растворам добавляют все реактивы, указанные в методике определения титана.

**Определение оксидов магния и кальция.** Оксиды кальция и магния определяют комплексонометрическим методом, последовательным титрованием в одной аликвотной части раствора после отделения полуторных оксидов и никеля совместным осаждением их при добавлении уротропина и диметилглиоксима. Марганец титруется вместе с магнием, на его содержание при расчете вносится поправка.

Аликвотную часть исходного анализируемого раствора 50 мл переносят в стакан вместимостью 150—200 мл. Прибавляют 3—4 капли пергидроля при перемешивании, 3 мл 4%-ного раствора диметилглиоксима в 5 М КОН. При этом необходимо проверить рН по индикаторной бумаге (рН раствора должно быть меньше или равно 2). К раствору добавляют 10 мл 2 М раствора уротропина и нагревают раствор до начала кипения (не кипятить!). Через 10—15 мин раствор фильтруют через фильтр «красной ленты» диаметром 12 см, фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 500 мл. Осадок на фильтре промывают теплым 0,04 М раствором уротропина до объема фильтрата 200—250 мл.

Для титрования кальция к фильтрату добавляют 1 мл триэтанолamina (1 : 3), 10 мл 5 М раствора гидроксида калия, 1—2 капли 1%-ного раствора тимолфталена, 1 каплю 2%-ного раствора флуорексона и титруют раствором комплексона III до резкого уменьшения зеленой флуоресценции и перехода окраски в краснофиолетовую.

Для титрования магния в сумме с марганцем в раствор, в котором оттитрован кальций, прибавляют 15 мл 6 М HCl, при этом раствор должен иметь  $pH \leq 2$  (проба по индикаторной бумаге). Добавляют 10 мл триэтанолamina, 10 мл концентрированного рас-



твора аммиака, 2 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 1 мл 20%-ного раствора диэтилдитиокарбомата натрия, затем непосредственно перед титрованием прибавляют 30—50 мг смеси индикатора эриохромчерного с хлористым калнем (1 : 100) и титруют 0,05 М раствором комплексона III до полного исчезновения красной окраски или значительного ее ослабления. При приближении к точке эквивалентности скорость титрования значительно уменьшают.

Содержание СаО и MgO в пробе рассчитывают по формулам

$$\% \text{CaO} = \frac{T(A-B) \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50};$$

$$\% \text{MgO} = \frac{T(A-B) \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50} - C_{\text{MnO}} \cdot 0,57,$$

где  $T$  — титр раствора комплексона III, выраженный в г/мл оксида кальция или оксида магния;  $A$  — объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование кальция (или магния и марганца) в аликвотной части раствора, мл;  $B$  — объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование раствора контрольного опыта, мл;  $m$  — навеска, г;  $C_{\text{MnO}}$  — содержание MnO, %; 0,57 — коэффициент пересчета MnO на MgO.

Определение оксида марганца (II). Аликвотную часть 20 мл основного раствора исследуемой пробы переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 0,2 мл раствора хлорного железа, 12 мл 0,2 М раствора комплексона III, 3 мл раствора триэтанолamina (1 : 3), воду до 35 мл и 5 мл 5 М раствора гидроксида натрия. Раствор оставляют на 10—15 мин для окисления Mn (II) до Mn (III) кислородом воздуха. Затем прибавляют при перемешивании 1 мл раствора формальдоксима и через 10—15 мин 1 мл раствора аскорбиновой кислоты доливают до метки водой. Через 3—4 ч измеряют абсорбцию раствора на фотоколориметре или спектрофотометре при  $\lambda = 450$  нм в кювете с толщиной слоя 20 мм. Содержание оксида марганца (II) находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в сухие мерные колбы вместимостью 50 мл вносят стандартный раствор, содержащий 0,02 мг/мл MnO, и раствор контрольного опыта в следующем соотношении (в мл): 0—50; 10—40; 20—30; 30—20; 40—10 и 50—0. Растворы перемешивают и сохраняют для приготовления шкалы. В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят по 10 мл (две аликвоты) каждого раствора из серии стандартных растворов, далее вводят реактивы, как указано в методике определения марганца. Абсорбцию растворов измеряют через 3—4 ч в кювете 20 мм.

#### 12.2.4. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

Методика рекомендована для определения общей серы при ее содержании 0,4—40% в полиметаллических и оловянных рудах и относится к I категории точности.

Методика основана на переведении всех форм серы в сульфатную в процессе спекания пробы со смесью карбоната натрия и оксида цинка. Сульфат после растворения в воде осаждают хлоридом бария и после прокаливании определяют массу сульфата бария. Для получения чистого осадка сульфата бария осаждение следует проводить из горячих, сильно разбавленных 0,1 М солянокислых растворов.

После выщелачивания спека водой в осадке находятся в виде карбонатов или в виде гидроксидов стронций, свинец, кальций и железо. В щелочную вытяжку помимо щелочных металлов, переходят и мешают определению: Mn, Cr (VI), F, W, SiO<sub>2</sub> и Sn. Погрешность, вызываемая соосаждением щелочных металлов, сводится к минимуму, если раствор хлорида бария приливать быстро, в один прием, и осаждение проводить из разбавленных растворов, увеличивая продолжительность отстаивания осадка.

При определении сульфат-иона в присутствии фтора к кислому раствору добавляют борную кислоту для связывания фтора и этим предотвращают осаждение труднорастворимого фторида бария. Вольфрам в кислом растворе легко гидролизуется и может быть захвачен осадком сульфата бария. Для удержания вольфрама в растворе прибавляют винную кислоту. Олово, подобно вольфраму, легко гидролизуется из кислых растворов, поэтому перед осаждением сульфата бария олово отделяют в виде гидроксида осаждением аммиаком. Для образования легкофильтруемого осадка к раствору добавляют соль железа (III).

При вскрытии пробы спеканием и последующем выщелачивании сульфата водная вытяжка содержит очень мало посторонних солей. Кремниевая кислота почти полностью остается в остатке от выщелачивания в виде силиката цинка, а свинец — в виде карбоната. Такой способ разложения рекомендуется применять в присутствии сурьмы, висмута и других легко гидролизующихся элементов. При определении серы необходимо принимать меры предосторожности и предотвращать загрязнение пробы серой из атмосферы. Реактивы часто бывают загрязнены соединениями серы, поэтому всегда нужно вести контрольный опыт.

Для определения серы навеску 0,2—2 г тщательно смешивают в фарфоровом тигле с 8—10-кратным количеством тонко растертой смеси соды\* и оксида цинка (4 : 1) и покрывают небольшим количеством той же смеси. Тигель помещают в холодный муфель, постепенно нагревают его до 900—950°С и спекают смесь в течение 2—3 ч. По охлаждению полученный спек (он должен отставать от стенок тигля) переносят в стакан, прибавляют 75—100 мл горячей воды и кипятят несколько минут до полного разрушения спека. Тигель обмывают горячей водой. Зеленую окраску от соединений Cr (VI) обесцвечивают, добавляя 1—2 мл спирта или по каплям

---

\* Карбонат натрия, не содержащий серы, получают прокаливанием бикарбоната натрия (х.ч.) в платиновых или глазурованных фарфоровых чашках в муфеле при  $t$  600—700°С.



3%-ный раствор пероксида водорода. После охлаждения раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят объем водой до метки, перемешивают и дают отстояться. Фильтруют через сухой фильтр и отбирают 200 мл фильтрата в стакан вместимостью 400 мл. Накрывают стакан часовым стеклом, нейтрализуют раствор в присутствии метилового оранжевого  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ), приливая ее через носик стакана до изменения окраски индикатора, и прибавляют избыток кислоты 1—2 мл.

При анализе оловянных руд к раствору добавляют 40—50 мг  $\text{Fe}$  (III) в виде хлорида и осаждают гидроксиды железа и олова аммиаком по индикаторам метилрот или метилоранжу. Осадок отфильтровывают через фильтр (красная лента), промывают 3—4 раза 1%-ным раствором азотнокислого аммония. К фильтрату добавляют  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ) по 1 мл на каждые 100 мл фильтрата.

В присутствии вольфрама в подкисленный раствор прибавляют 0,5 г винной или лимонной кислоты; при наличии фтора — 1 г борной кислоты, раствор нагревают до кипения, приливают при перемешивании в один прием 10—15 мл горячего 10%-ного раствора хлористого бария и кипятят несколько минут. Раствору дают постоять в теплом месте и оставляют на ночь. Затем его фильтруют через плотный фильтр (синяя лента) и осадок промывают холодной водой сначала декантацией, а затем на фильтре до исчезновения в промывных водах реакции на хлор-ион с азотнокислым серебром.

Фильтр с осадком переносят во взвешенный тигель и озоляют при возможно низкой температуре, затем прокаливают осадок при достаточном доступе воздуха при температуре не выше 700—800°С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Параллельно ведут контрольный опыт.

#### 12.2.5. ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА

Методика рекомендована для определения фтора при содержании 0,1—30% в оловянных и полиметаллических рудах.

Методика основана на переведении анализируемой пробы в раствор сплавлением с гидроксидом калия, выщелачивании водой и быстрой нейтрализации, предотвращающей образование полимерных форм кремниевой кислоты. Последующее измерение концентрации фтора в растворе производят ионометрическим методом с фторидселективным электродом. В качестве электролита, регулирующего ионную силу и рН раствора, используется БРОИС (буфер, регулирующий общую ионную силу). Измерение проводят при  $\text{pH}=8,1-8,2$ .

БРОИС содержит сульфосалицилат калия, борную кислоту и тетраборнокислый калий. 100 мл 1 М сульфосалициловой кислоты (254 г/л) переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл, нейтрализуют по метилроту 5 М раствором КОН, доводят до метки водой. К 200 мл полученного раствора сульфосалицилата калия добавляют 120 мл 0,1 М раствора тетраборнокислого натрия и 280 мл

0,5 М раствора борной кислоты. Полученный раствор имеет  $pH=8,2$ .

Стандартный раствор фтора, содержащий 1000 мкг/мл F. Навеску фтористого натрия 2,210 г, предварительно высушенного в течение 1,5—2 ч при 150°С в сушильном шкафу, растворяют в мерной колбе вместимостью 210 мл. Последовательным разбавлением в 10 раз готовят растворы, содержащие 100 и 10 мкг/мл фтора.

Для определения фтора навеску пробы (0,05—0,25 г) переносят в никелевый тигель, в котором предварительно было расплавлено 5 г КОН. Пробу сплавляют с КОН при температуре 600—650°С в течение 20 мин (одновременно ведут контрольный опыт). После охлаждения плав выщелачивают горячей водой, добавляя ее в тигель небольшими порциями. Раствор с осадком переносят в стакан вместимостью 200 мл, а затем переливают в полиэтиленовый стакан, в который было налито 200 мл HCl ( $d=1,17—1,18$ ). Полиэтиленовый стакан помещают на водяную баню, нагретую до кипения и выдерживают в течение 1 ч. После охлаждения раствор переливают в мерную колбу вместимостью 200 мл, доводят до метки водой, а затем снова переливают в полиэтиленовый стакан.

Для определения фтора отбирают аликвотную часть 2—10 мл, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, до 10 мл добавляют раствора контрольного опыта, 2—3 капли метилрота и нейтрализуют 1 М раствором КОН до появления желтого окрашивания. В колбу добавляют 15 мл БРОИС и измеряют величину потенциала в растворе. Измерительная ячейка состоит из фторидселективного и хлорсеребряного электрода сравнения и милливольтметра (pH-метра). Для измерения часть раствора наливают в стакан и опускают электроды, жестко укрепленные на одном уровне, включают мешалку. Потенциал системы измеряют сразу и спустя 2—3 мин. Записывают величину потенциала, не изменяющуюся в течение 2 мин. Измерение потенциала проводят в порядке возрастания концентрации фтора, для этого проводят сначала ориентировочное измерение растворов. Одновременно с испытуемыми измеряют и стандартные растворы для построения градуировочного графика. Для их приготовления в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят по 10 мл раствора контрольного опыта и 10; 20; 30; 50; 75; 100; 125; 150; 200 и 500 мкг F и 15 мл БРОИСа. Градуировочный график зависимости  $E=f(C_F)$  строят в линейном или полупологарифмическом масштабе. При измерении растворов с близкой концентрацией фтора строят график в линейном масштабе, а изменяющихся в широком диапазоне — в полупологарифмическом, откладывая на логарифмической шкале концентрацию фтора, выраженную в микрограммах в 1 мл. Правильность работы установки проверяют, измеряя два раствора фтора с концентрацией, изменяющейся на порядок (50—500 мкг): величина потенциала при этом должна изменяться на величину, соответствующую крутизне характеристики электрода (55—59 мВ).



1. *Ассортимент органических реактивов на германий*/А. М. Лукин, К. А. Смирнова, Н. Н. Высокова, И. И. Немзер. М., ИРЕА НИИТЭХИМ, 1974.
2. *Блохин М. А. Методы рентгеноспектральных исследований*, М., Госиздат физ.-мат. лит., 1959.
3. *Блюм И. А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей*. М., Наука, 1970.
4. *Боуэн Г., Гиббонс Д. Радиоактивационный анализ*. М., Атомиздат, 1968.
5. *Бусев А. И. Аналитическая химия индия*. М., Изд-во АН СССР, 1958.
6. *Бусев А. И., Семенова М. А., Еременко С. Н. Ассортимент реактивов на галлий*. М., ИРЕА, НИИТЭХИМ, 1971.
7. *Бусев А. И., Семенова М. А., Муштакова С. П. Ассортимент реактивов на индий*. М., ИРЕА, НИИТЭХИМ, 1971.
8. *Бусев А. И., Семенова М. А., Чепурова Ю. А. Ассортимент реактивов на таллий*. М., ИРЕА, НИИТЭХИМ, 1972.
9. *Вайнштейн Э. Е., Кахана М. М. Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии*. М., Изд-во АН СССР, 1953.
10. *Войткевич Г. В. Краткий справочник по геохимии*. М., Недра, 1970.
11. *Гладышев В. П., Левичкая С. А., Филиппова Л. М. Аналитическая химия ртути*. М., Наука, 1974.
12. *Гуркина Т. В., Литвинова Е. Я. Экстракционно-пламеннофотометрическое определение таллия*. — Журн. аналит. химии, 1969, т. 24, № 3, с. 374—378.
13. *Дедков Ю. М., Колузанова В. П., Киракосян А. К. Пикраминэпсилон как реагент для фотометрического определения меди (II)*. — Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, № 8, с. 1482—1485.
14. *Демьяненокв И. Г., Шугар И. В., Гусев В. Н. Количественное определение элементов на коротковолновом рентгеновском спектрометре с монитором*. — Завод. лаб., 1961, т. 27, № 9, с. 1104—1106.
15. *Джелепов В. С., Кокшарова С. Ф. Гамма-кванты изотопов, применяемых в нейтронно-активационном анализе*. М., Атомиздат, 1974.
16. *Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов*. М., Мир, 1968.
17. *Дымов А. М., Савостина А. П. Аналитическая химия галлия*. М., Наука, 1968.
18. *Живописцев В. П., Селезнева Е. А. Аналитическая химия цинка*. М., Наука, 1975.
19. *Загороднюк А. В., Магунов Р. Л., Стасенко И. В. Фазовый анализ зол на соединения германия*. — Завод. лаб., 1973, т. 39, № 9, с. 1060—1063.
20. *Золотов Ю. А., Иофа Б. З., Чучалин Л. К. Экстракция галогенидных комплексов металлов*. М., Наука, 1973.
21. *Калинин С. К., Файн Э. Е. Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья*. М., Недра, 1969.
22. *Кондратьев В. Н. Справочник энергий химических связей и ионизационных потенциалов*. М., Наука, 1974.
23. *Коренман И. М. Аналитическая химия таллия*. М., Наука, 1960.
24. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия*, т. 2, 3. М., Мир, 1969.
25. *Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ*. М., Госхимиздат, 1959.
26. *Кузнецов Р. А. Активационный анализ*. М., Атомиздат, 1974.
27. *Лаврухина А. К., Мальшева Т. В., Павлоцкая Ф. И. Радиохимический анализ*. М., Изд-во АН СССР, 1963.
28. *Латимер Б. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах*. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
29. *Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ*. М., Наука, 1969.

30. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., Наука, 1966.
31. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М., Мир, 1971.
32. Матвеев М. А., Щербов Д. П. Фотометрические методы определения галлия и применение их при анализе минерального сырья и продуктов его переработки. М., ВИЭМС, 1971.
33. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. Под ред. Г. В. Остроумова. М., Недра, 1979.
34. Методические указания по проведению флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. М., ВИМС, 1968.
35. Методы определения микроэлементов в почвах, растениях и водах. М., Колос, 1974.
36. Методы радиоизотопного анализа продуктов нейтронной активации и деления. М., Атомиздат, 1973.
37. Методы химического анализа минерального сырья. вып. 14. М., ВИМС, 1975.
38. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. М., Наука, 1973.
39. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М., Атомиздат, 1979.
40. Назаренко В. А., Грекова И. Н. Концентрирование элементов III—VI групп периодической системы в виде осадков триоксифлуоранатов. — Журн. аналит. химии. 1976, т. 31, № 11, с. 2137—2141.
41. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., Химия, 1967.
42. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
43. Ртутный атомно-абсорбционный фотометр РАФ-1М. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Алма-Ата, 1970.
44. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., Недра, 1978.
45. Сендэл Е. Б. Колориметрическое определение следов элементов. М., Мир, 1964.
46. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л., Химия, 1971.
47. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955.
48. Сонгина О. А., Захаров В. А. Амперометрическое титрование. М., Химия, 1979.
49. Спаваковский В. Б. Аналитическая химия олова. М., Наука, 1975.
50. Справочные данные о методах измерения химического состава горных пород, руд и продуктов их переработки. М., Недра, 1979.
51. Стары И. Экстракция хелатов. М., Мир, 1966.
52. Тарасевич Н. И., Семенов К. А., Хлыстова А. Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. М., Изд-во МГУ, 1973.
53. Терземан Л. Н. Фазовый анализ соединений индия в металлургических пылях. — Завод. лаб., 1972, т. 38, № 12, с. 1439—1440.
54. Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1963.
55. Филиппова Н. А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М., Химия, 1975.
56. Филиппова Н. А., Шкробот Э. П., Васильева Л. Н. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. М., Металлургия, 1980.
57. Фурсов В. З. Ртуть — индикатор при геохимических поисках рудных месторождений. М., Недра, 1977.
58. Фурсов В. З., Степанов И. И. Новые типы ртутных атомно-абсорбционных фотометров для геохимических поисков. — Разведка и охрана недр, 1971, № 10, с. 38—43.
59. Химический анализ горных пород и минералов. М., Недра, 1974.
60. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., Химия, 1970.
61. Щербов Д. П. Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья. М., Недра, 1965.



62. Щербов Д. П., Матвеев М. А. Аналитическая химия кадмия. М., Наука, 1973.
63. Якубович А. Л., Зайцев Е. М., Пржиялговский С. М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. М., Атомиздат, 1978.
64. Bowman I. The determination of tin in tin ores and concentrates by atomic absorption spectrophotometry in the nitrous oxide-acetylene flame. — *Anal. Chim. Acta*, 1968, vol. 42, N 2, p. 285—291.
65. Guilbault G. G. Practical fluorescence. Theory, methods and technique. New York, M. Dekker, 1973.
66. Karanow R., Karolev A., Teschowa D. Komplexometrische bestimmung des Kupfers in kupfererzen und konzentrat. — *Talanta*, 1962, N 9, p. 409—412.
67. Laul J. C. An activation analysis technique for determining groups of trace elements in rocks and chondrites. — *J. Radioanal. Chem.*, 1970, vol. 4, N 1—2, p. 241—248.
68. Multielement neutron activation analysis of rock using chemical group separation and high resolution gamma spectrometry/G. H. Morrison, Y. T. Gerard. A. Trevesi e. a. — *Anal. Chem.*, 1969, vol. 41, N 12, p. 1633—1637.
69. Olson E. C., Shell J. W. The simultaneous determination of trace of selenium and mercury in organic compounds by X-ray fluorescence. — *Anal. Chim. Acta*, 1960, vol. 23, N 3, p. 219—224.
70. Smet T., Hertogen J., Gijbels R., Hoste I. A group separation scheme for radiochemical neutron activation analysis for 24 trace elements in rocks and minerals. — *Anal. Chim. Acta*, 1978, vol. 101, N 1, p. 45—49.
71. *Spectrochemical methods of analysis*. New York—London—Sidney—Toronto, Wiley—Interscience, 1971.
72. Sulín V. V. Utilisation des réactions photonucleaires d'activation et des réactions photonéutroniques de production de neutrons pour l'analyse par activation systématique et instrumentale a haute sensibilité d'échantillons de minerals et mineraux. — *J. Radioanal. Chem.*, 1973, vol. 18, N 1—2, p. 69—83.
73. Talvitie N.-A., Garcia W. J. Radiochemical determination of lead-210 after solvent extraction as iodide and dithizonate. — *Anal. chem.*, 1965, vol. 37, N 7, p. 851—855.
74. Welsch E. P., Chao T. T. Determination of trace amounts of tin in geological materials by atomic absorption spectrometry. — *Anal. Chim. Acta*, 1976, vol. 82, N 2, p. 337—342.
75. Williston S. H. US Pat. N 3 173016, 1965.
76. Winefordner J. D., Schulman S. G., O'Haver T. C. Luminescence spectrometry in analytical chemistry. New York—London—Sidney—Toronto, Wiley—Interscience, 1972.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	3
ВВЕДЕНИЕ . . . . .	4
1. МЕДЬ. <i>Л. Н. Любимова, К. С. Пахомова, И. З. Самонов</i> . . . . .	5
1.1. Общая минералого-геохимическая и геологическая характеристика меди . . . . .	5
1.2. Аналитическая характеристика меди . . . . .	8
1.3. Методы определения меди . . . . .	15
1.3.1. Ядерно-физические методы . . . . .	15
1.3.2. Рентгеноспектральный метод . . . . .	21
1.3.3. Оптические спектральные методы . . . . .	23
1.3.4. Химические методы . . . . .	27
2. ЦИНК. <i>Л. Н. Любимова, К. С. Пахомова, И. З. Самонов</i> . . . . .	36
2.1. Общая минералого-геохимическая и геологическая характеристика цинка . . . . .	36
2.2. Аналитическая характеристика цинка . . . . .	39
2.3. Методы определения цинка . . . . .	44
2.3.1. Ядерно-физические методы . . . . .	44
2.3.2. Рентгеноспектральный метод . . . . .	46
2.3.3. Оптические спектральные методы . . . . .	46
2.3.4. Химические методы . . . . .	47
3. КАДМИЙ. <i>Л. Н. Любимова, И. З. Самонов</i> . . . . .	54
3.1. Общая минералого-геохимическая и геологическая характеристика кадмия . . . . .	54
3.2. Аналитическая характеристика кадмия . . . . .	55
3.3. Методы определения кадмия . . . . .	60
3.3.1. Ядерно-физический метод . . . . .	60
3.3.2. Оптические спектральные методы . . . . .	62
3.3.3. Химические методы . . . . .	63
4. РТУТЬ. <i>Л. Н. Любимова, К. С. Пахомова, И. З. Самонов</i> . . . . .	65
4.1. Общая минералого-геохимическая и геологическая характеристика ртути . . . . .	65
4.2. Аналитическая характеристика ртути . . . . .	67
4.3. Методы определения ртути . . . . .	74
4.3.1. Ядерно-физические методы . . . . .	74
4.3.2. Оптические спектральные методы . . . . .	78
4.3.3. Химические методы . . . . .	81
5. ГАЛЛИЙ. <i>Д. П. Щербов, М. А. Матвеев</i> . . . . .	89
5.1. Общая минералого-геохимическая и геологическая характеристика галлия . . . . .	89
5.2. Аналитическая характеристика галлия . . . . .	90
5.3. Методы определения галлия . . . . .	99
5.3.1. Оптические спектральные методы . . . . .	99
5.3.2. Химические методы . . . . .	101
6. ИНДИЙ. <i>Д. П. Щербов, Д. Н. Лисицына</i> . . . . .	107
6.1. Общая минералого-геохимическая и геологическая характеристика индия . . . . .	107
6.2. Аналитическая характеристика индия . . . . .	107



6.3. Методы определения индия . . . . .	113
6.3.1. Оптические спектральные методы . . . . .	113
6.3.2. Химические методы . . . . .	115
7. ТАЛЛИЙ. <i>Д. П. Щербов, А. И. Иванкова</i> . . . . .	121
7.1. Общая минералого-геохимическая и геологическая характеристика таллия . . . . .	121
7.2. Аналитическая характеристика таллия . . . . .	122
7.3. Методы определения таллия . . . . .	130
7.3.1. Оптические спектральные методы . . . . .	130
7.3.2. Химические методы . . . . .	132
8. ГЕРМАНИЙ. <i>Д. П. Щербов, Р. Н. Плотникова</i> . . . . .	142
8.1. Общая минералого-геохимическая и геологическая характеристика германия . . . . .	142
8.2. Аналитическая характеристика германия . . . . .	144
8.3. Методы определения германия . . . . .	154
8.3.1. Оптические спектральные методы . . . . .	154
8.3.2. Химические методы . . . . .	155
9. ОЛОВО. <i>Г. В. Остроумов, И. С. Столяров, В. А. Хализова, А. А. Чернова</i> . . . . .	162
9.1. Общая минералого-геохимическая и геологическая характеристика олова . . . . .	162
9.2. Аналитическая характеристика олова . . . . .	165
9.3. Методы определения олова . . . . .	169
9.3.1. Ядерно-физические методы . . . . .	169
9.3.2. Оптические спектральные методы . . . . .	178
9.3.3. Химический метод . . . . .	184
10. СВИНЕЦ. <i>Л. Н. Любимова, К. С. Пахомова, И. З. Самонов</i> . . . . .	187
10.1. Общая минералого-геохимическая и геологическая характеристика свинца . . . . .	187
10.2. Аналитическая характеристика свинца . . . . .	189
10.3. Методы определения свинца . . . . .	195
10.3.1. Ядерно-физический метод . . . . .	195
10.3.2. Рентгеноспектральный метод . . . . .	195
10.3.3. Оптические спектральные методы . . . . .	197
10.3.4. Химические методы . . . . .	200
11. АНАЛИЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД. <i>Л. Н. Любимова, К. С. Пахомова</i> . . . . .	208
11.1. Определение основных металлов . . . . .	210
11.2. Определение компонентов породы . . . . .	210
11.2.1. Эмиссионно-спектральное определение бария . . . . .	210
11.2.2. Гравиметрическое определение бария . . . . .	211
11.3. Определение элементов-примесей . . . . .	213
11.3.1. Атомно-абсорбционное определение висмута . . . . .	213
11.3.2. Атомно-абсорбционное определение висмута с предварительным отделением . . . . .	213
11.3.3. Определение висмута методом полярографии переменного тока . . . . .	214
11.3.4. Атомно-абсорбционное определение золота . . . . .	215
11.3.5. Атомно-абсорбционное определение серебра . . . . .	216
11.3.6. Атомно-абсорбционное определение серебра с предварительным отделением . . . . .	217
11.3.7. Атомно-абсорбционное определение молибдена . . . . .	218
11.3.8. Абсорбциометрическое определение молибдена . . . . .	219
11.3.9. Определение молибдена методом полярографии переменного тока . . . . .	220
11.3.10. Атомно-абсорбционное определение никеля . . . . .	222

11.3.11. Абсорбциометрическое определение никеля	222
11.3.12. Атомно-абсорбционное определение кобальта	223
11.3.13. Абсорбциометрическое определение кобальта	223
11.3.14. Кинетическое определение рения	224
11.3.15. Флуориметрическое определение селена	227
11.3.16. Атомно-абсорбционное определение теллура	228
11.3.17. Абсорбциометрическое определение мышьяка по окраске его коллоидного раствора	229
11.3.18. Абсорбциометрическое определение мышьяка по окраске сурьмяно-мышьяково-молибденовой сини	231
11.3.19. Атомно-абсорбционное определение сурьмы	232
11.3.20. Абсорбциометрическое определение сурьмы	233
<b>12. АНАЛИЗ ОЛОВЯННЫХ РУД. В. А. Хализова</b>	<b>235</b>
12.1. Определение основных металлов	235
12.1.1. Абсорбциометрическое определение вольфрама	235
12.2. Определение компонентов пород	237
12.2.1. Атомно-абсорбционное определение породообразующих элементов	237
12.2.2. Пламенно-фотометрическое определение натрия и калия	240
12.2.3. Титриметрическое и абсорбциометрическое определение породообразующих элементов	241
12.2.4. Гравиметрическое определение серы	247
12.2.5. Ионметрическое определение фтора	249
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>251</b>

ЛИДИЯ НИКОЛАЕВНА ЛЮБИМОВА,  
 КЛАВДИЯ СЕМЕНОВНА ПАХОМОВА,  
 ДМИТРИЙ ПАВЛОВИЧ ЩЕРБОВ и др.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУДНЫХ И РАССЕЯННЫХ МЕТАЛЛОВ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Редактор издательства А. М. Антокольская  
 Переплет художника К. В. Голикова  
 Художественный редактор Е. Л. Юрковская  
 Технический редактор Л. Я. Голова  
 Корректор И. Н. Таранева

ИБ № 2981

Сдано в набор 08.07.81. Подписано в печать 09.03.82. Т-06519.  
 Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага типогр. № 1. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл.-печ. л. 16,0. Усл. кр.-отт. 16,0.  
 Уч.-изд. л. 18,49. Тираж 2300 экз. Заказ 576/7463—14.  
 Цена 1 р. 30 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра»,  
 103633, Москва, К-12,  
 Третьяковский проезд, 1/19

Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ



3872