

П. Джеффри

Химические
методы
анализа
горных
пород



Chemical methods
of rock analysis

by P. G. Jeffery

Pergamon Press

Oxford. New York. Toronto. Sydney. Braunschweig

1970

П. Джеффри

ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ГОРНЫХ
ПОРОД

546+552.08:549.08

Перевод с английского

канд. геол.-мин. наук Н. П. ПОПОВА

Под редакцией

канд. хим. наук Н. Н. БАСАРГИНА

Практическое руководство по анализу горных пород и минералов. В книге наряду с классической схемой анализа силикатных пород, основанной на использовании гравиметрических и титриметрических методов определения элементов, рассмотрены также новые быстрые схемы, включающие современные методы анализа — спектрофотометрические, фотометрии пламени, полярографии, рентгеноспектральные и другие инструментальные методы. Много внимания уделено способам определения микроколичеств элементов.

Книга предназначена прежде всего для геологических служб, проводящих исследования в области геологии и геохимии рудных месторождений, а также для химиков-аналитиков, работающих в данной области.

Редакция литературы по химии

Аналитическая химия природных минеральных объектов в настоящее время переживает период интенсивного развития. Пересматриваются и совершенствуются прежние химические методы анализа в целях повышения их скорости, чувствительности и точности. В практику широко внедряются физико-химические инструментальные методы, такие, как спектрофотометрические с применением органических и в меньшей степени неорганических реагентов, фотометрия пламени, атомно-абсорбционная спектрофотометрия и другие.

Эти методы позволили модифицировать классическую схему силикатного анализа в некоторых ее звеньях или послужили основой для создания новых ускоренных схем анализа. Сейчас редко можно встретить лаборатории, в которых, например, щелочные элементы определяли бы не методом фотометрии пламени, а фтор — не фотометрическим методом по реакции разрушения или образования окрашенного комплекса ионом фтора. При низком содержании элементов все реже применяются гравиметрические методы, уступая место более современным методам.

Однако успехи неорганического анализа последних лет отражены в периодической литературе или в отдельных монографиях только по узкой тематике. Такие фундаментальные издания, как «Практическое руководство по неорганическому анализу» В. Ф. Гиллебрандта, Г. Э. Ленделя, Г. А. Брайта, Д. И. Гофмана (Госхимиздат, 1960) и «Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород» А. И. Пономарева (Изд-во АН СССР, 1961), до настоящего времени не потеряли своей ценности и являются настольными книгами химиков-аналитиков. В этих трудах основное внимание уделено классическим методам анализа. Фотометрия пламени и спектрофотометрические методы нашли в этих руководствах лишь частичное освещение.

За последнее десятилетие произошли заметные изменения по совершенствованию и внедрению в аналитическую практику методов фотометрии пламени и атомно-абсорбционной спектрофотометрии, появились чувствительные и надежные спектрофотометрические методы с применением новых органических реагентов, разработаны схемы ионообменного и хроматографического разделения или выделения элементов, созданы ускоренные схемы силикатного анализа на основе указанных методов.

Предлагаемая читателю книга П. Джеффери «Химические методы анализа горных пород» обобщает успехи, достигнутые в области анализа природных минеральных объектов. Появление ее на свет вообще и в русском переводе в частности кажется нам, несомненно, своевременным и полезным.

Монография написана одним из видных английских химиков-аналитиков Паулем Джефферн, имеющим многолетний опыт работы в области анализа горных пород и минералов. Это определило уровень и ценность изложенного в книге материала. Значительная часть методов разработана, усовершенствована или проверена автором и его сотрудниками. Это позволило дать правильную критическую оценку достоинств и недостатков как известных, так и новых методов и высказать полезные рекомендации.

Книга состоит из 50 глав. В первых шести рассмотрены общие вопросы химического анализа горных пород.

В гл. 1, посвященной составу, рассмотрен химический состав горных пород во взаимосвязи с развитием химических методов анализа. Автор показывает, как совершенствование и появление новых чувствительных точных методов позволило внести соответствующие коррективы в данные о химическом составе пород. В этой связи придается важное значение лабораторным и международным стандартам горных пород, приводятся их характеристики и список.

Подготовке образца к анализу посвящена гл. 2, где обращается внимание на правильность отбора представительных проб анализируемого материала, его измельчения, хранения, маркировки. Обсуждаются причины загрязнения анализируемых проб и пути предотвращения или учета загрязнений. Эти сведения и рекомендации важны и для геолога, отбирающего материал в поле, и для аналитика, выполняющего анализ.

В гл. 3 рассмотрены методы разложения горных силикатных пород, включающие выщелачивание водой, извлечение органическими растворителями (органический углерод), разложение смесями минеральных кислот (HF , H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3 , HCl), сплавление с солями щелочных элементов, их гидроокисями, с перекисью натрия, борным ангидридом и щелочными борами. В частности, описан весьма эффективный способ с метаборатом лития для трудно разлагаемых минералов и последний его вариант, основанный на применении фторида лития и борной кислоты. Этот способ позволяет за 12—15 мин провести разложение таких трудновскрываемых минералов, как кианит, циркон, силлиманит, топаз, корунд, рутил, шпинель и др. В дополнение к специальной монографии Я. Долежала, П. Повондры, З. Шульцека «Методы разложения горных пород и минералов» («Мир», 1968) в рассматриваемой главе химики-аналитики найдут много полезных рекомендаций по разложению силикатных пород и минералов.

Гл. 4 посвящена обсуждению классической схемы силикатного анализа. В ней приведен последовательный ход анализа на основные пороодообразующие элементы: кремний, железо, титан,

фосфор, кальций, магний, марганец. В течение 75 лет эта схема совершенствовалась, уточнялась и дополнялась новыми, более надежными методами, но, несмотря на длительный период своего развития, классическая схема силикатного анализа до сих пор содержит существенные недостатки. Важнейшие из них — длительность, трудоемкость выполнения процедур выделения, пересаживания и гравиметрического определения. Весьма серьезным недостатком этой схемы является косвенное определение алюминия по разности между суммой смешанных окислов титана, железа, фосфора, ванадия, хрома и др. Ошибки определения этих элементов суммируются в результатах на алюминий.

В монографии даны прописи весового метода с оксидом, фотометрических методов с оксидом и пирокатехиновым фиолетовым, а также косвенного титриметрического метода с ЦДТА. Эти методы в какой-то мере компенсируют недостатки классической схемы в части определения алюминия, но также далеки от совершенства, поскольку требуют отделения железа, титана, ванадия, циркония путем экстрагирования их купферонатов, внесения поправок на влияние марганца, никеля и ванадия при титровании или на титан при фотометрическом определении с оксидом.

Таким образом, задача быстрого и точного определения алюминия в силикатных породах и минералах требует дальнейших поисков и решений во всех направлениях и даже в атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

В гл. 5 обсуждены схемы ускоренного силикатного анализа, предложенные Шапиро и Бранноком, Райли, Ленгмюром, Граффом, Ингамелсом. Их разработка диктуется требованиями увеличения объема информации о составе минеральных природных объектов, что имеет прямую связь с экономичностью и быстротой выполнения анализа. Данная монография является, пожалуй, единственной, где критически рассмотрены достоинства и недостатки созданных ускоренных схем, а главное сформулированы основные требования к ним: 1) схема должна обеспечивать определение отдельных компонентов в присутствии остающихся, исключая процедуры отделения; 2) метод определения отдельного компонента должен быть специфичным к нему и давать точные и воспроизводимые результаты; 3) количество навесок для анализа должно быть минимальным; 4) схема должна быть применима к широкому ряду силикатных пород, а редкие силикатные породы должны давать ошибочные или сомнительные результаты по описанным методикам.

В гл. 6, посвященной статистике в анализе, дана классификация ошибок, обсуждена правильность и точность анализа, а также другие статистические характеристики.

Остальные 44 главы посвящены отдельным элементам или группам элементов: щелочным металлам, Al, Sb, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, C, галогенам, Cr, Co, Cu, F, Ga, Ge, H(H₂O), In, Fe, Pb, Mg, Mo и W, Ni, Nb и Ta, N, P, Sc, Y и PЗЭ, Se и Te, Si, Ag, Au, платиновым металлам, Sr, S, Tl, Th, Sn, Ti, U, V, Zп, Zr и Hf.

В каждой из глав материал расположен по общей схеме: распространенность элемента и его геохимическая характеристика; обзор методов определения элемента в силикатных породах; методы отделения; описание наиболее проверенных методов определения, в том числе применяемые реагенты, методики, примечания.

Как правило, описывается несколько методов определения, основанных на различных принципах (гравиметрические, объемные, фотометрические, экстракционно-фотометрические, флуориметрические, электрохимические, метод фотометрии пламени, атомно-абсорбционной спектрофотометрии).

Из методов отделения рассматриваются экстракция, осаждение, ионный обмен, электролиз, хроматография.

К сожалению, главы, посвященные германию, азоту, селену, теллуру, таллию, слишком кратки и схематичны. В главах по висмуту, ртути, платиновым и благородным металлам имеются только указания на методы определения этих элементов и ссылки на литературу. Это объясняется тем, что упомянутые элементы содержатся в силикатных породах в весьма ничтожных концентрациях, иногда даже недоступных для определения радиоактивным анализом. Каждая глава заканчивается списком литературы. Имеется указатель пород и минералов.

Ряд оригинальных методов, прописи которых приводятся с соответствующими ссылками, разработаны советскими химиками.

Следует отметить, что некоторые новые перспективные методы определения отдельных элементов, появившиеся в последние годы и освещенные в периодической литературе, не нашли отражения в монографии. В частности, это касается хроматографического разделения редкоземельных элементов, определения алюминия, селена, серы, титана и некоторых других элементов. Этот пробел мы постарались восполнить нашими примечаниями.

В целом книга является полезным руководством для широкого круга химиков-аналитиков, работающих в области анализа горных пород. Она будет, несомненно, способствовать дальнейшему развитию этого направления неорганического анализа. Химики других смежных областей также найдут в ней ответы на трудные вопросы, возникающие в анализе различных неорганических объектов.

СОСТАВ ГОРНЫХ ПОРОД

ВВЕДЕНИЕ

С давних времен человек размышлял о происхождении и составе Земли и о большом разнообразии пород и минералов, из которых она состоит. Выдающиеся химики XVIII—XIX столетий занимались анализом неопознанных минералов; в результате им удалось идентифицировать, а затем и выделить многие новые элементы. В конце XIX столетия И. Берцелиус, Л. Мейер, Л. Смит и другие разработали основы классической схемы анализа силикатных пород, используемого и в настоящее время. В конце прошлого столетия были предложены методы определения всех основных элементов. В 1920 г., после выхода в свет третьего издания книги Вашингтона «Руководство по химическому анализу пород» [1] и книги Гиллебранда «Анализ силикатных и карбонатных пород» [2], в которых были подведены итоги определения основных элементов, методы анализа горных пород стали распространяться на элементы, присутствующие лишь в малых количествах. Барий, цирконий, сера и хлор — элементы, которые могут быть определены надежными весовыми методами, — были вскоре добавлены к перечню основных компонентов, необходимых для «полного анализа». После того как титан, ванадий и хром были признаны основными компонентами некоторых силикатных пород, для их определения разработали новые методы.

Этот интерес к второстепенным компонентам силикатных пород возрастал непрерывно почти до настоящего времени, распространяясь на элементы все более низких концентраций, по мере предложения все более чувствительных методов.

Как и в других областях аналитической химии, получение хорошего анализа зависит от квалификации аналитика, в выполнении им процессов разделения, а также в сочетании весовых и титриметрических определений. На ранних стадиях для определения марганца использовали даже колориметрический метод, предусматривавший визуальное сравнение окрасок. Достаточно высокая чувствительность фотометрических методов и удобные конструкции приборов, разработанные приблизительно к 1950 г., привели к значительному распространению таких методов. Сначала это были методы для определения второстепенных компонентов и компонентов, содержащихся в следовых количествах, таких, как титан, фосфор и фтор, но позже их стали использовать

для определения основных элементов — кремния, железа и алюминия.

Многие химики были заняты разработкой новых схем быстрого анализа, основанных главным образом на спектрофотометрических методах, но включающих также определение кальция и магния, в результате комплексометрического титрования. Эти схемы детально рассмотрены в гл. 5. Большинству предложенных схем присущи недостатки — одни не совсем надежны, другие могут быть выполнены только квалифицированными аналитиками, и большинство, если не все, слишком негибки для применения без усовершенствования к различным породам.

Вполне понятно, что многие химики не совсем доверяют результатам анализа, полученным по схемам для «полного анализа» силикатных пород спектрофотометрически, однако геологи приветствуют возможность получения большого количества быстрых и дешевых анализов. К сожалению, этот энтузиазм не всегда сопровождается пониманием химии (и ошибок!) протекающих процессов, а также трудностей, связанных с проведением фотометрических измерений. Легкость совпадения результатов между параллельными опытами часто принимают за точность определения. Случается и так, что «быстрый» (иногда ориентировочный) анализ, ценный в серии аналогичных анализов для сравнительного изучения, используется другими исследователями и затем, по ошибке, ставится в один ряд по ценности с анализами, выполненными более строгими методами.

За интенсивным внедрением спектрофотометрических методов в анализ силикатных пород последовало внедрение и других инструментальных методов. Эмиссионная спектрография, известная также как оптическая и ранее широко применявшаяся для качественного анализа минералов, стала ценным добавочным средством во многих лабораториях, занятых анализом пород. В некоторых из них перед химическим анализом практикуют количественную проверку всех силикатных пород спектральным методом. Такой прием служит для идентификации интересующих элементов, которые затем определяют другими методами. Это дает также аналитику представление о порядке величин, с которыми он может встретиться в ходе анализа. Эмиссионная спектрография удовлетворила мечту геолога о большом количестве быстрых, дешевых анализов — по крайней мере для второстепенных и следовых компонентов силикатов. Попытки использовать спектральные данные для получения «полных анализов» широкого распространения не получили [3].

В классической схеме полного анализа силикатных пород наиболее трудоемко определение щелочных металлов, включающее процесс разложения и последующие стадии разделения. По-

этому нетрудно понять, почему применение пламенной фотометрии получило широкое распространение даже до того, как стали понятны затруднения, связанные с использованием этого метода. Весовые методы разделения щелочных металлов скоро стали ненужными. Определение редких щелочных металлов, за которое раньше редко брались и еще реже достигали надежных результатов, стало теперь возможным в массовом анализе. Кальций, стронций и барий, элементы с характерной эмиссией пламени, также стали определять этим методом, хотя и не так легко, как натрий и калий, и с меньшим энтузиазмом.

Схемы быстрого анализа горных пород обычно включают титриметрические методы для определения кальция и магния, хотя большие количества марганца иногда мешают анализу. В последние годы применение атомно-абсорбционной спектроскопии обеспечило возможность определения кальция и магния, а также марганца и железа. Несколькими элементами, для которых такие методы особенно чувствительны, например цинк и медь, присутствующие в большинстве силикатных пород в следовых количествах, стали определять именно этим путем.

Трудностей, связанных с выделением и определением всего кремнезема классическим методом, можно избежать сочетанием весового и фотометрического методов [4]. Основную часть кремнезема получают однократной дегидратацией с соляной кислотой, а затем определяют отгонкой с плавиковой кислотой обычным путем. Добавочную часть, не попавшую в основную фракцию, определяют в фильтрате фотометрическим методом в виде молибденовой сини.

На данной стадии развития анализа горных пород главной проблемой остается определение алюминия. В классической схеме анализа алюминий определяли по разности. Следовательно, ошибки определения некоторых других компонентов отражались на значениях, получаемых для алюминия. Прямой весовой и титриметрический методы для алюминия после отделения мешающих элементов (железо, титан, марганец, хром, ванадий, цирконий и, возможно, фосфор) часто трудоемки, и применяют их только потому, что нет ничего лучшего. Спектрофотометрические методы для алюминия не избирательны, они требуют предварительного разделения, а метод атомно-абсорбционной спектроскопии предусматривает использование высокотемпературного пламени (закись азота).

Это введение было бы неполным без ссылки на «Совместное исследование воспроизводимости и точности химического, спектрохимического и модального анализа силикатных пород», опубликованного в бюллетене № 980 Геологической службы США [5] и в нескольких более поздних статьях. Этот эксперимент включал рассылку двух измельченных пород — гранита G-1 и

диабаз W-1 — в несколько лабораторий, регулярно выполняющих анализ горных пород *. Затем была сделана детальная проверка большого количества определений с последующим опубликованием. Один из наиболее важных выводов, вытекавших из этого исследования, заключался в том, что разница между анализами, проведенными разными аналитиками, была выше ожидаемой и превышала возможную ошибку каждой процедуры, включенной в анализ. Имелось несколько причин, объяснявших плохую сходимость. Воспроизводимость результатов для одних элементов была лучше, чем для других. Можно считать, что это исследование оказало влияние на общую стандартизацию анализа пород.

МЕЖДУНАРОДНЫЕ СТАНДАРТЫ

Трудно сравнивать результаты одной лаборатории с результатами другой, если не иметь в распоряжении серии стандартов, охватывающих интервал определений, выполняемых в лабораториях [6]. Гранит G-1 и диабаз W-1, разосланные Геологической службой США, получили широкое распространение как «стандартные образцы», хотя со времени их рассылки Геологическая служба США воздерживалась приписывать им такое название.

Эти образцы не были первыми геологическими материалами, приготовленными для распространения. Национальное бюро стандартов (США) и Бюро аналитических стандартов (Англия) приготавливали несколько основных материалов, использующихся в керамической промышленности и интересных также для аналитика, занятого анализом пород. До последнего времени ни один из этих образцов не используется повсеместно и ощущается недостаток в международных геохимических стандартах.

Настоятельная необходимость в таких стандартных материалах и длительный интервал между распространением первых образцов G-1 и W-1 и последних стандартов привели к новым так называемым «непродуманным» стандартам. Не все они готовились с достаточной тщательностью и вниманием, предъявляемым к международным стандартам. Не вызывает сомнений, что подготовка, включающая измельчение, растирание и про-

* Аналогичная работа, но в более широком плане, была проведена в СССР при организации и руководстве со стороны Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР на четырех образцах пород. Результаты по химическому составу этих образцов и основные выводы, вытекающие из статистической обработки данных опубликованы в работе: *Хитров В. Г., Кортман Р. В.*, Лабораторные и технологические исследования и методы обогащения минерального сырья, изд-во ВИАМС, М., 1972.— *Прим. ред.*

Геохимические стандарты

Тип образца	№ образца	Ссылки	Замечания
Андезит	AGV-1	12	
Базальт	BR	5	
	BM	6	
	4978	11	Паспортизирован только по содержанию радия
	BCR-1	12	
Боксит	69a	11	
Биотит	—	8	
Кирпич огнеупорный	269	3	+ образец 315
Кирпич силикатный	267	3	+ образец 314
	102	11	
Силикат кальция	M-3	4	
Цемент	1011	11	+ образцы от 1013 до 1016
Хромовая руда	308	3	
Глинистый сланец	TB	6	
Диабаз (долерит)	I-3	4	
	4984	11	Паспортизирован только по содержанию радия
	W-1	12	
Доломит	400	10	+ смеси известняка и магнетита
Дунит	DTS-1	12	
Габбро-диорит	4982	11	Паспортизирован только по содержанию радия
Стекло	89	11	+ образцы 91, 92 и 93
Гранит	G-1	11	(в настоящее время не используется)
	G-B	2	для Карпато-Балканской геологической ассоциации
	I-1	4	
	GR	5	+ образцы GA и GH
	GM	6	
	G-2	12	Замена для G-1
Гранодиорит	GSP-1	12	
Гематит	453	10	+ смеси доломита и магнетита
Амфибол	—	8	
Железная руда	175/1	3	+ образцы 301 и 302
	27e	11	
	28a	11	
Известняк	KH	6	
	401	10	+ смеси доломита
	1a	11	
Магнезит обожженный	104	11	
Магнетит	450	10	+ смеси доломита и гематита
Марганцевая руда	176/1	3	
	25c	11	
Мусковит	—	8	
	P-207	12	Для геохронологических целей (K—Ar- и Rb—Sr-методы)

Продолжение табл. 1

Тип образца	№ образца	Ссылки	Замечания
Нефелиновый сиенит	—	7	
	—	9	(в настоящее время не используется)
	STM-1	12	Изготавливается
Перидотит	PCC-1	12	
Петалит	182	11	
Фосфат	120a	11	
Огнеупоры	76	11	+образцы 77, 78, 103a, 198 и 199
Песок стекольный	165	11	
Кристаллический сланец	M-2	4	
Силлиманит	309	3	
Шлак основной	174/1	3	+образцы 248/1 и 249/1
Сподумен	181	11	
Сульфидная руда	—	9	
Оловянная руда	138	11	
Тоналит	T-1	1	
Цинковая руда	113	11	

1. Commissioner, Geological Survey, P. O. Box 903, Dodoma, Tanzania.
2. Aleksiev E., Boyadjieva R., Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria.
3. Bureau of Analysed Standards, Newham Hall, Middlesbrough, England.
4. Poole A. B., Department of Geology, Queen Mary College, Mile End Road, London E. 1, England.
5. De la Roche H., Govindaraju K., Centre de Recherches Petrographiques et Géochimiques, B. P. 682, Nancy, France.
6. Schmidt K., Zentrales Geologisches Institut, Invalidenstrasse 44, 104 Berlin, DDR.
7. Кухаренко А. А., Институт минералогии, ЛГУ, Ленинград, В-164, СССР.
8. Hugli T., Mineralogisch-petrographisches Institut, Universität Bern, Bern, Switzerland.
9. Webber G. R., Department of Geological Sciences, McGill University, Montreal 2, Canada.
10. G. Frederick Smith Chemical Company, P. O. Box 23344, Columbus, Ohio, 43223, USA.
11. Office of Standard Reference Materials, National Bureau of Standards, Washington D. C., 20234, USA.
12. Flanagan F. J., U. S. Geological Survey, Washington D. C., 20242, USA P-207; Lanphere M. A., Dalrymple G. B., U. S. Geological Survey, Menlo Park, California, 94025, USA.

боотбор большой массы материала в гомогенном состоянии и без загрязнения, имеет большое значение.

Подозрение о возможности загрязнения, хотя и не имеет особого значения для аналитика, занятого внутрилабораторным сравнением пород, может сбить с толку геолога и геохимика. В помощь последующим потребителям материала должны быть

описаны использованные методы измельчения, растирания и пробоотбора и, если была включена какая-нибудь операция, ограничивающая или даже устанавливающая степень и природу загрязнения, она должна быть детально описана. Только при таких условиях возможно рассматривать петрологическое значение любых необычно высоких величин, таких, как 5 мкг/г молибдена в G-1 или 50 мкг/г олова в T-1.

Теперь существует большое разнообразие стандартов пород, минералов и родственных материалов, список которых представлен в табл. 1, взятой из работы Фланагана и Гуима [7]. Многие из этих образцов связаны с промышленно разрабатываемыми материалами. К стандартам последних лет относятся три новых базальта (BR, BM и BCR-1) и семь новых гранитов (G-B, I-1, GA, GR, GH, GM и G-2). Трудно представить, чтобы образцы, приготовленные в различных количествах и различных условиях в лабораториях, часто изолированных друг от друга, могли быть удовлетворительными по однородности материала. В стандарты пород входит очень небольшое число осадочных и породообразующих минералов. Некоторые пробелы в этой коллекции образцов будут скоро заполнены образцами более обширной коллекции материалов, собранной Геологической службой США. Эта коллекция включает: сланец, слюдянистый сланец, нефелиновый сиенит, терригенный морской ил, габбро, тоналит, карбонатит и несколько силикатных минералов.

ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

При анализе силикатных пород петролог сначала знакомится с минералогическим составом и анализирует главным образом основные компоненты породообразующих минералов, присутствующие в больших количествах. Эти компоненты составляет небольшая группа элементов, количество которых рассчитывают в виде окислов; они составляют 99% или более от веса большинства силикатных пород. Все анализы изверженных пород, которые принято считать полными, должны включать данные для тринадцати компонентов: кремния, алюминия, железа (II и III), магния, кальция, марганца, титана, фосфора, натрия, калия, воды (выделяемой выше и ниже 105 °C).

Для многих аналитиков, работающих с горными породами, полный анализ включает определение не только этих тринадцати компонентов, но и других элементов, присутствующих в количествах до нескольких процентов. К ним часто относятся: сера (сульфидная и сульфатная), углерод (карбонатный и некарбонатный), хлор, фтор, хром, ванадий, барий.

Этот перечень может быть значительно расширен включением других элементов, приводимых реже, например циркония, строн-

держат значительные количества кремния, алюминия, железа и других элементов.

Несколько более трудными для анализа породами являются карбонатиты. Эти карбонаты вулканического происхождения значительно отличаются по минералогическому составу, но часто содержат заметные количества отдельных силикатов, особенно пироксенов и слюд таких окисленных минералов, как магнетит, таких фосфатов, как апатит и монацит, а также сульфидов. Многие из встречающихся карбонатитов имеют важное экономическое значение как источники ниобия (пироклор), железной руды (магнетит), фосфатов (apatит), меди (сульфидные минералы или вермикулит). Состав элементов различных месторождений настолько различен, что невозможно составить перечень элементов, которым бы определялся «полный анализ».

С введением более чувствительных методов анализа стало очевидным, что перечень элементов, которые необходимо определять в изверженных силикатных породах при условии разработанных методов, может включать все элементы периодической системы. В настоящее время невозможно определить их все, хотя прогресс в этом направлении можно видеть из рис. 1, на котором приведены элементы, открытые Флейшером [8] в образцах гранита G-1 и диабазы W-1.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Публикуемый химический анализ изверженных пород геологи часто предлагают к использованию, не всегда обсуждая его с аналитиком. Потенциальное значение анализа гораздо выше, чем сумма определений. Оно еще повышается, если к анализу присовокуплены все детали, касающиеся происхождения образца, и замечания по его петрографическому исследованию. Необходимо, чтобы было известно имя аналитика, адрес лаборатории, где выполнен анализ, и дата его выполнения. Эти замечания позволят получить более детальную информацию об использованных методах, если позже появится необходимость в такой информации. Гамильтон [9], ссылаясь на информацию такого типа, приводит следующий пример петрографического описания из работы [10], которое непременно должно сопровождать методику анализа:

L62 Ставролитовый кристаллический сланец

Серебристый волокнистый сланец. Порфиروبласты ставролита с включениями кварца, графита и редких гранатов, в основной массе — кварца, мусковита и биотита, с волокнисто-сланцевыми прослоями. Кристаллы ставролита, расположенные

между пластинками слюды при раскалывании выпадают. Основным непрозрачным минералом является графит, но присутствуют также окислы железа. Подчиненное значение имеют полевой шпат и сфен. Фракция: ставролитовая зона.

Во многих случаях такое детальное описание образца невозможно, но полученная информация должна приводиться в такой форме, чтобы не оставалось сомнений в том, что было проанализировано.

Обычно при детальном анализе силикатной породы сообщают о количестве каждого элемента в виде его окисла с точностью до второго десятичного знака. Это может привести к некоторым трудностям, как, например, при сообщении данных по железу (II), для пород, содержащих много пирита или углефицированного вещества. Были предприняты попытки отойти от этих традиций: одно время результаты представляли с точностью до первого десятичного знака и компоненты выражали в виде элементов вместо окислов. Ни одно из этих предложений не нашло широкой поддержки. Сумма окислов обычно используется как показатель квалификации аналитика, и только по одной этой причине ею вряд ли можно пренебречь. Однако аналитик должен сознавать возможность компенсации ошибок, встречающихся в его анализе, в результате которой случайно получается хорошая сумма. Чалмерс и Пейдж [11] предложили, чтобы в тех случаях, где результаты дают основание для сравнений, каждый полный химический анализ включал бы оценку правильности и точности результатов. Обычно считается, что достаточно не более трех значащих цифр. Требования по точности, аналогичные или большие тех, которые необходимы для установления атомных весов элементов, необходимо отклонить.

Количества компонентов, присутствующих в виде следов, обычно указываются как $10^{-4}\%$ (мкг/г) элемента, а не его окисла. При самых низких концентрациях иногда предпочитают выражать результаты в виде $10^{-7}\%$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Washington H. S.*, Manual of the Chemical Analysis of Rocks, Wiley, New York, 3rd ed., 1918.
2. *Hillebrand W. F.*, The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, U. S. Geol. Surv. Bull. 700, Washington, 1919.
3. *Ahrens L. H.*, Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates, Pergamon, Oxford, 1954.
4. *Jeffery P. G., Wilson A. D.*, Analyst, 85, 478 (1960).
5. *Fairbairn H. W.* a. o., U. S. Geol. Surv. Bull. 980, 1951.
6. *Ingerson E.*, Geochim. Cosmochim. Acta, 14, 188 (1958).
7. *Flanagan F. J., Gwym M. E.*, Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 1211 (1967).

8. *Fleischer M.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 1263 (1965).
9. *Hamilton W. B.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **14**, 253 (1958).
10. *Shaw D. M.*, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **126**, 493 (1956).
11. *Chalmers R. A.*, *Page E. S.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **11**, 247 (1957).

2 ГЛАВА

ПОДГОТОВКА ПРОБ

ОТБОР МАТЕРИАЛА

Проблемы отбора материала касаются главным образом полевого геолога, но геохимик и аналитик, изучающие породы, должны знать, как трудно гарантировать, что материал, поступающий в лабораторию, представляет месторождение, из которого он отобран. Ясно, что выбор материала и отбор соответствующих количеств его должен быть сделан очень тщательно, образцы должны быть снабжены надписями и хорошо упакованы перед отправкой в лабораторию. Всем известно значение сохранения детальных полевых заметок, касающихся залегания породы, и правильной индексации образцов.

В общем там, где нет недостатка в материале, его легче собрать с избытком при первом посещении, чем возвращаться за сбором снова. Материал этот используют для петрографического и, возможно, минералогического исследований, а также для химического и спектрографического анализов. Должны сохраняться также запасные образцы, которые могут потребоваться для дальнейшего изучения, а также для справок.

На этой стадии важно быть уверенным, что проба представительна. Обнаженная порода гранита иногда может быть представлена одним образцом. Ни этот образец, ни серия осколков гранита, взятых на поверхности, по-видимому, не будут типичными для гранита, взятого с глубины, — каждый отобранный образец представляет гранит только на том месте, из которого он отобран. Практика объединения возможно большего количества осколков из обнажения с целью получить общий состав пробы снижает необходимый аналитический эффект. Результаты для объединенных проб отражают способ, которым эти пробы сделаны, и выражают общий состав, который нигде в обнажении не встречается. Повсюду, где только возможно, такие обнажения

пород должны быть опробованы на всем участке обнажения. Образцы должны сохраняться отдельно и, если возможно, отдельно анализироваться.

Результаты на интересующие компоненты имеют большое значение, если они указывают как средние значения, так и степень отклонения от них.

Общеизвестно, что величина необходимой пробы, так называемого представительного образца, будет меняться с изменением величины зерен минерала. Если порода мелкозернистая без вкраплений, такая, как долерит, для анализа ее необходимы меньшие количества, чем в случае крупнозернистой или порфировой породы. По этой причине трудно установить правило, определяющее вес образца породы. В общем лишь для очень крупнокристаллических пород, таких, как пегматиты, величина пробы должна быть более 20 кг. Для долеритов и других мелкозернистых пород минимальная величина пробы — 2,5 кг.

Таблица 2

Рекомендуемый вес образцов породы,
отбираемых для анализа

Максимальная величина зерен, мм	Предлагаемый вес, кг
1	2,5
5	5
10	10
20	20

Данные о приближительной величине пробы собраны в табл. 2, составленной по данным Дюбуа.

Если необходимо, химический анализ можно, конечно, сделать и из значительно меньшей пробы, например из 2 г. Но в таких случаях задача аналитика усложняется, так как ограничен выбор методик и возможность повторных определений. Весьма нежелательно ис-

пользовать весь материал, не оставляя его для возможных справок или для дальнейшей работы.

Необходимо обратить внимание на то, чтобы порода была насколько возможно свежей и не содержала корки устаревшего материала. Аналогично обломки с видимыми жильными минералами и включениями должны быть исключены (или, предпочтительнее, собраны и проанализированы отдельно). Для маркировки образцов не следует применять краску, так как это может привести к загрязнению следами одного или нескольких компонентов. Если же применение краски необходимо — как, например, в тропических районах, где бумажные этикетки или контейнеры могут быть повреждены термитами, — то в лаборатории ее необходимо удалить перед тем, как измельчать образец. Для сбора пород пользуются чистыми ящиками — ящики, бывшие в употреблении, часто бывают источниками загрязнений. Напри-

мер, петрологу не обязательно тратить время на анализ лишь ради того, чтобы идентифицировать белые кристаллики, приставшие к образцу, как сахар из ранее использовавшегося ящика.

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ И РАСТИРАНИЕ

Первая стадия подготовки пробы — взвешивание материала и отбор порции, требуемой для химического и спектрографического анализа. Это удобнее сделать, отделив порции для петрографического анализа и для запасной коллекции. В случае крупнозернистых или порфировитовых пород при достаточном количестве материала проба для химического анализа должна быть не менее 10 кг, а для мелкозернистых и равнозернистых пород — меньше. На этой и на последующих стадиях пробоотбора, измельчения и растирания необходим разумный подход, минимальное введение посторонних веществ и сохранение состава материала. Только в этом случае химический анализ подготовленной пробы представляет химический состав отобранного материала.

Нижеприводимые замечания основаны на методе, применяемом автором для подготовки к анализу изверженных силикатных и карбонатных пород. Для мягких пород, таких, как рыхлые осадочные породы, применяется обычно простейший метод — механическое растирание в агатовой ступке с пестиком. Все другие образцы пропускают сначала через маленькую щековую дробилку. Полученный продукт просеивают, а крупную фракцию материала возвращают в дробилку, устанавливая на ней несколько меньший зазор. Эту операцию проводят до тех пор, пока вся проба не пройдет через сито № 5. Затем пробу сокращают до ~500 г, просеивают через сито № 10, а остающуюся фракцию материала вводят в дробилку, регулируя ее на самое тонкое измельчение. Теперь продукт сокращают на делителе до порции 75—100 г, и полностью растирают до получения пробы для анализа. Механическое растирание небольших порций ведут в агатовой ступке с пестиком. Время от времени растирание останавливают, просеивают материал через сито 100 меш и отбрасывают просеившуюся часть.

После окончания растирания анализируемый материал переносят в большую склянку, размером около 250 мл, и тщательно перемешивают встряхиванием. Материал переносят в маленькую склянку и снабжают соответствующей этикеткой с описанием местности, из которой он взят, серийным номером и замечаниями. Замечания включают дату, сведения о методах пробоотбора, измельчения и растирания, о способах просеивания, о весе подготовленного материала. Теперь проба готова для анализа.

Практика сокращения пробы способом конуса и квартования не рекомендуется при подготовке малых количеств материала,

отобранного для анализа пород. Для этой цели можно применять серию делителей различных размеров, один из которых показан на рис. 2, или вращающихся механических пробоотборников.

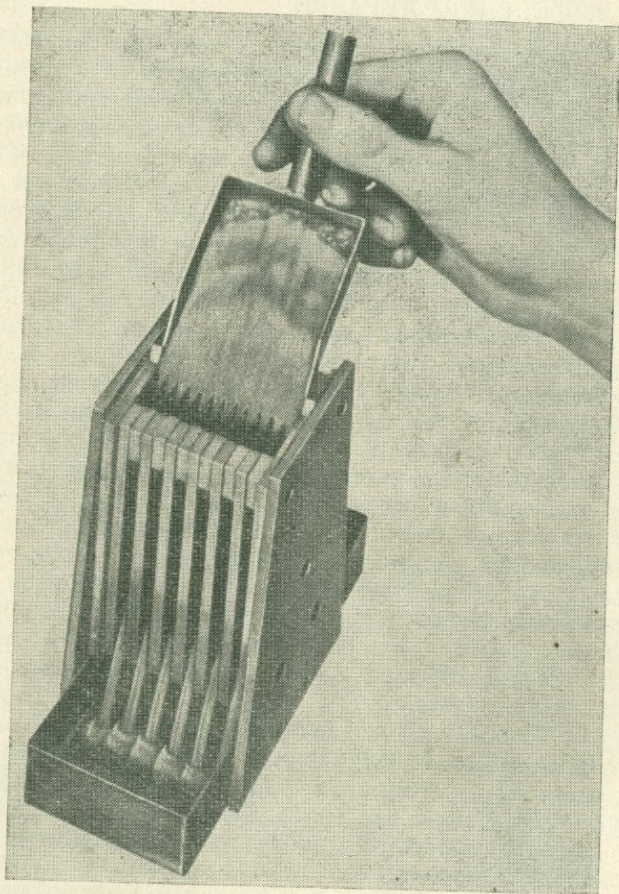


Рис. 2. Лабораторный делитель.

Пробы, полученные растиранием в механической агатовой ступке с пестиком, аналогичны растертым руками; в последних содержится больше тонкого материала. Это можно видеть из табл. 3, в которой приведен ситовой анализ нескольких силикатных пород, подготовленных для полного анализа растиранием до величины 72 меш.

Таблица 3

Ситовой анализ силикатов, подготовленных для анализа

Число отверстий на один линейный дюйм (меш)	% остатка		
	Кварцит	Гранит	Диорит
85	0,06	1,92	0,03
100	20,64	27,27	21,53
120	12,60	10,95	11,02
150	12,00	11,65	10,69
170	6,16	6,99	7,16
200	4,22	6,26	13,15
240	8,68	10,17	17,91
300	3,53	4,23	5,22
350	2,64	2,57	1,23
Поддон	29,47	17,99	11,86

Общее число частиц, присутствующих в грамме этих и других аналогичных образцов, составляет 10^6 , а площадь поверхности, определенная по адсорбции азота, — порядка 0,5—1,5 м²/г.

ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Агатовые ступки и пестики часто являются источником загрязнения, но введение постороннего материала может встречаться на всех стадиях подготовки пробы. О загрязнении маркировочными красками уже упоминалось. Если такие этикетки применялись, они должны быть удалены скалыванием до начала дробления проб. Щековые дробилки должны очищаться особенно тщательно, если нужно исключить загрязнение. Если дробилка снабжена щеками из мягкой стали, с их лицевой стороны могут отколоться небольшие кусочки, а это приводит к заметным ошибкам при определении закисного железа. Количество металлического железа, вводимое таким путем, можно значительно снизить установкой на дробилке щек из твердой марганцевой стали. Однако такой прием снова приводит к введению в пробу малых количеств других элементов, таких, как хром.

Практика удаления введенных кусочков железа магнитом после дробления пробы на железной щековой дробилке не рекомендуется, так как магнетит, присутствующий в породе, извлекается вместе с небольшими количествами других минералов

железа, таких, как пирротин и ильменит. На состав некоторых проб это оказывает существенное влияние, например на карбонаты.

Применением сит из нейлоновой ткани, укрепленной в кольце из полимерного материала акрила, можно устранять металлические загрязнения на стадиях просеивания, но необходимо обратить внимание на потери от распыления и сократить их до минимума.

При проведении большого числа анализов силикатных пород целесообразно предназначить специальную агатовую ступку для растирания таких проб. Если растирались рудные минералы, то следы этих минералов можно найти в последующих пробах при недостаточно тщательной очистке ступки. Это было показано следующим образом: 5 г ферберита растирали в механической агатовой ступке до тех пор, пока весь материал не прошел через сито 150 меш. Затем ступка была вымыта и высушена, после чего в ней растирали 5 г измельченного кварца в течение 5 мин и ступку снова мыли и сушили. Подобным образом растирали еще десять порций кварца с промежуточными чистками и просушиванием ступки. Затем 11 полученных проб кварца были проверены на вольфрам. Результаты проверки приведены в табл. 4. Ясно, что фактически невозможно обеспечить отсутствие посторонних элементов в пробе, если породы и руды растираются в одной и той же ступке.

Таблица 4

Загрязнение кварца вольфрамом при растирании

Материал	W, $\mu \cdot 10^{-4}$ %
Кварц не растертый	0,7
1-я растертая порция кварца	1300
2-я " " "	61
3-я " " "	31
4-я " " "	22,6
5-я " " "	16,1
6-я " " "	7,4
7-я " " "	3,8
8-я " " "	2,9
9-я " " "	3,1
10-я " " "	2,5
11-я " " "	3,1

Внесение постороннего материала не является единственным изменением пробы, происходящим в процессе растирания пород. Теряется вода, улетучиваются некоторые газы, а закисное железо и сера подвергаются частичному окислению. Эти процессы возникают при интенсивном растирании. Поэтому Гиллебранд [1] рекомендовал ограничить растирание силикатных пород до 70 меш. Такой прием может снизить тенденцию к окислению, но трудность разложения породы увеличивается; вот почему эта рекомендация выполняется только для тех пород, которые богаты серой или закисным железом. Для этих пород применение агатовой ступки с пестиком требует особого внимания во избежание излишнего растирания.

ТОНКОЕ РАСТИРАНИЕ СЛЮД

Всякий, кто пытался измельчать образцы минералов слюды или пород, содержащих большие количества слюды, сталкивался с явлением превращения листочков минерала в порошок, не осязаемый на ощупь. В тех случаях, когда применяются механические ступки, сначала измельчаются более твердые, хрупкие минералы, а остающиеся слюдяные минералы обогащают поздние фракции. Необходимо обращать внимание на то, чтобы фракция, содержащая слюду, не имела потерь, не была бы отброшена и чтобы измельченная проба тщательно перемешивалась перед взятием навесок.

Абби и Максвелл [2] указывают, что пробы предварительно прокаленной слюды легче поддаются измельчению. Однако известно, что прокаленный продукт медленно прибавляет в весе, а это делает фактически невозможным точное взвешивание. Эти авторы рекомендуют использовать «мешалку» с лезвиями, вращающимися со скоростью 15 000 об/мин для измельчения слюды следующим образом. Кусок слюды весом до 15 г помещают в бункер мешалки и добавляют такое количество воды, чтобы покрыть лезвия. Включают мешалку на 3—5 мин, останавливая несколько раз для смывания крупных частиц, разбрызганных на стенки и крышку. Полученное жидкое тесто выпаривают досуха в кварцевой чашке на кипящей водяной бане и пробу сушат при 100 °С. Охлаждают до комнатной температуры в сушильном шкафу, остаток высыпают на чистую бумагу, разрушают шпателем кусочки и тщательно перемешивают прокатыванием.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Метод раскалывания силикатных пород, который исключает загрязнения от измельчения и растирания механизмами, описан Холи и МакДональдом [3]. Он состоит в нагревании силикатной

породы, предварительно разбитой на куски размером в 2—3 см, до температуры около 600 °С в электрическом муфеле и погружении ее в холодную воду. Этим путем легко измельчаются гранитные породы, в то время как другие породы, такие, как слениты, становятся хрупкими и легче растираются в обычных агатовых ступках. Для некоторых силикатов необходимо несколько таких обработок.

Приготовленную таким путем породу нельзя использовать для определения воды, двуокиси углерода, серы и закисного железа. Нежелательно также применять ее для определения основных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hillebrand W. F.*, The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, U. S. Geol. Surv. Bull. 700, Washington, 1919.
2. *Abbey S., Maxwell J. A.*, Chem. in Canada, **12**, 37 (1960).
3. *Hawley J. E., MacDonald G.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **10**, 197 (1956).

3

ГЛАВА

РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОБ

Породы характеризуются в определенной степени порядком кристаллических форм составляющих их минералов. Процесс разложения — первая стадия всех анализов — состоит в частичном или полном разрушении исходных минералов и последующем растворении компонента, представляющего интерес. Процессы разложения весьма различны — от простой экстракции водой, органическими растворителями или минеральными кислотами до более энергичных методов спекания или сплавления. В результате применения некоторых из этих методов все типы пород полностью разлагаются, что не всегда желательно. Большинство методов разложения служит для выделения основной части минералов, но оставляет второстепенную фракцию в виде остатка, который можно удалить из раствора фильтрованием. Необходимость отдельного разложения этого остатка будет зависеть от его количества и особенно от того, ожидается ли в нем присутствие элементов, представляющих интерес.

Так, например, в ходе анализа основной породы измельченный материал выпаривали с плавиковой и серной кислотами, а затем все растворимые сульфаты удаляли; оставался маленький

остаток, составляющий 0,88% от навески. Этот остаток состоял полностью из хромита. При определении щелочных металлов им можно пренебречь; он крайне важен только при определении общего железа. Несмотря на то что этот остаток содержит большую часть хрома, присутствующего в навеске, он не представляет интереса, так как содержание хрома определяют из отдельной навески.

В другом примере карбонатную породу разлагали путем обработки горячей соляной кислотой. Остаток содержал биотит, магнетит, перовскит, пиррохлор и барит. Определение кальция, магния и стронция в кислом экстракте дает содержание в породе карбонатов щелочноземельных элементов, в то время как барий, титан, тантал и ниобий будут почти полностью находиться в остатке.

МЕТОДЫ ЭКСТРАКЦИИ

Экстракция водой

Экстракция водой весьма мало применима к силикатным породам и минералам; она используется только там, где материал содержит эвапориты, такие, как хлорид натрия или сульфат магния. Некоторые из минералов, такие, как мелантерит $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворимы в воде, однако экстракты имеют тенденцию мутнеть — это выпадает гидроокись железа, если не добавить нескольких капель серной кислоты.

Экстракция органическими растворителями*

Несмотря на то что известен широкий ассортимент органических растворителей, лишь некоторые минералы могут быть экстрагированы ими. В анализе силикатных пород экстракция органическими растворителями применяется для выделения соединений углерода, азота и серы из осадочных пород. Элементарная сера не является обычным компонентом пород, но в случае ее присутствия она может быть удалена экстракцией сероуглеродом или, что более безопасно, пиридином.

РАЗЛОЖЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Разложение соляной кислотой

За исключением минералов группы скаполита, все карбонатные минералы разлагаются разбавленной соляной кислотой на

* О применении экстракции в аналитической химии см. монографию: Золотов Ю. А., Экстракция внутрикомплексных соединений, изд-во «Наука», М., 1968. — Прим. ред.

холоду или при повышенной температуре. Поэтому этот метод разложения практически используют в случае анализа карбонатных и карбонатитных пород для отделения карбонатной фракции от фракции силикатов и окислов. Однако некоторые силикатные минералы, особенно известковые силикаты, такие, как волластонит, встречающиеся в метаморфических известняках, тоже могут полностью или частично разложиться при продолжительном нагревании с соляной кислотой. Разлагаются соляной кислотой и некоторые сульфидные минералы.

Разложение азотной кислотой

Концентрированная азотная кислота служит для разложения не только карбонатных, но и сульфидных минералов. По-видимому, наиболее важным применением азотной кислоты в анализе пород является использование ее в опыте, позволяющем проводить определение сульфидной серы. В этом методе азотную кислоту обычно смешивают с соляной кислотой, чтобы помочь разложению присутствующих карбонатных минералов. Такие металлы, как свинец и цинк, встречающиеся в сульфидных минералах с силикатной основой, могут быть затем определены полярографически или атомно-абсорбционной спектроскопией.

Разложение плавиковой кислотой

Плавиковая кислота давно применяется для разложения силикатных пород обычно в сочетании с азотной, хлорной или серной кислотами. Такое сочетание дает возможность удалить весь фтор и кремнезем выпариванием, оставляя остаток, который может быть растворен в воде или разбавленной кислоте и использован для определения щелочных и щелочноземельных металлов, а также железа, алюминия, титана, марганца и фосфора. У некоторых пород может остаться небольшой остаток, содержащий минералы, нерастворимые в кислотах, такие, как циркон, топаз, корунд, силлиманит, турмалин и рутил, вместе с сульфатом бария, особенно если проба содержит много бария и для разложения применялась серная кислота.

Применение плавиковой кислоты без добавления другой минеральной кислоты недавно рекомендовано Ленгмюром и Свенем [1], а также Мейем и Роу [2]. Для получения надежного полного разложения необходимы высокие температура и давление; Ленгмюр и Свен, например, вели разложение при температуре до 250 °С в алюминиевой бомбе, покрытой внутри политетрафторэтиленом (тефлоном). Мей и Роу использовали температуру до 525 °С и давление приблизительно до 2000 атмосфер. Они

вели разложение в бомбе, покрытой изнутри платиной. Преимущество разложения плавиковой кислотой при высокой температуре и высоком давлении заключается в том, что этот метод разложения трудновскрываемых минералов значительно более эффективен, чем выпаривание со смесью серной и плавиковой кислот и, кроме того, кремний не улетучивается из закрытой системы и может быть определен на конечной стадии фотометрически. Антвейлер [3] применил плавиковую кислоту для разложения больших обломков силикатных пород (до 50 г), проводя выщелачивание в полиэтиленовом сосуде или в сосуде из другого соответствующего материала с плотно закрывающейся крышкой при температуре 85 °С в течение 24 часов.

Большинство авторов, однако, предпочитают использовать плавиковую кислоту в присутствии какой-нибудь другой минеральной кислоты. Такой прием служит для замедления начальной реакции между плавиковой кислотой и тонкоизмельченным силикатным материалом; рекомендуется также всю измельченную породу перед добавлением плавиковой кислоты смачивать водой. Несоблюдение этой рекомендации ведет к перегреву и к последующей потере материала в результате разбрызгивания. Для разложения следов карбонатных минералов часто добавляют азотную кислоту, что позволяет окислить сульфиды и органическое вещество и перевести железо и другие элементы в их высшие валентные состояния.

Для разложения силикатов часто рекомендуют выпаривание со смесями хлорной и плавиковой кислот. Такое выпаривание значительно легче выполнимо, чем аналогичное выпаривание с серной кислотой,—тенденция раствора к разбрызгиванию меньше, так как перхлоратные соли кристаллизуются чище, чем соответствующие сульфаты. Остаток перхлоратов в отличие от остатка сульфатов легче растворим в воде—сульфаты алюминия и железа (III), в особенности будучи дегидратированными, растворяются с большим трудом. Кроме того, перхлорат-ион в отличие от сульфат-иона не оказывает подавляющего эффекта на эмиссию пламени щелочных металлов, и по одной этой причине в случае необходимости проведения этого определения следует отдать предпочтение хлорной кислоте.

Выпаривание с добавкой минеральной кислоты к плавиковой кислоте служит также для удаления фторид-ионов, которые мешают при определении алюминия, титана и некоторых других элементов. Порядок эффективности удаления остаточных количеств фтора возрастает в ряду азотная—хлорная—серная кислоты. В работе [4] показано, что двукратное выпаривание с хлорной кислотой при температуре 180 °С снижает количество фтора до значения, которого можно достичь за одно дымление с серной кислотой при температуре 250 °С и что из остатка после такой

обработки могут быть выделены лишь микрограммовые количества фтора.

Работа в лаборатории автора в основном подтвердила эти наблюдения, за исключением того, когда в каждом случае выделялись большие количества фтора. Единственным наиболее эффективным путем удаления следов фтора является добавка к остатку, полученному после выпаривания, избытка серной кислоты или пиросульфата калия, а также замена выпаривания сплавлением. Последняя стадия имеет дополнительное преимущество, заключающееся в том, что пиросульфатный плав легко растворим в горячей разбавленной соляной кислоте в противоположность сульфатному остатку, который растворяется с трудом.

Некоторые авторы рекомендуют выдерживать анализируемую силикатную породу с плавиковой кислотой в течение ночи при комнатной температуре или при температуре кипящей водяной бани. Добавление хлорной или другой минеральной кислоты и последующее выпаривание проводят на следующий день. Этот метод особенно эффективен для разложения тех пород, которые богаты магнием.

МЕТОДЫ СПЛАВЛЕНИЯ

Сплавление со щелочным фторидом

Для разложения берилла и других силикатных минералов рекомендуется сплавление с фторидом аммония [5]. Но разлагаются не все силикаты, и попытки разложить силлиманит, кианит и циркон оказались безуспешными [6]. В большинстве случаев там, где применяется щелочной фторид, фторидный плав превращают в пиросульфатный нагреванием с серной кислотой. Такой прием служит для разложения сложных фторидов; в результате все фториды металлов переходят в сульфаты и более или менее полно удаляется из плава фтор.

Сплавление с пиросульфатом калия

Для некоторых целей предлагается использовать бисульфат калия; однако на начальных стадиях плавления он превращается в пиросульфат и его применение весьма ограничено из-за значительного разбрызгивания, которое происходит на стадии превращения. Кроме того, пока из плава удаляется вода, очень слабо разлагаются окисленные минералы. Силикатные минералы не разлагаются непосредственным сплавлением с пиросульфатом калия, который должен быть сохранен для разложения осадка, остающегося после выпаривания с плавиковой кислотой. Эта операция должна выполняться немедленно после выпаривания,

как описано выше, или после удаления основной части компонентов в виде хлоратов или сульфатов металлов посредством растворения в разбавленной кислоте. Полученный остаток обычно довольно мал, однако он часто содержит ряд минералов: некоторые силикаты (циркон, турмалин, андалузит и т. п.) и окислы (рутил, ильменит, касситерит, хромит и т. п.). Для большинства силикатных пород этот остаток лучше разлагать сплавлением с безводной содой, но при преобладании некоторых минералов (например, ильменита или рутила) можно применить пиросульфат калия. Хромит, касситерит и циркон, некоторые из простейших аксессуарных минералов при пиросульфатном сплавлении разлагаются незначительно.

Платиновые тигли и чашки, в которых рекомендуется проводить сплавление с пиросульфатом, не особенно хороши для такой цели. Трехокись серы легко теряется из плава, превращая его в сульфат калия, который не очень эффективен в разложении окисленных минералов. Кроме того, платина в процессе плавления заметно подвергается разрушению, переходя в анализируемый раствор. Это может оказать влияние на последующие определения, например на определение ванадия (см. гл. 48). Для такого определения породу целесообразно разлагать выпариванием с плавиковой кислотой в сосуде из тефлона; остаток переносят в кварцевый тигель для сплавления с пиросульфатом.

Сплавление с содой

Все силикатные породы разлагаются более или менее полно сплавлением с безводной содой, которое обычно проводят в платиновом тигле. Применяют также тигли из сплава платины с иридием, которые обладают значительно большей механической прочностью и большей устойчивостью к деформации. Можно использовать тигли из сплава золота и палладия, — они не только тверже, чем тигли из чистой платины, но также значительно дешевле. Количества платины или другого благородного металла, введенные в плав, очень малы и ими обычно пренебрегают.

После нескольких сплавлений пород с содой платиновые тигли обычно загрязняются железом. Это говорит о том, что происходит некоторое восстановление железа до металлического состояния, затем образуется сплав с платиной. Некоторую часть такого железа часто можно удалить кипячением с 6 н. соляной кислотой, большую часть — плавлением в тигле пиросульфата калия, однако последние следы железа удалить очень трудно или вообще невозможно. При анализе кислых или промежуточных пород этим небольшим количеством сплава можно пренебречь, но при анализе основных пород необходимо добавить немного нитрата или хлората калия, чтобы создать для сплавления

окислительные условия. Эти добавки слегка повышают реакционную способность стенок тигля. Восстановительные плавки получаются в случае проб, содержащих много сульфидного или углефицированного материала; эти элементы должны быть удалены предварительным прокаливанием перед добавлением соды, хотя присутствие небольших количеств сульфидных минералов или органического вещества допустимо, так как они окисляются при добавке нитрата или хлората калия.

Для полного сплавления навески в 1 г силикатной породы необходимо пять граммов соды. Бóльших количеств не требуется даже для основных пород, в то время как для получения жидкого плава некоторых кислых пород достаточно 3 г соды. Сплавление происходит в течение 1 часа при температуре около 1000 °С; в результате силикатная основа и бóльшая часть аксессуарных минералов разлагаются полностью, хотя для разложения небольших количеств циркона, рутила, иногда присутствующих в пробе, рекомендуется дополнительное нагревание до 1200 °С в течение около 10 минут. Детали этого метода приведены в гл. 4.

Несмотря на то что обычно рекомендуется сплавление с содой, некоторые авторы отмечают, что часто достаточно спекания. Финн и Клетокка [7], например, спекали 0,5 г силикатной породы с 0,6 г безводной соды. Преимущество этого метода разложения состоит в том, что требуются меньшие объемы кислот и других реагентов, добавляемых на последующих стадиях анализа, значительно снижается количество солей натрия, вымываемых из последних осадков, уменьшается загрязнение от введенной платины и примесей, находящихся в соде (вероятно, не настолько значительное, как может быть!), и особенно сокращается время, необходимое для полного анализа.

Гофман [8] спекал 0,5 г соды с 0,5 г породы в платиновой чашке емкостью 75 мл при температуре 1200 °С. Добавление к пексу плавиковой кислоты приводит к образованию нерастворимого кремнезема, который можно дегидратировать в той же чашке емкостью 75 мл, вместо прозрачного раствора, обычно получаемого обработкой плава, который требует выпаривания и дегидратации в чашке бóльшего размера.

Отношение веса пробы к весу безводной соды 1 : 1 не рекомендуется для разложения кванита, силлиманита, андалузита или силикатных пород, содержащих большие количества алюмосиликатов. Эти минералы имеют тенденцию сплавляться и давать стеклообразные плавы с хорошо выраженной структурой, с трудом разрушаемой при добавлении соляной кислоты. Этого можно избежать, если применять бóльшие количества соды, поэтому на однограммовую навеску таких силикатов берут 4 г флюса.

Сплавление с едкими щелочами

Едкий натр и едкое кали — особенно эффективные флюсы для разложения силикатных минералов. Разложение происходит быстро при температурах значительно более низких, чем температуры, требуемые для сплавления с содой. Однако легкость, с которой силикатные минералы растворяются в расплавленной щелочи, обманчива и фракция аксессуарных минералов останется неразложившейся, если сплавление недостаточно продолжительно. Несмотря на то что сплавления в течение 5 мин более чем достаточно для полевых шпатов и других силикатных минералов, для силикатных пород рекомендуется сплавление в течение одного часа.

Так как расплавленные щелочи обладают коррозионными свойствами, то сплавление ведут при возможно низкой темпе-

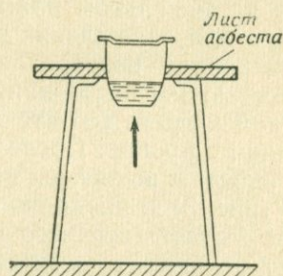


Рис. 3. Прибор для сплавления образца с едкой щелочью.

ратуре, когда дно тигля нагревается лишь до слабокрасного каления. Раньше для такого разложения рекомендовали пользоваться спиртовыми лампами и помещали тигель в отверстие листа асбеста (рис. 3). Этот прием позволяет сохранить верхнюю часть тигля холодной, предотвращая «продвижение щелочи» в верхнюю часть тигля.

Платиновые тигли не используются, так как они значительно разрушаются от расплавленных едких щелочей. Были предложены серебряные и золотые тигли, так как они разрушаются расплавленной щелочью значительно меньше. Однако некоторое разрушение металла наблюдается, поэтому серебро или золото, попавшее в анализ в результате такой операции, должно быть удалено из раствора на последующей стадии анализа. Необходимо также помнить, что серебро и золото имеют несколько меньшие температуры плавления (соответственно 960 и 1063 °С), чем платина, и тигли легко повредить перегревом.

Для многих целей эти сплавления можно проводить в железных или никелевых тиглях. Хотя металл тигля значительно разрушается, большинство тиглей выдерживают по крайней мере до двенадцати плавок, прежде чем придут в негодность.

Их нельзя применять в таких определениях, где введение железа или никеля оказывает влияние на последующий анализ, но можно длительно использовать для определения таких элементов, как хром и ванадий, образующих анионы в их высших валентных состояниях. Эти тигли используют также для определения кремнезема фотометрическим методом, где необходимо быстрое эффективное разложение силикатной фракции. Как едкий натр, так и едкое кали могут содержать следы адсорбированной влаги и сначала должны быть расплавлены без анализируемого материала.

Ход анализа. Очищают никелевый или железный тигель горячей разбавленной соляной кислотой, промывают его водой и сушат на горячей плите. Пользуясь техническими весами, взвешивают в тигле количество едкого натра или едкого кали, необходимое для сплавления, закрывают крышкой и нагревают осторожно на маленьком пламени в течение нескольких минут. Оставляют для охлаждения в эксикаторе. Берут навеску анализируемой породы непосредственно на плав и переносят тигель на полностью нагретую плиту. Температура большинства плит при полном нагреве достаточна, чтобы расплавить плав во время его реакции с пробой. После того как измельченная порода полностью смочена щелочью, переносят тигель в отверстие листа асбеста (рис. 3) и продолжают сплавление на малом пламени в течение соответствующего времени.

Метод исключает возможность «распыления», или потери анализируемого материала в виде тонкодисперсного дыма. Такое явление наблюдается, когда породу сплавляют непосредственно с таблетками едкой щелочи, взятой прямо из реактивной банки.

Ход анализа. Теплый, но не горячий тигель положить на бок в стакан из боросиликатного стекла емкостью 250 мл (или стакан из легированной стали, если определяется кремнезем) и покрыть плав водой. При достаточной температуре плава происходит его быстрое и равномерное разложение. Если реакция не начинается, стакан переносят на кипящую водяную баню и нагревают до полного разложения, т. е. до тех пор, пока тигель не освободится от приставшего к нему плава.

Для определения кремнезема предпочитают пользоваться никелевыми тиглями, но при определении железа ими пользоваться нельзя, так как в результате сплавления силикатов с едким натром наблюдаются некоторые потери железа [9].

Спекание или сплавление с перекисью натрия

Перекись натрия находит особенное применение в минеральном анализе, так как это единственный флюс, который можно легко и надежно использовать для полного разложения касси-

терита и хромита. В прежние годы исследователи избегали применения перекиси натрия для обычных анализов, частично вследствие неопределенного качества используемого реагента и частично из-за коррозионного действия его на материалы тиглей — платину, золото, серебро, никель и железо. Однако для некоторых целей преимуществами применения перекиси натрия нельзя пренебрегать, например, для анализа силикатов, содержащих заметные количества хромита, — в этом случае применяют железные или никелевые тигли, которые приходят в негодность после нескольких определений. В последние годы найдены способы устранения этих трудностей и перекись натрия используется гораздо шире. Некоторые партии реагента содержат кальций; они не пригодны при проведении полных анализов.

Одним из методов предохранения платины от интенсивного разрушения является покрытие тигля тонким слоем расплавленной безводной соды перед добавлением и смешением перекиси натрия с навеской анализируемого материала. Этот прием эффективен только в том случае, если последующее сплавление не слишком длительно. Никелевые тигли защищают от излишней коррозии, покрывая основание тигля слоем расплавленного едкого натра.

Было показано, что циркониевые тигли исключительно устойчивы к действию расплавленной перекиси натрия [10], хотя старые тигли могут выделять в плав заметные количества циркония, особенно если сплавление проводить при температурах выше 700 °С. В такой температуре нет необходимости. Рафтер и Сили [11] показали, что большинство минералов, встречающихся в силикатных породах, быстро разлагаются в результате спекания с перекисью натрия при температуре 480 ± 20 °С. Эту операцию можно проводить при температурах до 540 °С в платиновых тиглях без введения платины в анализируемый пек породы или раствор. Рафтер [12] рекомендовал измельчать разлагаемые таким путем пробы до размера 240 меш, но для большинства силикатных пород в таком тонком измельчении нет надобности, потому что они легко разлагаются будучи измельченными до 100 меш в результате спекания при рекомендуемой температуре.

Сплавы или пеки с перекисью натрия легко разрушаются при реакции с водой, образуя сильно щелочной раствор, содержащий кремнезем и алюминий, и осадок — гидроокиси железа, титана и других металлов. Если затем необходимо определить кремнезем, как в случае сплавления с едкой щелочью, применения стеклянных стаканов следует избегать, нужно использовать стаканы из легированной стали или из полипропилена. Перекись натрия бурно реагирует с водой, поэтому воду не следует добавлять непосредственно к плаву в тигель, так как это может привести к локальному перегреву и разбрызгиванию едкой щелочи.

Ход анализа. В чистый платиновый тигель берут точную навеску, около 0,5 г, анализируемого материала, добавляют 1 г перекиси натрия и перемешивают платиновой палочкой. Сметают частицы, приставшие к палочке, обратно в тигель и покрывают содержимое тигля тонким слоем перекиси натрия. Закрывают тигель платиновой крышкой и переносят в электрический муфель, температура которого 500 °С.

Через 10 мин тигель удаляют из муфеля, оставляют до охлаждения, после чего кладут на бок на дно полипропиленового стакана емкостью 250 мл или в стакан из легированной стали. Сюда же помещают крышку и затем осторожно, но не слишком медленно добавляют такое количество воды, чтобы покрыть пек. По окончании реакции промывают и удаляют тигель и крышку, покрывают стакан крышкой из полипропилена и осторожно кипятят около 10 мин до разложения перекисей.

Сплавление с борным ангидридом и щелочными боратами

Борный ангидрид и борная кислота никогда широко не применялись, хотя они представляют собой хорошие флюсы для разложения силикатных пород. Это можно объяснить тем, что, во-первых, образующиеся сплавы исключительно вязки и поэтому их трудно использовать и, во-вторых, возникает необходимость удалять бор на последующей стадии анализа.

Применение буры (тетрабората натрия), а также сочетаний борного ангидрида, борной кислоты или буры с содой позволяет достичь некоторых успехов в анализе материалов, богатых глиноземом, и рекомендовано [13] для разложения таких трудновскрываемых минералов, как корунд и хром- и цирконий-содержащие минералы. Такое сочетание флюсов успешно применяют при анализе кианита, силлиманита и других алюмосиликатов.

Ход анализа. В платиновый тигель берут навеску, около 1 г, тонкоизмельченного алюмосиликата и перемешивают с 3 г безводной соды и 0,5 г расплавленной буры. Закрывают тигель платиновой крышкой и нагревают его над горелкой Бунзена или в муфеле при температуре около 650 °С в течение 30 мин, чтобы выделилась углекислота и навеска спеклась с флюсом. Повышают постепенно температуру до начала сплавления и, наконец, нагревают приблизительно до 1000 °С в течение 10 мин для окончания разложения. Затем плав оставляют до тех пор, пока он не охладится у стенок тигля.

Борато-карбонатные плавы легко разрушаются разбавленной соляной кислотой, образуя растворы, которые можно вынашивать

для определения кремнезема. Для удаления бора в виде летучего метилбората к раствору добавляют перед началом выпаривания метиловый спирт. Неполное удаление бора на этой стадии приводит к завышенным результатам на кремний, так как некоторое количество бора будет захвачено кремнеземом при дегидратации и, следовательно, будет потеряно при выпаривании навески кремнезема с плавиковой и серной кислотами. В таком выпаривании с метиловым спиртом нет необходимости, если кремнезем определять фотометрически, так как бор не оказывает помех ни в кремнемолибдатном методе, ни в методе с молибденовой синью.

Бискупски [6] предложил применять для разложения силикатных пород и минералов флюс, состоящий из борной кислоты и фторида лития. При сплавлении образуется тетраборат лития, в то время как кремнезем удаляется в виде летучего тетрафторида. Как бор, так и избыток фторида удаляют нагреванием плава с концентрированной серной кислотой. Преимущества этого метода заключаются в том, что для сплавления требуется всего лишь 12—13 мин и что циркон, силлиманит, топаз, шпинель, корунд, рутил, кианит и другие тугоплавкие минералы разлагаются без труда.

Ход анализа. Смешивают 2 г борной кислоты с 3 г фторида лития в платиновом тигле с точной навеской 0,5 г анализируемого материала, помещенной в маленькое углубление, сделанное в смеси флюса. Покрывают навеску флюсом, осторожно постукивая стенки тигля. Закрывают платиновой крышкой и осторожно нагревают 2—3 мин над небольшим пламенем. Постепенно повышают температуру и в конце прокалывают над полным пламенем горелки Мекера в течение 10 мин. Оставляют до охлаждения. Добавляют в тигель 10 мл концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают до прекращения выделения пузырьков газа. Усиливают нагревание и греют еще 2—3 мин до появления обильных паров серной кислоты. Оставляют до охлаждения, переносят тигель и крышку в стакан емкостью 250 мл, содержащий 150 мл воды, и кипятят с 5 мл концентрированной соляной или азотной кислоты в течение 10—15 мин до полного растворения пробы.

Метаборат лития (LiBO_2) предложен Ингамеллсом [14, 15] как удобный флюс для разложения силикатных пород, подготовляемых для спектрофотометрического определения кремния, фосфора, железа, титана, марганца, никеля и хрома. Натрий и калий можно определять пламенной фотометрией [16], а другие элементы эмиссионной спектрографией раствора, позволяющей в сущности выполнить полный анализ (без FeO , CO_2 , H_2O и некоторых второстепенных компонентов) из одной навески (см. гл. 5).

ДРУГИЕ МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ

Пробирный метод для золота и серебра

Пробирный анализ — это термин, применяемый для процесса определения золота и серебра в породах, рудах, концентратах и слитках пирометаллургически. Он включает несколько операций: *тигельную плавку, шлакование, купеляцию*. Тигельная плавка является начальной стадией, в которой анализируемый материал смешивают с содой или смесью соды и буры, а также с окисью свинца, обычно с глетом Pb_3O_4 , и такими восстановителями, как древесный уголь, мука или винный камень. Для проб, содержащих пирит, или руд, содержащих мышьяк или теллур, приготавливают специальную шихту. В процессе сплавления глет восстанавливается до металлического свинца, образующего на дне тигля слиток (веркблей), в объеме которого концентрируются золото и серебро.

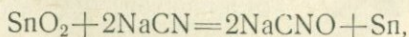
В процессе шлакования этот свинцовый слиток уменьшается в объеме, происходит окислительная плавка, позволяющая удалить присутствующие примеси. В процессе купеляции свинцовый слиток, уменьшенный теперь в весе до 15—20 г, помещают на нагретую купель, изготовленную из костной золы или окиси магния, которая поглощает образованный расплавленный глет при дальнейшем окислительном плавлении, пока не останется маленький шарик, или «королек», золото-серебряного сплава. Его можно взвесить, а золото и серебро разделить и определить.

В настоящее время эти методы проверены и расширены определением платиновых металлов, но в сущности они остались такими, какими они были много лет назад — комплексом простых манипуляций в сочетании с тонким искусством, основанным на большой практике. Хотя эти методы еще широко применяют в рудном анализе, они частично заменены атомно-абсорбционной спектрофотометрией и нейтронно-активационным анализом.

Разнообразные флюсы

При определении отдельных элементов применяют много специальных флюсов для сплавления и спекания. Употребление смеси карбоната кальция и хлорида аммония для определения щелочных металлов (метод Л. Смита) детально описано в гл. 7 и употребление иодида аммония для выделения олова, присутствующего в касситерите, дано в гл. 45.

К флюсам особого назначения относятся щелочные цианиды для разложения касситерита:



и смесь элементной серы с карбонатом калия для превращения мышьяка, сурьмы и олова в их тиосоли. Ни тот ни другой из этих методов не применим непосредственно к силикатному анализу пород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Langmyhr F. J., Sveen S.*, Anal. Chim. Acta, **32**, 1 (1965).
2. *May I., Rowe J. J.*, Anal. Chim. Acta, **33**, 648 (1965).
3. *Antweiler J. C.*, U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 424-B, 322 (1961).
4. *Langmyhr F. J.*, Anal. Chim. Acta, **39**, 516 (1967).
5. *Chead A. C., Smith G. E.*, J. Am. Chem. Soc., **53**, 483 (1931).
6. *Bilchupsky V. S.*, Anal. Chim. Acta, **33**, 333 (1965).
7. *Finn A. N., Klekotka J. F.*, Bur. Std. J. Res., **4**, 813 (1930).
8. *Hoffman J. I.*, J. Res. Nat. Bur. Std., **25**, 379 (1940).
9. *Bennett H., Eardey R. P., Thwaites I.*, Analyst, **86**, 135 (1961).
10. *Belcher C. B.*, Talanta, **10**, 75 (1963).
11. *Rafter T. A., Seelye F. T.*, Nature, **165**, 317 (1950).
12. *Rafter T. A.*, Analyst, **75**, 485 (1950).
13. *Bennett H., Hawley W. G.*, Methods of Silicate Analysis, Academic Press, 2nd ed. p. 41, 1965.
14. *Ingamells C. O.*, Talanta, **11**, 665 (1964).
15. *Ingamells C. O.*, Analyt. Chem., **38**, 1228 (1966).
16. *Suhr N. H., Ingamells C. O.*, Analyt. Chem., **38**, 730 (1966).

4 ГЛАВА

КЛАССИЧЕСКАЯ СХЕМА АНАЛИЗА СИЛИКАТНЫХ ПОРОД

ВВЕДЕНИЕ

Классическая схема анализа силикатных пород подразумевает определение общего количества каждого из тринадцати наиболее часто встречающихся компонентов. Из них щелочные металлы определяют из отдельной навески, так же как и влагу, общую воду и закисное железо. Большинство аналитиков предпочитают также определять марганец, титан, фосфор и общее железо из отдельных навесок, считая, что только кремнезем, «смешанные окислы», кальций и магний должны определяться из так называемой «основной навески». Там, где количество силикатной породы, приготовленной для анализа, мало, навеску, используемую для определения влаги, применяют для определения элементов «основной навески», а также для определения общего железа и иногда титана. Стронций, если он присутствует в количествах больших, чем следовые, осаждают с кальцием в виде оксалата, затем его отделяют и определяют весовым методом.

Один из наиболее серьезных недостатков классической схемы заключается в том, что любая ошибка в определении какого-либо из компонентов — например, железа, титана или фосфора — отражается аналогичной ошибкой в содержании алюминия, который всегда определяли по разности. Только по этой причине, в тех случаях, где классические разделения еще применяются,

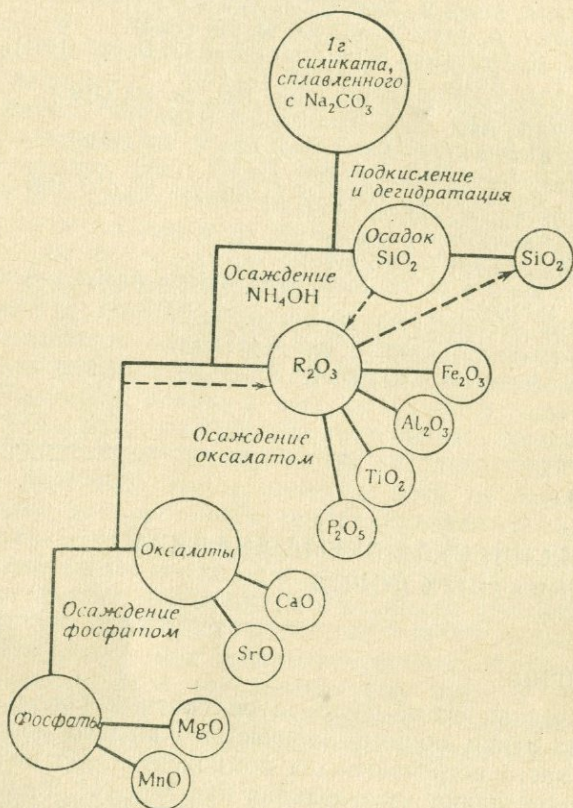


Рис. 4. Классическая схема анализа основной навески.

определение железа, титана и фосфора следует выполнять из отдельных навесок породы.

Эта глава касается главным образом анализа «основной навески», в которую входит определение кремнезема и суммы элементов, осаждаемых аммиаком и известных в совокупности как «смешанные окислы», «аммиачная группа» или «осадок полуторных окислов», а также кальция и магния. В первоначальной классической схеме анализа марганец частично появлялся с маг-

нием в фосфатном осадке и частично с железом и другими элементами в осадке от аммиака [1]. Были предложены методы для сбора всего марганца в одну фракцию, но они не совсем приемлемы. Хром, ванадий, цирконий и другие элементы также осаждаются аммиаком и даже в тех случаях, когда они присутствуют в количествах больших, чем следовые, это может внести ошибку в содержание алюминия.

Схема анализа приведена на рис. 4. Она основана на использовании навески в 1 г измельченной силикатной породы. Общее описание схемы и некоторых методов было предложено еще в XIX столетии, однако с тех пор продолжалось непрерывное совершенствование этих методов в свете накапливаемых знаний и опыта.

РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОБЫ

Ход анализа. В платиновый тигель емкостью около 25 мл берут точную навеску, около 1 г, тонкоизмельченной силикатной породы, добавляют 3—5 г безводной соды (см. гл. 3) и перемешивают платиновой или стеклянной палочкой. Сметают частицы породы или флюса с палочки обратно в тигель, закрывают платиновой крышкой и нагревают на горелке Бунзена или в электрическом муфеле до темно-красного каления (температура муфеля около 700 °С) и сохраняют эту температуру в течение около 30 мин. Медленно повышают температуру приблизительно до 1000 °С и поддерживают эту температуру еще 30 мин, наконец, переносят тигель на горелку Мекера (без дутья) или в электрический муфель при температуре 1200 °С и нагревают еще 10 мин. Оставляют до охлаждения, вращая тигель при помощи щипцов с платиновыми наконечниками так, чтобы плав затвердел слоем вокруг стенок тигля.

Наполняют тигель почти до краев водой, добавляют 2—3 капли спирта и оставляют на ночь. На следующий день сливают раствор с остатком из тигля в большую (~150 мм) платиновую чашку, промывают тигель водой и отставляют его. В присутствии большого количества марганца плав приобретает зеленый оттенок щелочного манганата, но он восстанавливается спиртом во время стояния в течение ночи.

Этот метод служит для полного разложения всех минералов, присутствующих в силикатных породах. Как указано в гл. 3, теперь применяют меньшие количества соды, как, например, указано в работе [2], где рекомендован следующий ход анализа.

Ход анализа. В платиновую чашку емкостью 75 мл берут точную навеску, около 0,5 г, тонкоизмельченной силикатной породы и 0,5 г безводной соды, их перемешивают стеклянной палочкой. Если порода содержит много закисного железа,

добавляют также 0,05 г нитрата калия. Сметают смесь в центр чашки. Затем придают ей форму диска диаметром около 3 см. Покрывают смесь возможно ровнее дополнительным слоем 0,5 г безводной соды. Переносят чашку в электрический муфель и нагревают сначала медленно, а затем более энергично, пока температура не поднимется до 1200 °С. Выдерживают чашку при этой температуре 15 мин, затем оставляют до охлаждения с закрытой крышкой для предотвращения потерь от разбрызгивания во время охлаждения.

Преимущества этого метода разложения приведены в гл. 3, разделе «Сплавление с содой». Данный метод нашел применение в области технологии стекла [3]. Для разложения основной навески применяют также спекание в платиновом тигле с перекисью натрия. Необходимо обращать внимание на доброкачественность перекиси натрия и не употреблять реагент, загрязненный кальцием. Метод разложения детально приведен в гл. 3, разделе «Спекание или сплавление с перекисью натрия».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

Отделение и выделение кремнезема

Породу, разложенную вышеописанным методом, подкисляют соляной кислотой и раствор хлоридов выпаривают досуха. Большинство аналитиков, работающих в области силикатного анализа, предпочитают пользоваться для такого выпаривания платиновыми чашками, однако можно употреблять и фарфоровые чашки. Основную часть кремнекислоты, присутствующую в растворе, выделяют дегидратацией и фильтрованием, оставляя алюминий, железо, щелочные и щелочноземельные элементы вместе с незначительной частью кремнекислоты в фильтрате. В классической схеме анализа фильтрат возвращают в платиновую чашку для повторного выпаривания и дегидратации и выделяют дополнительную фракцию кремнекислоты. После второго выпаривания в растворе остается лишь несколько миллиграммов кремнезема и их нельзя выделить при третьем выпаривании. При добавлении аммиака эти следы кремнезема осаждаются вместе с железом, алюминием, титаном и другими элементами.

В методе, описанном Гофманом [2], выпаривание и дегидратацию кремнекислоты проводят в платиновой чашке емкостью 75 мл, используемой для разложения пробы, и фракции кремнекислоты, выделенные фильтрованием, возвращают в эту чашку для прокаливания и последующей обработки.

Ход анализа. Покрывают платиновую чашку большим часовым стеклом и, немного приподняв его, осторожно добавляют 15 мл концентрированной соляной кислоты. Возвращают

стекло на место и оставляют на несколько минут до прекращения бурной реакции.

Добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты в платиновый тигель, где проводилось разложение пробы, покрывают маленьким часовым стеклом и переносят на 10 мин на кипящую водяную баню. Оставляют до охлаждения и затем смывают содержимое водой из промывалки в большую платиновую чашку. Тщательно вытирают тигель влажной фильтровальной бумагой для удаления всех следов кремнезема, приставших к тиглю, и добавляют эту фильтровальную бумагу к раствору в чашке. Если для прокаливания осадков кремнезема используется тот же тигель, тигель прокаливают над горелкой Мекера, оставляют до охлаждения и по прохождении точно 25 мин взвешивают и оставляют стоять. (Примечание: тигли из платиноиридиевого сплава, хотя и пригодны для сплавлений с содой, не должны применяться для прокаливаний, так как при высоких температурах они имеют тенденцию к потере веса.)

Удаляют часовое стекло, споласкивают водой и возвращают его обратно на чашку. Переносят чашку на кипящую водяную баню, нагревают до прекращения выделения пузырьков, смывают и удаляют часовое стекло, а затем выпаривают раствор досуха на кипящей водяной бане. Как только улетучатся последние следы воды и кислоты, темножелтая окраска остатка приобретет бледный оттенок. Когда эта стадия закончится, проверяют полноту выделения хлористого водорода, поднося к чашке пробку от склянки с аммиаком. Оставляют чашку на кипящей водяной бане на 30 мин после того, как реакция на хлорид аммония будет отрицательной.

Снимают чашку с кипящей водяной бани, оставляют до охлаждения и добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, наклоня чашку для того, чтобы весь остаток смочился кислотой. Смывают часовое стекло и стенки чашки, добавляя достаточное количество воды, чтобы получить общий объем около 100 мл. Перемешивают раствор прочной стеклянной палочкой и нагревают на кипящей водяной бане, пока не растворятся все соли и останется только желатинообразный остаток кремнезема.

Отфильтровывают осадок кремнезема на маленький фильтр средней плотности и промывают по крайней мере шесть раз холодной водой и дважды горячей водой для удаления из осадка всех растворимых хлоридов. Вновь сливают фильтрат и промывные воды в большую платиновую чашку, переносят ее на кипящую водяную баню и снова выпаривают досуха. В ходе процесса выпаривания разрушают все кристаллы хлорида натрия при помощи стеклянной палочки с плоским концом. После того как вся влага и соляная кислота удалены, переносят чашку в сушильный шкаф и сушат при температуре 105—110 °С в течение 1 ч.

Смачивают остаток 10 мл концентрированной соляной кислоты и растворяют хлориды приблизительно в 100 мл воды, как ранее. Отфильтровывают маленький остаток, состоящий главным образом из кремнезема, на маленький плотный фильтр и промывают сначала холодной, затем горячей водой, как описано выше. Тщательно вытирают большую платиновую чашку влажной фильтровальной бумагой, чтобы собрать кремнезем, приставший к чашке, и добавляют эту бумагу к остатку в воронку перед промыванием. Объединенные фильтрат и промывные воды сохраняют для последующего анализа.

Прокаливание и отгонка кремнезема

Остатки кремнезема содержат незначительные количества железа, алюминия и еще меньшие количества других элементов аммиачной группы — титана, циркония и фосфора. Кальций, магний, стронций и барий обычно отсутствуют в остатке, и если промывка его выполнялась тщательно, то и присутствие щелочных элементов также маловероятно.

Суммарный вес остатка кремнезема определяют после прокаливания в платиновом тигле. Затем кремнезем удаляют выпариванием с плавиковой и серной кислотами:



Железо, алюминий и другие элементы, присутствующие в малых количествах, переходят в сульфаты, однако при сильном прокаливании они снова превращаются в окислы. Различие в весе соответствует потере кремнезема при выпаривании с плавиковой кислотой. Необходимо учесть небольшие ошибки, возникающие из-за присутствия кремнезема в фильтровальной бумаге и в нелетучем остатке после выпаривания с плавиковой кислотой. При работе с доброкачественной плавиковой кислотой эта поправка весьма незначительна, количественно не более чем 1 мг. До расчета содержания кремнезема в анализируемом материале необходимо учесть также «следы кремнезема» в реактивах. Эти следы выделяют из аммиачного осадка на последней стадии анализа.

Ход анализа. Платиновый тигель емкостью 25—30 мл чистят, прокаливают над горелкой Мекера и взвешивают. Вносят в него влажные фильтры, содержащие осадок кремнезема, и осторожно сушат над небольшим пламенем или в электрическом сушильном шкафу. Оставляют до охлаждения, смачивают 4—5 каплями 20 н. серной кислоты и продолжают нагревать над слабым пламенем, удаляя таким путем фильтр и получая белый остаток. Переносят тигель на горелку Мекера, закрывают платиновой крышкой — частично открытой — и энергично нагревают

в течение 20 мин. Оставляют до охлаждения в эксикаторе и взвешивают точно через 25 мин. Повторяют прокаливание в течение 10 мин, охлаждая и взвешивая, если необходимо, несколько раз до получения постоянного веса.

Смачивают остаток 1 мл воды и добавляют 5 капель 20 н. серной кислоты и 10 мл концентрированной плавиковой кислоты. Переносят тигель на горячую плиту и отгоняют кремнезем и избыток плавиковой кислоты. К концу отгонки повышают температуру для удаления свободной серной кислоты. Оставляют до охлаждения. Переносят тигель на фарфоровый треугольник и нагревают над горелкой Бунзена для разложения сульфатов, а затем над горелкой Мекера до получения постоянного веса. Потеря в весе является основной фракцией кремнезема, без внесения поправок. Оставляют тигель для прокаливания аммиачного осадка.

Для определения поправки переносят фильтровальную бумагу, равную по количеству использованной для определения кремнезема, в чистый, взвешенный платиновый тигель, озоляют и прокаливают над горелкой Мекера. Оставляют тигель до охлаждения и затем взвешивают полученный остаток. Это дает вес золы фильтра. Теперь добавляют 5 капель 20 н. серной кислоты и 10 мл концентрированной плавиковой кислоты, переносят тигель на горячую плиту и выпаривают плавиковую и серную кислоты, как при выпаривании с кремнеземом. Наконец, прокаливают над горелкой Мекера, охлаждают и взвешивают. После прокаливания обычно происходит небольшое увеличение веса, соответствующее арифметической сумме маленькой потери от улетучивания кремнезема из золы фильтра в сочетании с прибавкой веса за счет нелетучего остатка плавиковой кислоты. Общее увеличение веса необходимо *добавить* к ранее полученному значению для кремнезема.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ «СМЕШАННЫХ ОКИСЛОВ»

Осаждение «смешанных окислов»

Смешанные окислы осаждают из фильтрата после определения кремнезема добавлением аммиака к горячему раствору до щелочной реакции по индикатору метиловому красному или бромкрезоловому пурпуровому, т. е. при рН около 7. Железо, алюминий, фосфор, цирконий, ванадий и хром осаждаются вместе, одновременно с другими элементами, присутствующими лишь в подчиненных или следовых количествах, а именно: бериллием, галлием, индием, торием, скандием и редкоземельными элементами. Очень малые количества никеля, кобальта и цинка,

присутствующие в большинстве силикатных пород, не осаждаются, но сопровождают кальций, стронций и магний в фильтрат. Если никель присутствует в количествах больших, чем следовые, некоторую часть его захватывает аммиачный осадок [4]. В осадок от аммиака попадают малые количества кальция и магния, однако их можно выделить растворением осадка в разбавленной соляной кислоте и переосаждением аммиаком.

Хотя основное количество алюминия осаждается аммиаком, незначительное количество его находят в фильтрате («следы алюминия»), из которого его можно выделить и добавить к аммиачному осадку.

Малые количества марганца обычно не осаждаются аммиаком, а проходят в щелочной фильтрат и затем осаждаются в виде фосфата с магнием. Большие количества марганца распределяются на две фракции, основная из которых осаждается с магнием. Было замечено, что при добавлении окислителей марганец осаждается с элементами аммиачной группы. В качестве окислителя Холт и Харвуд [5] применяли бромную воду, а Гиллебранд [6] — персульфат аммония. Ни тот ни другой прием не обеспечивает полного осаждения марганца [1].

Применение окислителей, таких, как персульфат, переводит хром в высшее валентное состояние, в котором он аммиаком не осаждается. Кроме того, добавление окислителей увеличивает трудность установления рН раствора. По мнению автора, проще и лучше не пытаться осаждать марганец с аммиачной группой, а собрать большую часть его с магнием и затем определить его фотометрически в фосфатном остатке. Таким образом, вместе с определением общего содержания марганца из отдельной навески можно рассчитать его содержание в дополнительной фракции аммиачного осадка. Количеством марганца, попавшим в оксалатный осадок, обычно пренебрегают. По данным Пека и Смита [7] удалять марганец из фильтрата после осаждения аммиачной группы путем обработки его бромной водой или в результате соосаждения марганца с цирконием не рекомендуется, так как малые количества марганца, подлежащие определению, еще остаются в аммиачном осадке.

Ход анализа. 5 мл концентрированной соляной кислоты добавляют к объединенному фильтрату и промывным водам после выделения кремнезема (для пород, содержащих много магния, добавляют 10 мл), а также раствор концентрированного аммиака до образования осадка, который при помешивании растворяется. Нагревают раствор до кипения, добавляют несколько капель раствора индикатора бромкрезолового пурпурового и продолжают добавление аммиака до полного осаждения, пока верхний слой жидкости не примет фиолетовую окраску. Избытка аммиака избегают.

У пород, содержащих много железа, конечная точка перехода будет нечеткой и добавление аммиака лучше продолжать до тех пор, пока осаждение в основном закончится (до введения одиночных капель раствора индикатора). Затем наблюдают смешанные окраски индикатора с раствором. Снова доводят раствор до кипения и оставляют до выпадения осадка. Если жидкость над осадком не имеет фиолетовой окраски, добавляют по каплям еще аммиак, пока эта окраска не установится. Смешивают с бу-мажной пульпой и оставляют стоять на 1 мин.

Отфильтровывают осадок на большом неплотном фильтре и промывают шесть раз, используя в качестве промывного раствора 1 л воды, содержащей 20 г нитрата аммония, туда же добавляют аммиак до щелочной реакции по бромкрезоловому пурпуровому. Фильтрат и промывные воды сохраняют. Переносят фильтр с осадком обратно в стакан, в котором велось осаждение, добавляют 50 мл воды и 15 мл концентрированной соляной кислоты. Покрывают стакан часовым стеклом и выдерживают на кипящей водяной бане до полного растворения, затем разбавляют водой до объема 250—300 мл. Снова осаждают аммиаком, как описано выше, отфильтровывают осадок на большом неплотном фильтре и промывают, как прежде. Объединяют фильтрат и промывные воды от первого и второго осадков аммиаком и сохраняют их для последующих стадий анализа. Переносят фильтр в платиновый тигель, предварительно использованный для отгонки кремнезема.

Выделение «следов алюминия»

Малое количество алюминия, находящееся в фильтрате после осаждения аммиаком, выделяют выпариванием раствора до малого объема и переосаждением аммиаком. Если добавляли персульфат аммония, хром также пройдет в фильтрат и будет выделяться вместе со следами алюминия.

Ход анализа. К объединенным фильтратам и промывным водам добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту до кислой реакции, переносят стакан на кипящую водяную баню или на горячую плиту и выпаривают до объема ~200 мл. Теперь добавляют по каплям концентрированный аммиак до щелочной реакции по бромкрезоловому пурпуровому, закрывают стакан часовым стеклом и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. Следы алюминия образуют небольшой студенистый осадок. Отфильтровывают этот осадок на маленький неплотный фильтр, промывают 4—5 раз промывным раствором нитрата аммония; растворяют в разбавленной соляной кислоте и переосаждают аммиаком. Отфильтровывают остаток; как

и прежде, хорошо промывают и добавляют к аммиачному осадку в платиновый тигель. Фильтраты и промывные воды сохраняют для определения кальция и магния.

Прокаливание «смешанных окислов»

Аммиачный осадок прокалывают в тигле, использованном для отгонки кремнезема и содержащем еще малые количества железа, алюминия и других элементов, сосажденных с кремнеземом. Относительно температуры прокалывания мнения различны. Превращение окиси железа (III) в магнетит при температурах выше 1100 °С, заставляет некоторых авторов считать, что температура 1100 °С является максимумом, который должен использоваться. Однако известно, что при этой температуре окись алюминия дегидрируется не полностью, и по этой причине другие авторы рекомендуют 1200 °С. Для аммиачных осадков, содержащих много окиси алюминия, температура 1200 °С вполне приемлема, однако для осадков с высоким содержанием железа эту температуру рекомендуется использовать лишь в том случае, если обеспечена окислительная атмосфера.

Ход анализа. Фильтры сушат в платиновом тигле и, используя слабое пламя горелки Бунзена, озоляют при низкой температуре. Увеличивают пламя и прокалывают открытый тигель над полным пламенем горелки в течение 30 мин. Переносят тигель для окисления в муфель и прокалывают до постоянного веса при температуре 1200 °С. Если окислительные условия в муфеле создать нельзя, применяют горелку Мекера с дутьем, но стараются держать пламя возможно дальше от верхней части неплотно закрытого тигля.

Выделение «следов кремнезема»

Прокаленные смешанные окислы особенно инертны после прокалывания при температуре 1200 °С. Однако их можно перевести в раствор последующим сплавлением с пиросульфатом калия. Малое количество кремнезема, известное как «следы кремнезема», обычно выделяют из смешанных окислов, отфильтровывают и определяют, как указано выше. Если необходимо, в сульфатном растворе определяют железо, титан, ванадий и фосфор, хотя, как указано ранее, эти определения лучше делать из отдельной навески.

Ход анализа. После взвешивания смешанных окислов добавляют 6—7 г пиросульфата калия, плотно закрывают тигель платиновой крышкой и осторожно сплавляют на малом пламени горелки Бунзена в течение по крайней мере одного часа. Слищ-

ком высокого пламени избегают, так как это приводит к быстрой потере плавом трехоксида серы. В заключение нагревают тигель над полным пламенем горелки Бунзена в течение 5—10 мин и оставляют до охлаждения. Помещают тигель на бок в стакан емкостью 250 мл и добавляют 100 мл 4 н. серной кислоты. Закрывают стакан часовым стеклом, переносят на кипящую водяную баню и выдерживают до полного разрушения твердого плава. Промывают и удаляют тигель и крышку, а также часовое стекло.

Переносят стакан на горячую плиту, выпаривают до появления паров серной кислоты и оставляют обильно дымить в течение 10 мин. Охлаждают. Осторожно разбавляют приблизительно 100 мл воды и выдерживают на кипящей водяной бане, пока весь растворимый материал не перейдет в раствор. На этой стадии раствор должен быть прозрачным, несколько миллиграммов кремнезема в нем едва заметны в виде легкого осадка. Отфильтровывают этот осадок на фильтр средней пористости, промывают холодной водой и определяют кремнезем отгонкой с плавиковой и серной кислотами, как описано ранее. Объединяют фильтрат и промывные воды и разбавляют до метки в мерной колбе емкостью 200 мл для определения общего железа, титана и т. д., если эти определения требуются.

Определение алюминия по разности

При определении содержания алюминия в породе по разности из суммы смешанных окислов, выраженной в процентах от навески, вычитают объединенную сумму других присутствующих элементов, каждый из которых определен в отдельности. К этим элементам относят: общее железо, рассчитанное в виде Fe_2O_3 , титан в виде TiO_2 , фосфор в виде P_2O_5 , ванадий в виде V_2O_5 , хром в виде Cr_2O_3 , цирконий в виде ZrO_2 , часть марганца, находящаяся в остатке, рассчитанная в виде Mn_3O_4 , и «следы кремнезема» в виде SiO_2 . Другие элементы редко присутствуют в аммиачном осадке в значительных количествах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

Кальций выделяют из фильтратов, остающихся после отделения «следов алюминия», осаждением в виде оксалата кальция. При этом также осаждается основная часть стронция, находящаяся в породе. Хотя классическая схема анализа силикатной породы предусматривает условия для отделения и отдельного определения стронция, эти методы не адекватны по продолжительности, и поэтому рекомендуется выполнять определение стронция атомно-абсорбционной спектроскопией из отдельной

навески (см. гл. 41). Количество стронция, присутствующее в большинстве силикатных пород, не вносит значительных ошибок в определение кальция при его осаждении в виде оксалата, и для большинства пород нет необходимости в определении соосажденного стронция.

Ход анализа. Объединенные фильтраты и промывные воды после выделения следов алюминия должны иметь объем около 300 мл. Доводят реакцию этого раствора до щелочной по индикатору бромкрезоловому пурпуровому и нагревают его до кипения. Добавляют 5 г оксалата аммония, растворенного в 100 мл горячей воды, снова доводят до кипения, выдерживают на кипящей водяной бане в течение 10 мин и затем оставляют стоять на ночь.

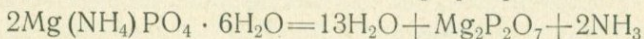
Отфильтровывают осадок оксалата кальция на плотный фильтр и промывают пять раз холодным раствором, содержащим 1 г оксалата аммония на литр. Фильтрат и промывные воды сохраняют. Смывают осадок в стакан, использованный для осаждения, и растворяют, нагревая с 5 мл концентрированной соляной кислоты и 100 мл воды. Нагревают раствор до кипения и фильтруют через тот же фильтр, собирая фильтрат в чистый стакан емкостью 400 мл и промывая фильтр семь или восемь раз теплой водой.

Добавляют 2 г оксалата аммония, растворенные приблизительно в 50 мл теплой воды, и раствор концентрированного аммиака до тех пор, пока образующийся незначительный осадок не начнет растворяться при помешивании. Растворяют этот осадок двумя каплями концентрированной соляной кислоты, нагревают раствор до кипения и осаждают оксалат кальция, добавляя 4 н. аммиак, пока раствор не обнаружит щелочной реакции с индикаторами метиловым красным или бромкрезоловым пурпуровым. Переносят стакан на кипящую водяную баню на 30 мин, затем оставляют до охлаждения на 3—4 ч или на ночь. Отфильтровывают осадок на плотный фильтр и промывают шесть раз промывным раствором оксалата аммония. Объединяют фильтрат и промывные воды с фильтратом и промывными водами от первого осаждения оксалата кальция и сохраняют для определения магния.

Переносят фильтр с его содержимым в чистый, прокаленный и взвешенный платиновый тигель и сушат в электрическом сушильном шкафу при 105 °С или на очень маленьком пламени. Озоляют фильтр нагреванием над горелкой Бунзена при темнокрасном калении и затем прокаливают на полном пламени горелки Мекера. Охлаждают и взвешивают окись кальция СаО. Осадки окиси кальция гигроскопичны, и если нет муфеля, то можно применить другой метод: прокалить остаток при температуре 500 °С и взвесить его в виде карбоната кальция.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ

Магний определяют осаждением в виде гексагидратмагний-аммонийфосфата и взвешивают как пирофосфат магния:



Марганец, присутствующий в растворе, также осаждается фосфатом аммония и после прокаливании будет взвешен в виде пирофосфата, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Другими загрязнениями пирофосфата магния являются барий и следы стронция и кальция, не попавшие в оксалатный осадок.

Хотя некоторые аналитики осаждают магний в присутствии большого количества аммонийных солей, которые были добавлены к анализируемому раствору в ходе предшествующих разделений, такое осаждение не рекомендуется, так как аммонийные соли имеют тенденцию препятствовать осаждению малых количеств магния, и осаждение получается неполным. В описываемом методе аммонийные соли удаляют выпариванием с концентрированной азотной кислотой.

Прокаливание пирофосфата магния является одной из наиболее трудных операций в классической схеме анализа силикатной породы. Если озоление проводить при слишком высокой температуре, некоторое количество пирофосфата может восстановиться и осадок постоянно насыщается углеродом, который затем очень трудно сжечь. Состав осадка не всегда точно отвечает формуле $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, иногда он частично содержит $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$. При прокаливании такого осадка образуется $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, который может перейти в пирофосфат только при температурах в интервале 1150—1200 °С. При этих температурах пирофосфат сам медленно теряет P_2O_5 . Если осадок фосфата магния — аммония содержит следы кальция или других элементов, прокаливание может вызвать сплавление остатка при температуре 1000 °С и даже ниже.

Ход анализа. Объединяют фильтраты и промывные воды от осадений оксалатом кальция в большом стакане и выпаривают на кипящей водяной бане до объема ~200 мл. Выливают полученный раствор в стакан емкостью 600 мл, оставляют до охлаждения и покрывают часовым стеклом. Приподняв часовое стекло, добавляют 100 мл концентрированной азотной кислоты. Возвращают на место стекло, опять ставят стакан на кипящую водяную баню и нагревают до завершения реакции. Споласкивают и удаляют покровное стекло и выпаривают досуха.

Растворяют остаток приблизительно в 100 мл воды и подкисляют несколькими каплями соляной кислоты, если необходимо. Устанавливают щелочную реакцию по индикатору метиловому красному или бромкрезоловому пурпуровому, выдерживают на кипящей водяной бане в течение 10 мин и отфильтровывают

маленький остаток на неплотном фильтре. Промывают этот остаток промывным раствором нитрата аммония, переносят в платиновый тигель, сушат, прокаливают и взвешивают. Вес остатка не должен быть более 2 мг; он представляет собой главным образом окись алюминия. Фильтрат разбавляют приблизительно до объема 250 мл водой и подкисляют соляной кислотой. Добавляют 6 г $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, растворенного приблизительно в 50 мл воды, и затем 30 мл концентрированного водного аммиака при постоянном помешивании. Закрывают стакан часовым стеклом и оставляют на ночь, желателно в холодильнике. Если анализируемый материал содержит лишь очень малые количества магния, оставляют стоять на 48 часов.

Отфильтровывают осадок на плотный фильтр и промывают шесть раз 1 н. раствором аммиака (приблизительно 50 мл концентрированного аммиака на 1 л воды). Объединенные фильтрат и промывные воды сохраняют. Смывают осадок обратно в стакан, где проводилось осаждение, добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты и 50 мл воды и нагревают до получения прозрачного раствора. Фильтруют этот раствор через тот же фильтр, который использовался для фильтрования первого осадка, и хорошо промывают водой. Собирают фильтрат и промывные воды в стакан емкостью 400 мл и разбавляют приблизительно до 200 мл водой. Добавляют 1 г $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, растворенного в 1 л воды, и приливают по каплям концентрированный водный аммиак до окончания выпадения осадка магния (или до тех пор, пока раствор будет щелочным, в случае присутствия лишь следов магния) и затем 10 мл концентрированного аммиака. Оставляют раствор стоять на ночь.

Отфильтровывают осадок на плотный фильтр и промывают разбавленным раствором аммиака, как раньше. Фильтрат и промывные воды объединяют с фильтратом и промывными водами от первого осаждения магния и используют для определения никеля, если это необходимо. В противном случае эти фильтраты и промывные воды отбрасывают. Переносят фильтр, содержащий осадок фосфата магния — аммония, в чистый, прокаленный и взвешенный платиновый тигель и осторожно нагревают над горелкой Бунзена, чтобы высушить осадок и озолить фильтр при возможно низкой температуре. Нагревают над полным пламенем горелки Бунзена до получения полностью белого остатка, затем над горелкой Мекера или в электрическом муфеле при температуре 1050 °С до постоянного веса. Взвешивают в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Определение марганца в осадке магния

Прокаленный осадок пирофосфата магния лишь с трудом растворяется полностью в разбавленной соляной кислоте. Од-

нако он растворяется в концентрированной серной кислоте, образуя раствор, который легко можно использовать для фотометрического определения марганца.

Ход анализа. Смачивают осадок пирофосфата магния 5 мл воды, добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл 20 н. серной кислоты. Переносят тигель на горячую плиту и выпаривают до появления паров серной кислоты. Оставляют до охлаждения, разбавляют водой и смывают в маленький стакан для фотометрического определения марганца окисленного до перманганата периодатом калия, как описано на стр. 302.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jeffery P. G., Wilson A. D.*, Analyst, 84, 663 (1959).
2. *Hoffman J. I.*, J. Res. Nat. Bur. Stds., 25, 379 (1940).
3. *Chirnside R. C.*, J. Soc. Glass Technol., 43, 5T (1959).
4. *Harwood H. F., Theobald L. S.*, Analyst, 58, 673 (1933).
5. *Holt E. V., Harwood H. F.*, Mineral. Mag., 21, 318 (1928).
6. *Hillebrand W. F., Lundell G. E. F.*, Applied Inorganic Analysis, 2nd ed., Wiley, New York, p. 870, 1953.
7. *Peck L. C., Smith V. C.*, U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 424-D, 401, 1961.

5

ГЛАВА

БЫСТРЫЙ АНАЛИЗ СИЛИКАТНЫХ ПОРОД

ВВЕДЕНИЕ

Полный химический анализ силикатных пород с помощью классических методов очень длителен и требует высокой квалификации аналитика. Это делает такие анализы дорогостоящими. Геолог, изучающий отдельное месторождение, обычно ограничен стоимостью этих анализов, которые больше являются иллюстративными, чем информативными. Поэтому любые попытки, направленные к удешевлению и ускорению силикатного анализа, обычно приветствуют как геолог-полевик, так и петрограф. Аналитик горных пород, хорошо знакомый с трудностями и неточностями классической схемы, также обычно приветствует удобный случай ввести новые методы, хотя он не может полностью согласиться с некоторыми идеями, особенно с теми, которые вводятся в ранее предложенные схемы.

Классический анализ горных пород основан прежде всего на весовых методах. Анализы с помощью этих методов сами по

себе длительны, но они еще более усложняются необходимостью последовательно осуществлять длительные осаждения, многие из которых приходится повторять для получения приемлемого количественного разделения. Схемы быстрого анализа силикатных и других пород основаны на замене весовых методов другими, более простыми и более быстрыми методами. Еще более важно то, что часто такие определения можно выполнять в присутствии других элементов, избегая при этом длительных и трудоемких стадий отделения.

Вызывает удивление то, что в некоторых прежних схемах авторы стремились применять разделения, имея в виду использовать преимущество новых методов, например ионного обмена или жидкостной экстракции — но предпочитали сохранять несовершенные разделения, применяемые в классической схеме, а иногда даже использовать их как способ, в то время как аналитик, не работающий с горными породами, пренебрег бы ими. Это можно проиллюстрировать примером, приведенным Чернсайдом [1]. Аналитик, работающий по классической схеме, проводит единственное осаждение элементов аммиачной группы, устанавливая рН до 4,8—5,1 добавлением по каплям аммиака, и затем надеется определить весь кальций в фильтрате!? (Шапиро и Браннок [2]).

Классическая схема для анализа силикатных пород, как мы ее понимаем сегодня, не была изобретена, она является результатом непрерывной эволюции. Схемы для быстрого анализа силикатных пород тоже постоянно развиваются, поэтому лучше не тратить слишком много времени на обсуждение ранних вариантов, а обратиться к рассмотрению более поздних схем. С точки зрения автора, в некоторых из опубликованных работ слишком много внимания уделяется квалификации аналитика и тому, насколько быстро он может выполнить анализ. Менее квалифицированные аналитики, как правило, получают худшие результаты, а при использовании некоторых из опубликованных схем встречаются затруднения. Скорость анализа горной породы по любой схеме зависит главным образом от организации работы. Вместе с тем подробные инструкции о том, как аналитик должен распределить свой рабочий день, почти всегда бесполезны. Если аналитик способен организовать свою работу, то он это сделает, если нет, то подробные графики распределения времени не помогут.

Несомненно, что в любой новой схеме анализа пород необходимо учитывать следующее:

а. Насколько это возможно, следует избегать разделений и проводить определение отдельных компонентов в присутствии остальных компонентов.

б. Метод, используемый для определения отдельного компо-

нента, должен быть специфичным для этого компонента и обеспечить приемлемую точность и воспроизводимость результатов.

в. Число навесок для выполнения анализа должно быть сведено к минимуму.

г. Схема должна быть применимой к широкому ряду силикатных пород, ни для одной из обычно встречающихся силикатных пород не должны получаться неточные, ошибочные или неопределенные результаты.

Значительное количество усилий было направлено на совершенствование новых схем анализа силикатных пород, основанных на образовании комплексных ионов и ионообменном разделении [3—5]. Эти методы полезны, однако они, по-видимому, находятся в стороне от основного направления развития быстрых инструментальных методов анализа пород.

Схемы, о которых говорилось выше, имеют несколько общих черт. Во-первых, все они обеспечивают определение тринадцати наиболее распространенных компонентов силикатных пород в одной навеске, однако влага, общая вода и закисное железо определяются из отдельных навесок анализируемого материала. Методы этих определений почти те же, что и в классической схеме.

Во-вторых, насколько возможно, в этих схемах применяются инструментальные методы. Сюда входят методы фотометрии пламени для натрия и калия и спектрофотометрические методы для кремния, алюминия, общего железа, титана, марганца и фосфора. Было описано несколько титриметрических методов определения кальция и магния, однако предпочтительнее для этих элементов, а возможно, и для железа, марганца и щелочных металлов вполне может оказаться метод атомной абсорбции. В-третьих, за некоторыми исключениями, многие из этих схем основаны на разделении двух навесок для определения десяти компонентов. Кремний, а иногда и алюминий, определяют из одной порции, разлагая маленькую навеску сплавлением ее с едким натром, в то время как железо, титан, марганец, фосфор, кальций и магний определяют из несколько большей навески, разлагая ее выпариванием с плавиковой кислотой.

И наконец, сами эти методы пригодны для «работы партией», позволяющей провести одновременно анализ 6—8 проб за время, лишь немного большее того, которое требуется для анализа одиночной пробы. Для начинающего работать в области анализа горных пород или для аналитика, который лишь изредка проводит такие анализы, крайне важно иметь возможность проанализировать уже известную пробу. Это поможет ему избежать больших ошибок, таких, например, которые могут возникнуть при расчетах.

Хотя между схемами для быстрого анализа силикатных пород существуют значительные различия в деталях, в общих чертах они удивительно похожи друг на друга. Так, например, схема, показанная на рис. 5, хотя и взята из последнего варианта схемы Шапиро и Браннока [6], хорошо применима к последней схеме Бланкета и Малапрада [7] и имеет более чем отдаленное сходство со схемами Кори и Джексона [8], Райли [9], Райли и Вильямса [10] и других.

Навеска № 1. Эту навеску Шапиро и Браннок [6] использовали для определения как кремнезема, так и алюминия, а Райли [9] — только для кремнезема. Приготавливают ее сплавлением маленькой навески анализируемого материала с едким натром в никелевом тигле. Эта операция подробно описана далее. Поскольку кремнезем всегда присутствует в больших количествах, и часто даже больших, чем все остальные элементы вместе взятые, то

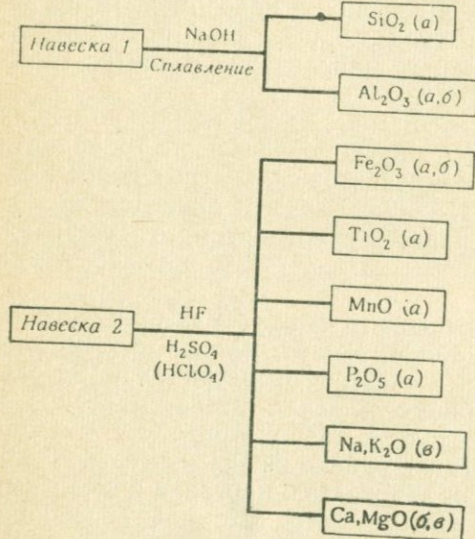


Рис. 5. Схема быстрого анализа силикатных пород.

Методы определения: а — спектрофотометрический; б — титриметрический; в — пламеннофотометрический.

для получения точных результатов необходима особая тщательность в работе. Это относится и к измерению объемов, и к измерениям оптических плотностей, и к подготовке раствора. Особенно необходима осторожность на стадии сплавления, где могут происходить потери из-за «распыления». Даже когда такая осторожность соблюдена, точность результатов ограничена неточностями, характерными для спектрофотометрических методов. Некоторые улучшения при этом можно получить, проводя повторные анализы и повторные измерения каждой пробы.

Для кремнезема большинство авторов описывает методы с молибденовой синью, в основных чертах напоминающие тот, который описан в гл. 39. Однако предлагались также и методы, основанные на образовании желтого кремнемолибдата.

Более разнообразны методы, применяемые для определения алюминия, который можно определить или в первой порции ана-

лизируемого материала, или во второй. Сюда входят методы от фотометрического определения с алюминоном [8], ализариновым красным С [6] или с оксином [9] до титрометрических методов, основанных на комплексообразовании с ЭДТА [11]. Во многих силикатных породах алюминий является наиболее распространенным компонентом после кремния, поэтому и здесь необходимо очень тщательно следить за тем, чтобы измерения были точными. Пока еще нет реагентов, достаточно специфичных или даже избирательных по отношению к алюминию. По этой причине некоторые авторы отделяют алюминий от мешающих элементов [8], в то время как другие добавляют комплексообразователи для ограничения или предотвращения этого влияния мешающих элементов. Методы, применяемые в некоторых схемах быстрого анализа пород для этого определения подвергаются основательной критике и предстоит еще большая работа, прежде чем определение алюминия станет простым, правильным и точным, как многие другие.

Навеска № 2. Эту навеску используют для определения общего железа, титана, марганца, фосфора, кальция, магния и щелочных металлов. Ее приготавливают для анализа выпариванием с фтористоводородной и серной или хлорной кислотами. Часто возникают трудности, связанные с тем, что часто после такой обработки образуется остаток. Окисленные минералы, такие, как хромит, рутил или корунд, не содержат сколько-нибудь существенных количеств щелочных металлов, и в их определение будет введена незначительная ошибка, если такие остатки отбросить. Однако неразложившийся остаток может содержать довольно ощутимое количество титана, содержащегося в породе, а также значительные количества других второстепенных компонентов. Железо, титан и эти второстепенные элементы можно выделить сплавлением остатка с содой или пиросульфатом калия.

Трудновскрываемые силикатные минералы, содержащие щелочные металлы, подготовить к анализу значительно труднее. Райли [9] рекомендует для этого метод, основанный на нагревании навески с плавиковой и хлорной кислотами в бомбе из политетрафторэтилена (тефлона) при температуре 150 °С. Были предложены до некоторой степени аналогичные методы, в которых разложение навески такой силикатной породы осуществляется только с помощью плавиковой кислоты в бомбах из политетрафторэтилена или с внутренним покрытием платиной [11, 12].

Фотометрические методы обычно применяют для определения титана, марганца и фосфора, т. е. элементов, присутствующих в малых или подчиненных количествах, когда достаточна точность спектрофотометрических методов. Наиболее часто рекомендуемым реагентом для титана является перекись водо-

рода, но ее чувствительность едва достаточна. Тайрон (пирокатехин-3,5-дисульфокислота) и диантипирилметан гораздо более чувствительны и поэтому лучше подходят для кислых и промежуточных пород, которые содержат только малые количества титана*. Марганец определяют в виде перманганата после окисления периодатом калия или персульфатом аммония. Для фосфора обычно применяют два метода, один из которых основан на образовании желтого фосфованадомолибдата, а другой на основании молибденовой сини при восстановлении фосфомолибдата. Все эти методы подробно описаны ниже.

Фотометрические методы часто рекомендуются для определения общего железа. Однако получаемой при этом точности едва достаточно для основных пород и пород, богатых закисным или окисным железом. Вместо фотометрических для этих пород можно использовать титриметрический метод с применением раствора бихромата калия, перманганата калия или сульфата церия(IV). Для пород, содержащих лишь небольшие количества железа, фотометрические методы с 2,2'-дипиридиллом или 1,10-фенантролином предпочтительнее методов, в которых используются тиогликолевая кислота [13], соляная кислота [2], тайрон, салициловая кислота и другие реагенты. Для определения железа вместо фотометрического метода можно использовать атомно-абсорбционную спектроскопию, хотя в случаях, когда железо присутствует в больших количествах, отдается еще предпочтение титриметрическому методу. Атомно-абсорбционную спектроскопию можно применять и для определения малых количеств марганца.

В схемах быстрого анализа пород щелочные металлы всегда определяют фотометрией пламени, хотя теперь стали популярны атомно-абсорбционные методы. Предложенные для кальция и магния титриметрические методы с ЭДТА требуют значительного опыта и умения аналитика для получения точных результатов. Конечная точка титрования при определении кальция, в частности, очень субъективна и далеко не всегда воспроизводима в присутствии большого количества железа и марганца. Для некоторых целей, в частности для карбонатных и силикатных пород, богатых кальцием и магнием и бедных железом и марганцем, предпочтение отдают пока титриметрическим методам с ЭДТА. Едва ли титриметрические методы с ЭДТА будут полностью заменены новыми методами, основанными на атомно-абсорбционной спектроскопии, несмотря на то, что новые методы

* Чувствительный и избирательный реагент на титан — 2,7-дихлорхромо-троповая кислота — позволяет надежно и точно определять титан из малых навесок в силикатных породах [Классова Н. С., Леонова Л. Л., ЖАХ, 19, 131 (1964)]. Реагент выпускается промышленностью. — Прим. ред.

менее субъективны, менее подвержены помехам, легче стандартизируются и не требуют отделения кальция и магния от других элементов или друг от друга.

РАЗЛИЧНЫЕ СХЕМЫ БЫСТРОГО АНАЛИЗА ПОРОД

Схемы Шапиро и Браннока [2, 6, 14]

Схемы Шапиро и Браннока не являются первыми в своем роде, однако, по-видимому, именно они, а не более ранние или аналогичные схемы привлекли внимание геологов к такому типу анализа. Критика некоторых из этих методов привела к значительному усовершенствованию как техники, так и избранных методов, хотя большинство из них теперь уже устарело.

Схема Райли [9]

Эта схема иллюстрируется рис. 6. От предложенных ранее она отличается тем, что в ней находят широкое использование современные процессы разделения там, где они способствуют правильным и точным определениям. Так, например, перед титрованием кальция и магния с ЭДТА мешающие элементы удаляют экстракцией их комплексов с оксином в хлороформе. Аналогично анионообменное разделение применяют для удаления железа, алюминия и титана перед определением щелочных металлов ф-

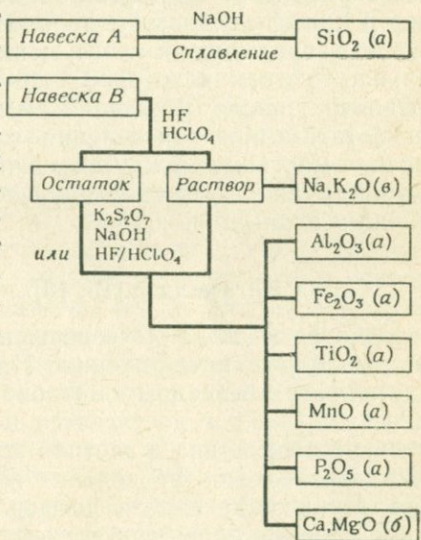


Рис. 6. Схема быстрого анализа силикатных пород [9].

Методы определения: а — спектрофотометрический; б — титриметрический; в — пламеннофотометрический.

тометрией пламени. Схема Райли нашла широкое применение, вероятно, не только потому, что используемые в ней методы способны давать несколько более точные и правильные результаты, чем другие из предложенных методов, но, по-видимому, также и потому, что по этой схеме можно без труда анализировать широкий ряд силикатных пород и минералов, следуя разработанным подробным инструкциям.

Схема Ленгмюра и Граффа [11]

Эта схема предложена позже, чем схема Райли, и не стала еще так же широко известной. Она основана на использовании двух навесок для определения десяти компонентов, но обе навески разлагают плавиковой кислотой. Первую навеску, только для кремнезема, разлагают в закрытом сосуде из политетрафторэтилена (тефлона) при повышенных температуре и давлении плавиковой кислотой. После добавления хлорида аммония для связывания в комплекс избытка плавиковой кислоты кремнезем определяют фотометрически в виде желтого кремнемолибдата. Вторую навеску разлагают в открытом сосуде из тефлона смесью плавиковой и серной кислот. Получаемый сульфатный раствор непосредственно используют для фотометрического определения общего железа, титана, марганца и фосфора, а также для получения холостого раствора, используемого для определения кремния.

Чтобы отделить щелочные и щелочноземельные металлы от железа, алюминия и других элементов аммиачной группы, Ленгмюр и Графф используют двойное осаждение аммиаком. Как отмечено в предыдущей главе, ценность такого разделения сомнительна, так как некоторое количество алюминия проходит в фильтрат после осаждения аммиаком, приводя к заниженным результатам при определении алюминия. Кроме того, распределение марганца между аммиачным осадком и фильтратом вызывает трудности при последующем определении кальция, а возможно и алюминия.

Схема Ингамеллса [15, 16]

Одно из последних усовершенствований в области быстрого анализа пород, предложенное Ингамеллсом, состоит в сплавлении породы с безводным метабораем лития LiBO_2 . Разложение навески 0,1—0,2 г достигается полностью в течение ~ 10 мин, затем раствор плава в азотной кислоте можно использовать для фотометрического определения кремния, алюминия, общего железа, титана, марганца и фосфора, а также никеля и хрома (которые впервые появились в схеме для быстрого анализа пород).

Натрий и калий можно определить в растворе методом фотометрии пламени обычным путем, и в определении можно включить рубидий, а возможно, и цезий, после добавления калия [17]. Шапиро [18] включил в эту схему еще одну стадию, в которой кислый раствор плава используют для определения кальция и магния (а также натрия и калия) при помощи атомно-абсорбционной спектроскопии. Если имеется эмиссионный спектрограф, то в этом же растворе с помощью специального вра-

щающего электрода можно определять стронций, барий, хром, медь, цинк, никель и цирконий [17].

Несмотря на то что первоначально для такого сплавления предлагались платиновые тигли, плав лишь с трудом можно отделить от стенок тигля. Шапиро [18] рекомендовал применять новые графитовые тигли, от которых плав легко отделяется и растворяется в разбавленной минеральной кислоте. Однако эти тигли дороги. Чтобы предотвратить процесс полимеризации в кислом экстракте, концентрация кремнезема не должна превышать ~ 150 мкг/мл. Это приводит к тому, что все другие компоненты пробы будут находиться в растворе в большом разбавлении, поэтому для их определения необходимы особенно чувствительные методы. Например, фосфованадомолибдатный метод для фосфора, применяемый Шапиро и Бранноком [6], недостаточно чувствителен и заменен методом молибденовой сини. Ниже приводится подробное описание способов приготовления раствора, заимствованное из работ Шапиро [18] и Ингамеллса [16].

Ход анализа. Берут точную навеску, около 0,1 г, тонкоизмельченной силикатной породы в новый графитовый («стекловидный графит») тигель и добавляют 0,6 г безводного метабора лития. Оставляют на несколько минут перед открытой дверцей муфельной печи, нагретой до 1000°C , и затем вводят тигель на кварцевой подставке в печь. Сплавляют 15 мин, вынимают тигель из печи вместе с подставкой и оставляют до охлаждения. Плав не смачивает тигель и легко отделяется от графита.

Переносят плав из тигля в полиэтиленовый или полипропиленовый стакан емкостью 1500 мл, содержащий ~ 950 мл воды и 15 мл концентрированной соляной кислоты. Плав медленно, в течение 2—3 ч, растворится, но этот процесс можно ускорить при помощи механической мешалки. Когда растворение закончится, переносят раствор в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой. Если определение кремнезема немедленно не выполняют, то раствор переносят для хранения в чистую, сухую, полиэтиленовую бутылку.

Этот раствор можно использовать для определения кремнезема по методу молибденовой сини (гл. 39), алюминия — по методу с кальцийализариновым красным С [6], титана — по реакции с тайроном (гл. 46), общего железа — по реакции с 1,10-фенантролином (гл. 27) и фосфора — по методу молибденовой сини (гл. 36). Кальций, магний, марганец, натрий и калий можно определить в растворе атомно-абсорбционной спектроскопией после добавления раствора лантана в качестве буфера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chirnside R. C.*, J. Soc. Glass Technol., 43, 5T (1959).
2. *Shapiro L., Brannock W. W.*, U. S. Geol. Surv. Circ., 165, 1952.

3. Oki Y., Oki S., Hidekata S., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 273 (1962).
4. Shibata H., Oki Y., Sakakibara Y., Chishitsugaku Zasshi, 66, 195 (1960).
5. Maynes A. D., Anal. Chim. Acta, 32, 211 (1965).
6. Shapiro L., Brannock W. W., U. S. Geol. Surv. Bull. 1144-A, 1962.
7. Blanchet M. L., Malaprade L., Chim. Anal., 49, 11 (1967).
8. Corey R. B., Jackson M. L., Analyt. Chem., 25, 624 (1953).
9. Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 19, 413 (1958).
10. Riley J. P., Williams H. P., Mikrochim. Acta (4), 516 (1959).
11. Langmyhr F. J., Graff P. R., A contribution to the analytical chemistry of silicate rocks: A scheme of analysis for eleven main constituents based on decomposition by hydrofluoric acid, Norges Geol. Undersokelse, 230, Oslo, 1965.
12. May I., Rowe J. J., Anal. Chim. Acta, 33, 648 (1956).
13. Mercy E. P. L., Geochim. Cosmochim. Acta, 9, 161 (1956).
14. Shapiro L., Brannock W. W., U. S. Geol. Surv. Bull. 1036-C, 1956.
15. Ingamells C. O., Talanta, 11, 665 (1964).
16. Ingamells C. O., Analyt. Chem., 38, 1228 (1966).
17. Suhr N. H., Ingamells C. O., Analyt. Chem., 38, 730 (1966).
18. Shapiro L., U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 575-B, p. 187, 1967.

6

ГЛАВА

НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ ПО СТАТИСТИКЕ

Когда-то аналитику было достаточно определять компоненты силикатных пород по очереди и повторять отдельные определения, если сумма анализа выходит за пределы 99,75—100,25%. Лишь в том случае, когда сумма компонентов менее 99,75%, аналитик начинал искать хром, никель и другие компоненты, встречающиеся иногда в подчиненных количествах. Теперь ясно, что хорошая сумма не является еще доказательством хорошего анализа [1] и что отрицательные ошибки (например, при определении кремнезема) могут уравниваться положительными ошибками (например, при определении окиси алюминия). Предложенные в последнее время методы, где каждый компонент определяется отдельно из одного и того же раствора без помощи многочисленных разделений, значительно устраняют это балансирование ошибок. Однако ошибки возникают в процессе выполнения всех определений, и каждый аналитик должен знать не только как они возникают, но и как оценить их величину и как сравнить их с ошибками других аналитиков.

Это значительно легче сказать, чем сделать, так как силикатный анализ пород очень длителен, аналитик просто не имеет времени выполнять сложные схемы повторных анализов пород, необходимых для статистической обработки. Однако многого мо-

жно добиться путем проведения небольшого числа повторных анализов. К счастью, наличие международных стандартных образцов пород дает возможность аналитику, работающему в этой области, избежать больших ошибок и сравнением результатов повысить их точность.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОШИБОК

Ошибку можно определить как расхождение между «истинным» значением и результатом, полученным экспериментально, не рассматривая величины или причины расхождения.

Ошибка измерения есть ошибка, возникшая из-за неточного считывания показания прибора или применения несоответствующего метода. Примеры таких ошибок хорошо известны большинству аналитиков; к ним можно отнести такие случаи, когда перед фотометрическим определением железа с 1,10-фенантролином не восстанавливают железо до двухвалентного, когда вместо мерной колбы емкостью 250 мл используют колбу емкостью 200 мл, когда пренебрегают вычитанием поправки одного взвешивания из другого. Такие ошибки измерения проявляются обычно в слишком больших величинах расхождения, и соответствующие результаты часто отбрасывают перед систематическим анализом остатка.

Случайными ошибками считают те, которые возникают всякий раз при выполнении субъективных измерений. Примерами таких ошибок может быть измерение объема, где регистрируется положение менисков, или оптической плотности, где отмечается положение линии или указателя против шкалы. Там, где выполняется большое количество определений, случайные ошибки могут быть как положительными, так и отрицательными и появляются усредненные значения, в сущности свободные от таких ошибок.

Однако случайная ошибка, введенная при приготовлении стандартного раствора, используемого, например, для фотометрических и атомно-абсорбционных определений, будет при работе с этим раствором повторяться в последующих определениях, т. е. превратится в систематическую ошибку.

Систематические ошибки (или смещение) являются ошибками, присущими серии определений, и всегда направлены в одну сторону. Они не компенсируются при усреднении результатов для серии, и среднее значение будет содержать ту же ошибку. Систематические ошибки можно уменьшить усреднением средних значений, полученных с использованием независимых методов.

Ошибки, возникающие в ходе силикатного анализа породы классическими методами, рассмотрели Чалмерс и Пейдж [2].

Они показали на примерах, что при сообщении результатов анализа сохранение более трех значащих цифр вряд ли может быть обосновано. Однако на сохранении второго десятичного знака (четырёх значащих цифр для кремнезема, а также для окиси алюминия и иногда для других компонентов) настаивал Чейс [3], который указывал, что если однажды цифры были округлены, потребитель не вправе их восстанавливать.

ТОЧНОСТЬ И РАЗБРОС РЕЗУЛЬТАТОВ

После всего того, что было сказано и написано о разбросе и точности, вызывает удивление существующая еще путаница. *Точность* можно определить как меру того, насколько близки результаты анализа к «истинному» значению измеряемой величины, т. е. как величину $(X - \bar{x})$, где X есть «истинное» значение, а \bar{x} — среднее значение ($= \sum x/n$) результатов, полученных в серии из n определений. Точность хотя и легко определить, но трудно измерить, так как «истинное» значение X известно редко, а чаще его можно получить лишь с помощью других, более прецизионных методов анализа.

Разброс результатов есть мера того, насколько отдельные результаты серии определений отличаются от среднего значения. Одним из способов оценки разброса является регистрация максимальных и минимальных значений для серии вместе с вычислением среднего значения. Этот прием не дает какого-либо представления о характере разброса отдельных результатов или группы результатов вокруг среднего значения, и поэтому предпочитают вычислять параметр, известный под названием «стандартного отклонения», s , определяемый как

$$s = \sqrt{\left(\frac{\sum (\bar{x} - x)^2}{n - 1} \right)}$$

Стандартное отклонение является параметром, определяемым экспериментально, и поэтому связано с результатами, по которым оно вычислено и не характеризует результаты, полученные в какой-либо другой серии, даже если во всех сериях используется один метод. Любые изменения в методе или анализируемом материале, а также привлечение других лиц для выполнения анализа могут оказать влияние на стандартное отклонение. Некоторые авторы называют стандартное отклонение *стандартной ошибкой*, но этого термина лучше избегать, так как он применялся для величины s/\sqrt{n} (стандартная ошибка среднего значения).

Другими параметрами, используемыми для сравнения одной серии результатов с другой, является *дисперсия* (s^2) и *коэффици-*

цент отклонения, $100s/\bar{x}$, называемый иногда относительным отклонением и обозначаемый символом C . Относительное отклонение используют для сравнения двух серий результатов в процентном выражении.

Иногда вызывает недоумение, что серии результатов могут иметь малый разброс, но быть неточными или, наоборот, могут быть точными, но иметь большой разброс. Аналитик, пользующийся мерной колбой с неправильной градуировкой, будет получать неточные результаты независимо от того, как тщательно он будет работать и насколько мал разброс его результатов. Наоборот, с правильно калиброванной посудой любые ошибки разбавления до метки будут усредняться серией определений и давать точное значение из результатов, имеющих большой разброс. Это положение иллюстрирует табл. 5, в которой приведены результаты трех серий определения железа в граните R 117, полученные тремя независимыми аналитиками; все аналитики применяли один и тот же фотометрический метод.

Результаты аналитика А — хорошие результаты как по точности, так и по разбросу [при внутрилабораторном изучении этого материала среднее значение, полученное из 12 независимых анализов, было равно 1,27%; Мерци и Сондерс [4] получали значения от 1,28 до 1,30% (среднее 1,30%) пятью различными методами]. Результаты аналитика Б (неопытный аналитик) дают точное среднее значение, но имеют слишком широкий разброс. Результаты аналитика В имеют разброс, который можно было ожидать от этого метода, но неточны. Эта неточность связана с ошибкой взвешивания стандартного образца.

Понятие *разброс результатов* часто смешивают с такими понятиями, как *воспроизводимость* и *повторяемость*. В современной терминологии повторяемость рассчитывается как стандартное отклонение для серии результатов, полученных в данном определении одним аналитиком, проводящим определения почти

Таблица 5

Содержание железа в граните R 117
(в виде Fe_2O_3 , %)

Аналитик А	Аналитик Б	Аналитик В
1,27	1,28	1,20
1,28	1,36	1,18
1,28	1,30	1,18
1,27	1,20	1,21
1,29	1,22	1,18
1,28	1,27	1,20
\bar{x} 1,28	1,27	1,19
s 0,008	0,059	0,021

одновременно. В противоположность этому *воспроизводимостью* считают стандартное отклонение для серии результатов, полученных несколькими аналитиками, работающими в различных лабораториях, часто в разное время и конечно с различной аппаратурой. Различия в воспроизводимости являются более существенными, но не все авторы имеют возможность сопоставить эти данные.

Представления о воспроизводимости и повторяемости можно проиллюстрировать двумя сериями результатов по определению содержания хрома в стандартном образце диабаз W-1. Первая серия, табл. 6, в колонке А, соответствует

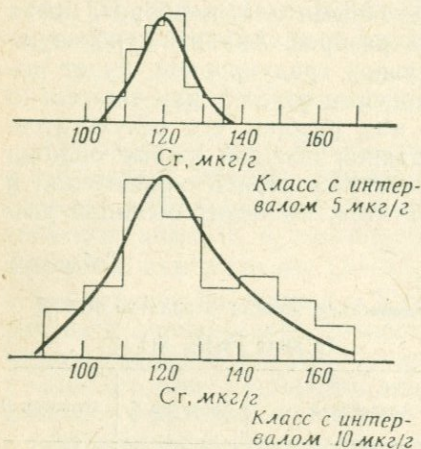


Рис. 7. Гистограммы результатов на хром в стандартном образце диабаз W-1.

15 отдельным определениям, выполненным автором этой книги с помощью лишь одного метода, описанного на стр. 193 (фотометрическое измерение раствора хромата после сплавления

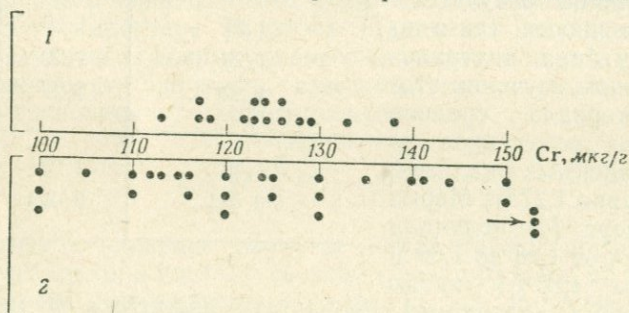


Рис. 8. Распределение результатов на хром в стандартном образце диабаз W-1.

1 — результаты автора; 2 — результаты, приведенные в работах [6] и [7].

пробы со смесью безводной соды и хлората калия с последующим выщелачиванием плава водой). Вторая серия результатов, в колонке Б, приводимая Аренсом и Флейшером [6] и Флейшером [7], получена несколькими аналитиками, работавшими различными методами в отдельных лабораториях в течение нескольких лет.

Таблица 6

Содержание хрома в диабазе W-1

	А Сг, мкг/г			Б Сг, мкг/г				
	128	117	113	100	110	120	130	140
	138	133	124	150	150	100	116	130
	123	126	129	120	170	120	105	100
	123	126	118	130	124	160	144	115
	122	124	117	112	141,5	110	135	125
				125	113	116,3	154	
<i>n</i>	15			29				
\bar{x} , мкг/г	124			126				
Интервал, мкг/г	113—138			100—170				
<i>s</i> , мкг/г	6,5			19				
<i>C</i> , %	5,2			15				

Первая серия, колонка А, демонстрирует повторяемость результатов, полученных одним методом, тогда как вторая серия, колонка Б, показывает воспроизводимость результатов на хром. Средние значения для обеих серий результатов отличаются незначительно, хотя стандартные отклонения второй серии, как и следовало ожидать, значительно больше, чем для первой серии, полученной одним аналитиком. Эти результаты вычерчены на рис. 7 в виде гистограмм с интервалами в 5 и 10 мкг/г, отдельные результаты показаны на рис. 8.

ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ

Как было отмечено ранее, ошибки анализа могут быть систематическими или случайными. Систематические ошибки влияют на точность определения, т. е. на отклонение среднего значения от «истинного» значения, тогда как случайные ошибки приводят как к положительным, так и к отрицательным отклонениям от среднего значения, по которым рассчитывается разброс. Ошибки последнего типа обычно распределяются нормально вокруг среднего значения. Кривые нормального распределения хорошо известны экспериментаторам и хорошо изучены; их можно получить из гистограмм при неограниченном увеличении числа измерений и уменьшении интервалов разбиения. В силикатном анализе

пород редко имеется достаточное количество определений для такой обработки, однако, несмотря на это, приближенную кривую нормального распределения можно получить путем подгонки гауссовской кривой к гистограмме по имеющимся результатам. Это и было сделано для обеих серий результатов на хром на рис. 7.

Из кривой нормального распределения можно вычислить, какая часть общего числа результатов будет лежать не далее, чем на определенном расстоянии от среднего значения. Так, например, две трети всех результатов будут лежать в пределах $\pm s$ от среднего значения, около 95% результатов в пределах $\pm 2s$ и более 99% в пределах $\pm 3s$ от среднего значения. Это дает возможность указывать доверительные интервалы для отдельных определений. Так, результат, выраженный в виде «11,04% $\text{Fe}_2\text{O}_3 \pm 0,06\%$ при доверительном уровне 95%», говорит о том, что серия определений выполнена со средним значением 11,04% Fe_2O_3 и стандартным отклонением 0,03%. Это дает нам возможность предсказать, что 95% всех таких определений будут давать результаты в интервале 10,98—11,10% и 99% — результаты в интервале 10,95—11,13%. Эти цифры приблизительно соответствуют нормальному распределению результатов, но они дают возможность сделать разумные предсказания из малого числа результатов, которыми обычно располагают и которые, как полагают, характеризуются нормальным распределением.

ЗНАЧЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Довольно легко сравнить две серии результатов по их средним значениям, стандартным отклонениям и коэффициентам отклонения. Труднее решить, являются ли наблюдаемые различия существенными. До некоторой степени такое решение должно быть субъективным, но определенную помощь может оказать вычисление вероятности того, что наблюдаемые различия имеют случайный характер. В качестве примера рассмотрим работу аналитика, определявшего хром в стандартном образце W-1 методом, аналогичным приведенному в гл. 19, и получившего в результате 111, 113 и 113 мкг/г хрома. Эти результаты очень близки к результатам, полученным автором (табл. 6, А), но среднее значение 112 мкг/г выходит за пределы данного интервала. Существенно ли отличаются эти результаты? Какова вероятность, что они могли возникнуть случайно и что дальнейшие результаты этого нового аналитика будут указывать, что его результаты имеют отношение к первоначальному распределению?

Такая задача может быть решена с помощью t -распределения Стьюдента [8]. Это распределение определяет предел отклонения, которого можно ожидать с данной вероятностью для

каждой степени свободы, и существует в виде таблиц в руководствах по статистике и в сокращенном виде в руководствах по аналитической химии, таких, например, как руководство Вильсона и Вильсона [9]. В этом примере мы рассматриваем, согласуется ли новая серия результатов с $\bar{X}=112$ и $n=3$ с серией результатов с $\bar{x}=124$ и $s=6,5$.

Из этих данных мы можем вычислить

$$t = \frac{|\bar{X} - \bar{x}| \sqrt{n-1}}{s} = \frac{(124 - 112) \cdot \sqrt{2}}{6,5} = 2,7.$$

Сопоставление табличных t -значений с двумя степенями свободы $[=(n-1)]$ дает значение $t=2,7$ между вероятностью $P=0,10$ и $P=0,20$. Это означает, что имеется вероятность порядка 10—20% того, что новые результаты не будут отличаться от старых. Вероятность между 5 и 10% считается значительной, а менее чем 5% — весьма значительной. Таким образом, хотя мы можем сомневаться относительно новых результатов и можем считать желательными дальнейшие определения, нет доказательств того, что результаты существенно различны.

Другая, отчасти аналогичная задача заключается в сравнении серии результатов одной пробы с результатами, полученными от другой; эта задача иллюстрируется следующим примером.

В 1951 г. были опубликованы сравнительные результаты между лабораториями. Они содержали детальные данные приблизительно тридцати полных анализов двух образцов силикатных пород, диабазы W-1, о котором уже упоминалось ранее, и гранита G-1. Аналогичное сравнение между лабораториями в более ограниченном масштабе было предпринято автором в 1960—1962 гг. с использованием другого стандартного образца гранита R 117 с Шетландских островов. Итак, анализируемые материалы для двух исследований были различными. Теперь задача состоит в том, чтобы решить, есть ли основание с точки зрения статистики считать, что последние результаты для R 117 более совершенны, чем первоначальные результаты для G-1.

Эти две серии результатов можно сравнить рассмотрением дисперсий (s^2) для каждого компонента. Отношение большей дисперсии к меньшей известно как « F -значение», и вероятности этих « F -значений» можно определять из таблиц таким же способом, как и « t -значения». Отдельные результаты определения общего железа в обеих сериях полного анализа приведены в табл. 7 вместе с параметрами для обоих распределений, рассчитанных из этих отдельных значений (для стандартного образца G-1 приведены лишь первоначальные результаты из работы Шлехта и Стевенса [10]).

Таблица 7

Содержание общего железа в G-1 и R 117

	G-1				R 117	
	1,29	1,91	2,04	2,34	1,26	1,28
	2,47	1,86	1,92	1,94	1,02	1,32
	1,99	2,01	2,10	2,16	1,20	1,28
	2,26	2,99	1,84	1,84	1,29	1,30
	1,86	1,91	1,91	2,13	1,30	1,30
	2,20	2,27	1,88	1,90	1,30	1,36
	1,92	1,94	1,97	2,00		
	1,83	1,83				
n	30				12	
\bar{x} , %	2,02				1,27	
s , %	0,28				0,086	
c , %	14				6,8	

Следующая стадия заключается в формулировании «нуль-гипотезы», которая состоит в том, что между распределением значений для железа (R 117) и распределением значений для железа (G-1) нет значительных различий, т. е. того, что отношение дисперсий равно единице. Теперь задача состоит в том, чтобы вычислить F и вероятность его отклонения от единицы.

Однако перед выполнением этого необходимо рассмотреть, зависят ли стандартные отклонения этих серий результатов от величины среднего значения. Экспериментальные данные показывают, что для многих (но не всех) методов анализа существует определенная связь между этими двумя параметрами. В первом приближении эту связь можно считать линейной и ввести поправку так, чтобы иметь возможность сравнить обе дисперсии при одном и том же среднем значении; в рассматриваемом примере среднее значение равно 1,27% Fe_2O_3 . Поэтому стандартное отклонение для G-1 с поправкой будет определяться соотношением

$$s_{2(G-1)} = \frac{s_{1(G-1)} \cdot \bar{x}_{(R 117)}}{\bar{x}_{(G-1)}} = 0,18\%$$

Применяя поправку Бесселя:

$$s_{2(G-1)}^2 = \frac{(0,18)^2 \cdot n}{n-1} = 0,0335, \quad \text{где } n=30$$

и

$$s_{(R 117)}^2 = \frac{(0,086)^2 \cdot n}{n-1} = 0,0080, \quad \text{где } n=12$$

$$F = \frac{0,0335}{0,0080} = 42$$

В таблицах « F -распределений» нет значений для 29 степеней свободы (т. е. 30—1), и ближе всего значения для 30 степеней свободы, для которых $F=2,57$ на уровне 5% и $F=3,94$ на уровне 1%. Отсюда можно заключить, что «нуль-гипотеза» верна с вероятностью менее 1%, т. е. последние результаты гораздо ближе к истине.

ИСПЫТАНИЕ НА КРИТЕРИЙ СОГЛАСИЯ χ^2

Тесты, основанные на t -распределении или F -распределении, не являются единственными способами оценки геохимических данных. Многие из имеющихся теперь серий многочисленных данных можно перевести в частотные распределения и затем проверить на критерий согласия χ^2 . Его используют для оценки вероятности того, что данная серия экспериментальных результатов согласуется с данной теорией, как, например, вероятность того, что серия повторных определений одной пробы распределяется нормально около среднего значения, чего следует ожидать при использовании метода, свободного от систематических ошибок. В следующем примере серии значений для вольфрама в классе силикатных пород проверены на критерий согласия χ^2 с целью оценки подчиненности закону логнормального распределения.

В табл. 8 включены значения содержаний вольфрама в пятидесяти восьми пробах гранитных пород [11]. Это небольшое число результатов, и по ним нельзя сделать какое-либо заключение относительно характера распределения, но асимметрия распределения проявляется немедленно. Она подтверждается гистограммой результатов [11], и это наводит на мысль о том, что распределение логнормально. Среднее содержание из 58 результатов составляет 2,1 мкг/г, а стандартное отклонение 2,5 мкг/г. Геометрическое среднее \bar{x}_r (среднее логарифмических значений) 1,2 мкг/г и стандартное отклонение логарифмических значений s_r 0,49 lg мкг/г.

Таблица 8

Содержание (мкг/г) вольфрама в некоторых гранитных породах [11]

1,4	0,5	0,8	0,5	1,9	1,3	1,5	2,2	1,5	1,5
1,5	1,5	1,1	3,1	1,4	3,1	1,9	3,3	3,7	3,5
3,7	1,3	3,1	2,4	1,6	3,7	2,6	9,2	7,7	11,9
12,0	4,5	0,6	0,3	0,5	0,2	0,4	1,1	—	0,1
0,2	1,0	0,7	0,1	1,2	1,1	2,3	1,7	1,7	1,1
0,4	0,2	1,5	0,2	0,5	1,1	1,2	1,9		

Первоначальная таблица содержит подробное описание районов, из которых были отобраны эти образцы.

Теперь можно превратить результаты, приведенные в табл. 8, в частотное распределение с интервалами, равными стандартному отклонению. Этот прием показан в табл. 9 в виде «наблюдаемых частот».

Таблица 9

Значения для вольфрама, представленные в виде частотного распределения

Класс частоты	Наблюдаемая частота	Ожидаемая частота ^a
1. от $(\bar{x}_r - 3s_r)$ до $(\bar{x}_r - 2s_r)$ (от 0,041 мкг/г до 0,102 мкг/г)	3	1,3 } 9,2
2. от $(\bar{x}_r - 2s_r)$ до $(\bar{x}_r - s_r)$ (от 0,102 мкг/г до 0,4 мкг/г)	5	
3. от $(\bar{x}_r - s_r)$ до \bar{x}_r (от 0,4 мкг/г до 1,2 мкг/г)	18	19,8
4. от \bar{x}_r до $(\bar{x}_r + s_r)$ (от 1,2 мкг/г до 3,7 мкг/г)	25,5	19,8
5. от $(\bar{x}_r + s_r)$ до $(\bar{x}_r + 2s_r)$ (от 3,7 мкг/г до 11,6 мкг/г)	4,5	7,9 } 9,2
6. от $(\bar{x}_r + 2s_r)$ до $(\bar{x}_r + 3s_r)$ (от 11,6 мкг/г до 35 мкг/г)	2	

^a Рассчитана в предположении логнормальности из известного распределения частот в нормальном распределении (68% результатов с $\pm s$ от среднего \bar{x} , 95% — в пределах $2s$ и более 99% — в пределах $3s$).

Перед расчетом χ^2 необходимо учитывать ограничения, если таковые имеются. Для рассматриваемого примера имеется лишь два ограничения, о которых необходимо упомянуть. Общее число наблюдений должно быть большим, и ни один из классов частот не должен быть малочисленным. Чем больше общее количество

числовых значений, тем лучше; $n=58$ не очень большое число, но его считают достаточным (как низший предел можно считать $n=50$). Однако в каждом из классов 1, 5 и 6 в табл. 9 содержится менее пяти значений, которые являются наименьшими приемлемыми величинами для любого класса. Таких затруднений можно избежать, объединяя классы 1 и 2, а также классы 5 и 6.

Теперь значение χ^2 можно вычислить следующим образом:

$$\chi^2 = \sum \left(\frac{\text{наблюдаемая частота} - \text{ожидаемая частота}}{\text{ожидаемая частота}} \right)^2 = \\ = \frac{(1,2)^2}{9,2} + \frac{(1,8)^2}{19,8} + \frac{(5,7)^2}{19,8} + \frac{(2,7)^2}{9,2} = 2,75.$$

Так же как t -распределения Стьюдента и распределения F -значений, величины критерия согласия χ^2 находятся в руководствах по статистическому анализу. Они существуют как в виде таблицы значений, так и в виде графика значений χ^2 для нескольких вероятностей с различными степенями свободы. В примере имеется четыре класса частот, но знание трех из них автоматически дает четвертый. Поэтому имеется только три степени свободы. Табличному значению $\chi^2=2,75$ при трех степенях свободы соответствует вероятность P между 0,30 и 0,50. Другими словами, имеется 30—50%-ная вероятность того, что результаты на вольфрам в гранитных породах образуют часть логнормального распределения. Это рассматривается как очень хорошее согласие между наблюдаемой и ожидаемой частотами.

Следует отметить, что слишком хорошее согласие вызывает подозрения. Хотя и возможны редкие случаи, когда наблюдаемые частоты точно соответствуют ожидаемым частотам ($P=1,0$), но, если такая ситуация возникает, для доказательства расчетов необходима проверка.

Эти примеры приведены лишь как введение к применению статистических методов; для более детального или более углубленного анализа результатов необходимо обратиться к таким руководствам, как «Statistical Methods for Research Workers» by R. A. Fisher (Oliver and Boyd, 13th edition, Edinburgh, 1963) или «Design and Analysis of Industrial Experiments» by O. L. Davies (Oliver and Boyd, 2nd edition, Edinburgh, 1965)*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fairbairn H. W., Geochim. Cosmochim. Acta, 4, 143 (1953).
2. Chalmers R. A., Page E. S., Geochim. Cosmochim. Acta, 11, 247 (1957).

* См. также: *Налимов В. В.*, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, М., 1960; *Доерфель К.*, Статистика в аналитической химии, изд-во «Мир», М., 1969.— *Прим. ред.*

3. *Chayes F.*, Amer. Mineral., 38, 784 (1953).
4. *Mercy E. L. P., Saunders M. J.*, Earth Planet. Sci. Lett., 1, 169 (1966).
5. *Hinchen J. D.*, J. Gas Chromatog., 5, 641 (1967).
6. *Ahrens L. H., Fleischer M.*, U. S. Geol. Surv. Bull., 1113, 89, 1960.
7. *Fleischer M.*, Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 1263 (1965).
8. *Gosset W. S.*, Biometrika, 6, 1 (1908).
9. *Wilson C. L., Wilson D. W.*, Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier, Vol. 1a, 1959.
10. *Schlecht W. G., Stevens R. E.*, U. S. Geol. Surv. Bull., 980, p. 7, 1951.
11. *Jeffery P. G.*, Geochim. Cosmochim. Acta, 16, 278 (1959).

7

ГЛАВА

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Полный обзор распространенности, геохимии и распределения щелочных металлов в силикатных и других породах привели Хейер и Адамс [1], они обобщили также и аналитические данные для всех пяти элементов.

Литий. Большинство силикатных пород содержит 20—40 · 10⁻⁴% лития, однако известны многие примеры пород, содержащих большие количества лития, например породы гранитного массива [2] содержат 0,023% и 0,014% Li₂O. Тейлор [3] рассматривает концентрацию выше 0,01% как указывающую на крайнюю степень фракционирования, позволяющую отнести породу к поздней стадии с высоким содержанием продукта. Это фракционирование проявляется в его крайней форме в пегматитах с кристаллизацией таких минералов лития, как лепидолит, сподумен, циннвальдит, петалит и других, менее часто встречающихся.

Натрий и калий. Все силикатные породы и минералы содержат как натрий, так и калий в количествах, варьирующих от 0,01% в некоторых ультраосновных породах, таких, как дунит и перидотит, до 10% K₂O или 15% Na₂O в минералах полевого шпата. Породы, содержащие большие количества калия или натрия, редки, и большинство образцов содержат оба щелочных металла почти в одинаковых количествах порядка 1—6% Na₂O и 0,5—6% K₂O. Оба элемента относятся к основным компонентам многих породообразующих минералов, особенно группы щелочного полевого шпата, и всегда определяются при полном химическом анализе силикатных пород или минералов.

Рубидий. По химическим свойствам, ионному радиусу, электроотрицательности, потенциалу ионизации рубидий очень напоминает калий. Эти два металла весьма сходны, и их количественное соотношение довольно постоянно $K : Rb \approx 230 : 1$ [4].

Основные и ультраосновные породы с низким содержанием калия содержат мало и рубидия (до 0,003%), в то время как граниты и другие породы, сравнительно богатые калием, содержат 0,01—0,02% рубидия. Малые различия в величине ионов приводят к медленному обогащению поздних пород калием, и, как следствие, поздние стадии гранитов могут содержать сотые доли процентов рубидия с соотношением $K : Rb$ менее чем 150 : 1. Крайняя степень дифференциации может доходить до пегматитов даже с меньшим соотношением, но в отличие от цезия рубидий не образует отдельных минералов. Известны также породы с необычно высоким калий-рубидиевым соотношением (400 : 1); объяснение такой аномалии дает в своих работах Тейлор [3].

Цезий. Большинство силикатных пород содержат лишь $n \cdot 10^{-4}\%$ цезия. Большая величина иона цезия ограничивает возможность замещения им других элементов в силикатных структурах, хотя в случае калия это возможно. Цезий имеет тенденцию концентрироваться в поздних породах, особенно в гранитах поздней стадии, где он встречается в количествах 0,01—0,03% и в граничных пегматитах, где может кристаллизоваться поллучит, силикат алюминия и цезия, содержащий 30—40% Cs_2O .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Весовые методы

Для определения всех пяти щелочных металлов долгое время использовали весовые методы, требующие тщательного отделения суммы щелочных металлов от кремнезема, алюминия, кальция и других элементов. Для этой цели чаще всего применяли метод, описанный впервые Л. Смитом [5]. Он состоит в разложении пробы прокаливанием с хлоридом аммония и карбонатом кальция. Щелочные металлы выделяют затем выщелачиванием водой и отделяют от небольшого количества кальция, перешедшего в раствор. Сульфаты переводят в хлориды, а введенные аммонийные соли удаляют отгонкой. Некоторые авторы [6] утверждают, что необходимы специальные меры предосторожности, чтобы обеспечить полное выделение лития вместе с остальными щелочными металлами. Смесь остатка хлоридов, полученную после отгонки аммонийных солей, осторожно прокаливают и взвешивают перед разделением на индивидуальные щелочные металлы.

Другим из возможных методов разложения силикатных пород и выделением щелочных металлов в виде хлоридов является выпаривание пробы с плавиковой кислотой и осаждение железа, алюминия, кальция и других элементов аммиаком и карбонатом аммония. Этот метод впервые разработал Берцелиус [7].

Отделение лития основано на растворимости хлорида лития в таких органических растворителях, как изобутанол, пентанол, пиридин или эфирно-спиртовые смеси. Определение часто заканчивают перед взвешиванием переводом хлорида лития в сульфат. Весовой метод не достаточно чувствителен для определения лития в большинстве силикатных пород и используется лишь для образцов с высоким содержанием этого элемента.

Натрий и калий обычно определяли последующим осаждением калия хлороплатиновой кислотой, хлорной кислотой или кобальтинитритом натрия.

Нерастворимые соли калия отфильтровывают и непосредственно взвешивают, хотя для этой цели известно и несколько косвенных вариантов. Натрий обычно определяют по разности, однако некоторые аналитики предпочитают осаждать натрий в виде тройного ацетата урана и цинка или другого двухвалентного металла. Во всех этих методах осаждения необходимо вводить поправки на растворимость солей калия или натрия и ни один из весовых методов нельзя считать идеальным.

Отделение рубидия и цезия от калия и друг от друга даже в присутствии значительных количеств двух первых элементов проводят редко, и в этих случаях полученные результаты не всегда надежны.

Фотометрия пламени

Все прежние весовые методы определения этих пяти щелочных металлов заменены теперь полностью вновь разработанными физическими методами, такими, как фотометрия пламени и атомно-абсорбционная спектроскопия. Эти методы, применимые и для других элементов, особенно ценны для группы щелочных металлов.

Фотометрия пламени основана на измерении эмиссии света пламени, в которое непрерывно вводится анализируемый раствор. Эмиссионный спектр всех щелочных металлов очень прост, он состоит из видимой линии или дуплета, известного как резонансная линия (или линии) и соответствующего переходу между низким возбужденным состоянием и основным состоянием, а также слабых линий, относящихся к другим переходам (табл. 10).

Литий и натрий слабо ионизируются в обычно применяемых пламенах в противоположность другим щелочным металлам,

Таблица 10

Спектры эмиссии пламени щелочных металлов

	Резонансные линии, нм		Другие используемые линии, нм		
Литий	670,8		323,3	610,4	
Натрий	589,0	589,6	330,2	818	819
Калий	766,5	769,9	404,4		
Рубидий	780,0	794,8	420,2	421,6	
Цезий	852,1	894,4	455,5		

у которых степень ионизации возрастает в следующем порядке: К, Rb, Cs. В случае цезия большая часть металла в пламени находится в ионизованном состоянии. Это приводит в значительной степени к снижению чувствительности на цезий и вообще к снижению чувствительности в ряду от натрия к цезию (табл. 11).

Таблица 11

Пределы обнаружения щелочных металлов

Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, мкг/мл
Литий	670,8	0,0001
Натрий	589,0	0,0001
Калий	766,5	0,001
Рубидий	780,0	0,05
Цезий	852,1	1,0

Цифры, приводимые в качестве пределов обнаружения для щелочных металлов, могут ввести в заблуждение, так как они зависят не только от свойств эмиссии пламени для данных условий получения пламени, но и от присутствия или отсутствия других элементов, концентраций кислот и анионов, а также от реакции фотоэлементов на определенную длину волны. Приводимые цифры взяты из описания к прибору, на котором проводили исследование [8]. Они могут служить ориентировочными данными по чувствительности, которые, вероятно, можно получить, работая с хорошим прибором.

Одним из путей повышения чувствительности к отдельному элементу в данном растворе является введение в пламя второго,

легко ионизируемого элемента, такого, например, как другой щелочной металл. Это приводит к снижению степени ионизации определяемого элемента и таким образом увеличивает долю атомов определяемого элемента, способных к переходу, что дает рост интенсивности резонансных линий. При высоких концентрациях щелочи наблюдается некоторое уменьшение эмиссии за счет самопоглощения. Этот эффект особенно заметен для лития и натрия [9] и может быть сведен до минимума в работе при повышенном разбавлении. Калибровочные графики для щелочных металлов представляют собой прямую линию только в области низких концентраций, однако возможные отклонения от линейности не мешают использованию этого графика. Концентрационный интервал, выше которого калибровочный график является прямой линией, уменьшается в ряду Li, Na, K, Rb и Cs.

Таблица 12

Помехи, возникающие при определении щелочных металлов

Помеха	Причина возникновения	Способ устранения
Непрерывная или фоновая эмиссия	Спектральная эмиссия растворителя, щелочных металлов и других элементов	1) Откорректировать фон или 2) использовать регистрирующее устройство с автоматической установкой длины волны
Влияние излучения	Повышается или гасится щелочными и другими элементами, присутствующими в пламени	1) Применять стандарты, содержащие эти элементы 2) Применять «буфер излучения» 3) Сначала выделить отдельные щелочные металлы
Характер спектра	Близость других спектральных линий	1) Использовать или регистрирующее устройство с автоматической установкой длины волны или 2) выделить соответствующие элементы
Различия в используемом растворе или в характеристиках пламени	Изменение поверхностного натяжения, вязкости, кислотности или концентрации солей, давления воздуха или горючего газа	Стандартизировать условия, применяемые при подготовке раствора и измерении эмиссии пламени

Для получения хороших результатов методом фотометрии пламени необходимо стандартизовать условия, используемые при работе с прибором (давление газа, давление воздуха, соотношение горючего газа и воздуха), а также настройку прибора (ширина щели, разрешающая способность) и условия, используемые для приготовления анализируемого раствора (концентрация кислоты и соли). Влияние других элементов на эмиссию пламени щелочных металлов часто можно уменьшить введением в анализируемый раствор «буфера излучения» [10], такого, как сульфат аммония. Для точного определения малых количеств одного щелочного металла в присутствии очень большого избытка другого пока еще не найдено простого пути. Очень многие силикатные породы содержат как натрий, так и калий почти в одинаковых, благоприятных для анализа, количествах, и приемлемые результаты для этих двух металлов можно получать совершенно простым методом.

Помехи при определении щелочных металлов методом фотометрии пламени приведены в виде табл. 12. Более полно ознакомиться с устранением этих помех можно в специальных руководствах по применению фотометрии пламени [9] и исследованию щелочных металлов [11].

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Как видно из табл. 12, методы эмиссии пламени подвержены некоторым помехам, как прямым, так и косвенным, которые необходимо учитывать, чтобы получить точные результаты. Некоторых ошибок можно избежать, используя атомно-абсорбционную спектроскопию, хотя помехи, связанные с применением «распылителей» (называемых также «форсунками») для введения раствора в пламя, очевидно остаются.

Для определения щелочных металлов обычно применяемые лампы с полым катодом заменяют лампами с разрядом, которые являются источниками стабильного линейного излучения. Так же как в спектрофотометрии между поглощаемым светом и концентрацией поглощающих частиц в пламени существует логарифмическая зависимость. Калибровочные графики для щелочных металлов прямолинейны или близки к прямолинейным в используемом интервале концентраций. Так же как в методе фотометрии пламени, высшая чувствительность достигается при использовании резонансной линии. Длины волн, рекомендуемые для определения отдельных щелочных металлов, приведены в табл. 13. В этой же таблице указаны «минимально обнаруживаемые концентрации», приводимые Биллингсом и Адамсом [12] при работе на двулучевом спектрофотометре с модуляцией. Эти предельные концентрации могут меняться от прибора к прибору

в зависимости от конструкции и высоты горелки, природы горючего газа, соотношения горючего газа и воздуха и некоторых аналогичных факторов.

Таблица 13

Длины волн, используемые при атомно-абсорбционном определении щелочных металлов

Элемент	Длина волны, нм	Минимально обнаруживаемая концентрация [12], мкг/мл
Li	670,8	
Na	589,0	0,01
	330,2	10
K	766,5	0,01
	404,4	50
Rb	780,0	0,1
Cs	852,1 ^a	

^a Для прибора фирмы „Unicam“ типа SP 90B.

Ряд работ, кроме вышеупомянутой [12], приводят описание определения натрия и калия в силикатных породах атомно-абсорбционной спектроскопией. В последних работах даны также методы определения лития в силикатных породах [13] и рубидия в породах и минералах [14]. Так же как в методах фотометрии пламени, перед определением рубидия к растворам необходимо добавлять калий. Востерс и Дойч [14] рекомендуют также добавлять лантан как буфер для пламени и приводят для рубидия значения от $0,5 \cdot 10^{-4}\%$ до $3 \cdot 10^{-4}\%$, полученные без помощи химического разделения. Растворы, приготовленные для определения щелочных металлов методом фотометрии пламени, можно использовать также и для определений методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Хроматографическое разделение щелочных металлов

Одним из наиболее эффективных путей разделения смесей щелочных металлов является ионообменная хроматография. Для подобных разделений можно использовать такие смолы, как дауэкс 50 [15] или амберлит 120 [16], так как все пять элементов образуют в растворе четко выраженные положительные ионы. О хорошем методе отделения натрия от калия сообщено в работе [17], а в работе [18] говорится об успешном разделении

рубидия и цезия. Однако для массовой работы и определения всех пяти щелочных металлов эти методы не идеальны.

Фосфомолибдат аммония можно использовать как неорганический ионообменник, в котором ионы аммония могут замещаться щелочными металлами. Такой материал, смешанный с асбестом и помещенный в короткие колонки, оказался особенно ценным для разделения рубидия и цезия [19—21].

В следующих разделах детально изложены методы определения каждого из щелочных металлов. Сначала приведен метод для определения натрия и калия, включающий разложение пробы плавиковой и хлорной кислотами и использование «буфера излучения». Этот метод прост в применении и дает хорошие результаты для тех пород, в которых оба элемента присутствуют в средних количествах. Кроме того, включены методы для пород, содержащих малые количества натрия и калия и для определения лития, рубидия и цезия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Для разложения силикатных минералов, присутствующих в породе, и для удаления кремнезема отгонкой применяют смесь плавиковой и хлорной кислот. В большинстве случаев после такой обработки остается небольшой остаток, которым можно пренебречь, хотя при особенно точной работе этот остаток должен быть отфильтрован и проанализирован отдельно (примечание 1). Описанный метод предназначен для исполнения на спектрофотометре фирмы «Uniscam» типа SP 900, однако его легко применить и для работы с другими аналогичными приборами с низкотемпературной горелкой или горелкой, работающей на воздушно-пропановой смеси.

Методика

Реагенты. Безводный сульфат натрия.

Сульфат калия.

Стандартный раствор смешанных сульфатов щелочных металлов, содержащий по 100 мкг/мл натрия и калия, приготовленный, как описано ниже.

Раствор буфера излучения. Растворяют 100 г сульфата аммония марки ч. д. а. в воде и разбавляют до 1 л.

Ход анализа. В платиновую чашку берут точную навеску, приблизительно 0,1 г, тонкоизмельченной силикатной породы, смачивают небольшим количеством воды и добавляют 10 мл концентрированной хлорной кислоты (70%-ной) и 10 мл концентрированной плавиковой кислоты. Помещают чашку на

холодную плиту и постепенно повышают температуру до начала выделения паров хлорной кислоты. Снимают чашку с плиты, охлаждают, смывают вещество со стенок небольшим количеством воды и добавляют новую порцию в 5 мл плавиковой кислоты. Снова помещают чашку на горячую плиту, которая несколько охладилась, и снова медленно поднимают температуру, как указано выше, на этот раз продолжают нагревание содержимого чашки до обильного выделения паров. Продолжают дымление до получения почти сухого остатка, затем помещают чашку под инфракрасную лампу и нагревают, пока остаток полностью не станет сухим и не будет заметно дальнейшее выделение паров хлорной кислоты. Оставляют чашку до охлаждения.

Добавляют к остатку 5 мл концентрированной хлорной кислоты (примечание 2), нагревают до разрушения пека, а затем добавляют 10 мл воды. Осторожно нагревают на горячей плите до полного растворения растворимого материала, охлаждают, переносят раствор в мерную колбу емкостью 500 мл (примечание 3), добавляют 20 мл буферного раствора и доводят до метки водой. Приготавливают также холостой раствор, используя те же количества реагентов, без участия анализируемого материала.

Устанавливают на пламенном спектрофотометре соответствующую аналитическую линию во время распыления воды, а чувствительность устанавливают при полном отклонении шкалы во время распыления стандартного раствора с концентрацией 10 мкг/г натрия (при 589 нм) или калия (при 766,5 нм). Установление чувствительности влияет на положение линии, и может оказаться необходимым проверить ее положение 2—3 раза. Когда регулировка закончена, вводят через распылитель раствор холостой пробы и анализируемый раствор, регистрируя эмиссию пламени при обеих длинах волн, и рассчитывают содержание щелочных металлов в пробе, используя калибровочные графики.

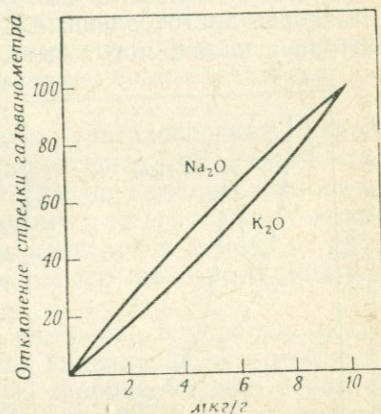
В тех случаях, когда спектрофотометр снабжен автоматической установкой длины волны и самописцем, сигнал пламени для каждого элемента можно записать в виде спектра. Холостой раствор и полный контроль стандартных растворов должны исследоваться в аналогичных условиях. Для натрия запись ведут в интервале от ~ 560 до 620 нм, а для калия — от 730 до 820 нм.

Построение калибровочного графика. Сушат небольшие количества сульфатов натрия и калия в сушильном шкафу и оставляют до охлаждения в эксикаторе. Берут точную навеску, 0,2291 г безводного сульфата натрия и 0,1850 г сульфата калия, в тот же стакан, растворяют в воде и разбавляют до 1 л в мерной колбе. Этот раствор содержит 100 мкг/мл Na_2O и 100 мкг/мл K_2O . Приготавливают стандартный раствор с концен-

трацией 10 мкг/мл разбавлением 25 мл этого запасного раствора, отобранного с помощью пипетки. Прибавляют 10 мл раствора буфера излучения и доводят до метки разбавленной хлорной кислотой и водой (примечание 3) в мерной колбе емкостью 250 мл.

Приготавливают также раствор, содержащий 40 мкг/мл каждого элемента, разбавляя 100 мл запасного раствора, отбираемого пипеткой, и доводя до объема 250 мл водой в мерной колбе. Теперь готовят серию калибровочных растворов разбавлением объемов 5, 10, 15 и 20 мл последнего раствора, содержащего 40 мкг/мл. Прибавляют к этим порциям по 4 мл раствора буфера излучения и каждый доводят в мерной колбе до объема 100 мл разбавленной хлорной кислотой (примечание 2). Эти новые растворы содержат 2, 4, 6 и 8 мкг/мл каждого элемента, и их вместе со стандартным раствором 10 мкг/мл используют для построения калибровочного графика. Измеряют эмиссию пламени каждого из этих растворов после

Рис. 9. Калибровочный график на натрий (при 589 нм) и калий (при 766,5 нм); пламенный фотометр SP 900.



предварительной установки аналитической линии прибора и проверки чувствительности, как описано выше. Строят графики для натрия и калия. Оба графика, как видно из рис. 9, слегка вогнуты, но в противоположных направлениях.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Этот незначительный остаток содержит циркон и турмалин, присутствующие в породе, вместе с другими минералами, трудноразлагаемыми плавиковой кислотой. Эти минералы редко содержат более чем следовые количества щелочных металлов, и ошибка, вводимая из-за пренебрежения этими малыми количествами, часто находится в пределах экспериментальной ошибки метода. Если количество остатка указывает на то, что большая часть анализируемого материала не разложилась, то может быть применен метод разложения по Л. Смитю (см. ниже).

2. Распыляемый в пламени раствор образца, холостой раствор и все стандартные растворы должны иметь одинаковую концентрацию кислоты. В применимом здесь методе принята концентрация 10 мл концентрированной (70%-ной) хлорной кислоты в 1 л.

3. Навеска анализируемого материала и объем конечного раствора могут меняться в зависимости от содержания щелочных металлов в пробе, но конечный раствор должен иметь определенную кислотность и содержать 4 г/л сульфата аммония.

4. Аналогичный калибровочный метод можно применить и к прибору, снабженному фильтрами, исключение состоит в том, что фильтр для калия пропускает также небольшое количество излучения натрия, поэтому необходимо приготовить калибровочный график со стандартным раствором натрия, используя фильтр для калия так, чтобы это влияние могло быть учтено.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ

Простой метод, описанный выше для определения натрия и калия, может быть распространен также и на определение лития, присутствующего в породах. Для этого необходима несколько большая чувствительность прибора, однако она лежит в доступных пределах для большинства современных приборов. Растворы, приготовленные, как описано выше, для определения натрия и калия, могут быть использованы непосредственно для измерения количества лития, но для пород, содержащих только $n \cdot 10^{-4}\%$ лития, концентрацию раствора желательно увеличить.

Из всех щелочных металлов литий оказывает наименьшее влияние на спектры пламени других элементов и меньше подвержен их воздействию [22]. Во многих случаях

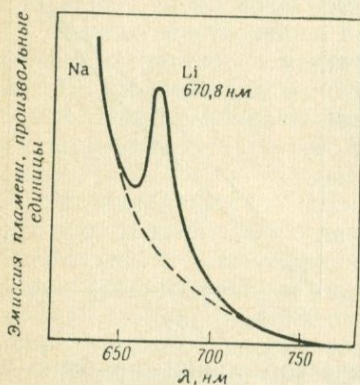


Рис. 10. Кривая записи, показывающая присутствие лития в нефелиновом сиените (образец R 204, содержание Li 0,005%).

этим небольшим влиянием можно пренебречь. Для выполнения точных определений необходимо знать количества натрия и калия в анализируемом растворе и аналогичные количества этих веществ должны быть добавлены к стандартным растворам, используемым при построении калибровочного графика на литий.

Наиболее интенсивной линией лития является резонансная линия 670,8 нм. Для концентраций лития, встречающихся в большинстве силикатных пород, ощущается влияние от дуплета натрия при 589 нм. Простейшим путем наблюдения сигнала лития является использование пламенного фотометра, снабженного автоматической регулировкой длины волны и автоматической записью. Типичная запись следовых концентраций лития в интервале от 600 нм до 750 нм показана на рис. 10. Анализированной пробой был нефелин-сиенит с содержанием лития 0,005%, и сигнал лития при 670,8 нм ясно виден выше линии наклона, образующей эмиссией фона от натрия.

МАЛЫЕ КОЛИЧЕСТВА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОДАХ

Некоторые из ультраосновных пород содержат лишь небольшие количества натрия и калия. При необходимости получения надежных результатов содержания щелочных металлов на этом уровне концентраций необходимо обратить особое внимание на детали определения. В работе [23] было установлено, что при использовании прибора с высокой чувствительностью, требуемой для определения таких малых количеств щелочных металлов, большую часть эмиссии может составлять фон. При анализе авторами материала метеоритов и пироксенитов поправки на фон были значительны. Простейшим путем получения таких поправок, несомненно, является регистрация спектра эмиссии пламени на приборе с автоматической регулировкой волны и записью на ленте.

В своих исследованиях некоторых ультраосновных пород (серпентины, перидотиты, дуниты, пироксениты, тальковый сланец и др.) Гамильтон и Маунтджой [24] проводили калибровку прибора при добавке к анализируемому раствору малых количеств натрия и калия. Этот прием компенсирует помехи от других элементов и повышает влияние одного щелочного металла на другой.

Ход анализа. Пробу готовят, растворяя 1 г породы, выпаривая ее досуха с концентрированной плавиковой кислотой и смесью ее доцентрализованной серной и хлорной кислот, с последующим растворением влажного остатка в 20 мл 0,5 н. соляной кислоты. Нерастворимый остаток отфильтровывают и отбрасывают. Фильтрат разбавляют до 50 мл водой и берут две аликвотных части по 5 мл на анализ. Разбавляют одну аликвотную часть 5 мл воды, а другую — 5 мл воды, содержащей по 5 мкг/мл натрия и калия. Вводят каждый из этих растворов в пламя фотометра и заканчивают определение обычным путем.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ В СЛЮДАХ

Необходимость в очень точных определениях калия подчеркивалась в связи с геологическим возрастом пород, который может быть определен при наличии точных данных о соотношении $^{40}\text{Ar} : ^{40}\text{K}$. Присутствующие малые количества аргона легко могут быть выделены и определены изотопным методом масс-спектрометром. Калий может также легко быть определен фотометрией пламени. Точность и воспроизводимость, получаемые обычными методами, такими, как указано выше, хотя и приемлемы для большинства петрографических целей, не приемлемы для геохронологических целей.

Метод пламенной фотометрии для этого точного определения предложили Абби и Максвелл [25]. Согласно этому методу, анализируемый материал разлагают плавиковой и серной кислотами, избыток плавиковой кислоты удаляют дымлением. После добавления известного количества сульфата магния избыток серной кислоты снова удаляют в результате выпаривания досуха. Сульфаты прокаливают, охлажденный осадок выщелачивают теплой водой, образовавшуюся суспензию фильтруют, получают нейтральный сульфатный раствор, содержащий щелочные металлы, магний и другие элементы. Затем определяют приблизительные соотношения щелочных металлов и готовят нейтральный сульфатный раствор, соответствующий по составу анализируемому раствору. Конечное определение калия выполняют на пламенном фотометре, используя этот раствор с добавками калия в качестве стандарта.

Ход анализа. В платиновые чашки емкостью 100 мл берут две точные навески, по 1 г, тонкоизмельченной породы (см. гл. 2 о подготовке слюд к анализу) и добавляют 5 мл воды, 2 мл 20 н. серной кислоты и 5 мл плавиковой кислоты. Затем закрывают чашки и нагревают на кипящей водяной бане до разложения проб. Смывают и удаляют крышки, добавляют по 2—3 мл концентрированной плавиковой кислоты и выпаривают досуха на кипящей водяной бане. Вращают каждую чашку осторожно над пламенем горелки до полного выделения паров серной кислоты и оставляют до охлаждения. Споласкивают стенки чашек небольшим количеством воды и нагревают на кипящей водяной бане до получения прозрачного раствора (неразложившийся и визуально заметный материал на этой стадии можно обработать дополнительно плавиковой кислотой).

Добавляют достаточное количество раствора сульфата магния, соответствующее 60 мг магния, перемешивают и выпаривают досуха. Нагревают на песочной бане до прекращения выделения паров серного ангидрида, затем осторожно нагревают над горелкой до нового выделения паров серного ангидрида и, наконец, энергично нагревают над полным пламенем горелки до полного удаления паров. Оставляют до охлаждения. Смачивают остаток ~10 мл воды, закрывают и нагревают на кипящей водяной бане. Споласкивают и удаляют крышку, разрушают остаток и выпаривают суспензию досуха. Повторяют прокаливание для удаления серного ангидрида, который мог остаться от первого прокаливания. Оставляют до охлаждения.

Добавляют 25 мл воды, закрывают и нагревают по крайней мере 30 мин. Декантируют раствор на плотный фильтр, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 200 мл. Повторяют выщелачивание и декантирование дважды, используя каждый раз по 10 мл воды и выщелачивая в течение 10 мин. Наконец, смы-

вают остаток на фильтр и промывают его 3—4 раза водой. Собирают фильтрат, доводят до метки водой и хранят в полиэтиленовом сосуде в готовом виде для введения в пламя фотометра.

РАЗЛОЖЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ МЕТОДОМ Л. СМИТА [5]

Этот метод разложения давно предложен для определения щелочных металлов в силикатных породах и минералах и лишь недавно заменен разложением с помощью плавиковой кислоты. Некоторые минералы особенно устойчивы к разложению плавиковой кислотой, и для них может быть рекомендовано разложение по методу Л. Смита.

Для такого разложения применяют специально изготовленные тигли, имеющие некоторые преимущества; они сравнительно дороги и, по-видимому, не оправдывают себя, если их применять для ограниченного количества анализов. При работе тигель закрывают плотно подогнанной крышкой и вставляют в асбестовый лист, как показано на рис. 11, так, чтобы верх-

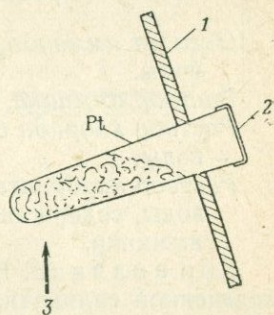


Рис. 11. Прибор для разложения силикатных пород методом Л. Смита.

1 — лист асбеста; 2 — плотно закрывающаяся крышка;
3 — пламя горелки.

няя часть тигля оставалась холодной, особенно в начальной стадии разложения пробы. Для этого определения можно использовать также обычные платиновые тигли. Их также вставляют в отверстие в листе асбеста, который в это время поддерживают в наклонном состоянии. Крышка должна быть холодной, особенно на начальной стадии разложения. Это достигается путем установки на ней стакана емкостью 50 мл, наполненного ледяной водой. Перед тем как увеличить пламя, стакан удаляют, окончательное прокаливание проводят при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$. Такая температура необходима для полного разложения всех силикатных минералов.

Применяемые реагенты, особенно хлорид аммония и карбонат кальция, должны быть выбраны с низкими значениями холостых опытов, т. е. содержащими лишь очень малые количества щелочных металлов. Эти малые количества должны быть тщательно определены, и должна быть введена соответствующая поправка. Гровс [26] считает, что значения холостой пробы для лучших из доступных реагентов должны быть порядка 3—5 мг щелочных

металлов в расчете на смешанные хлориды. Для смеси карбоната кальция и хлорида аммония, указанной Гровсом, типичные холостые значения были: 3,1 мг NaCl и 1,3 мг KCl. Содержание щелочных металлов в карбонате аммония также оказывает влияние на значение холостой пробы, но основная часть их приходится на карбонат кальция. Содержание щелочных металлов в некоторых сортах карбоната кальция можно снизить путем повторной промывки кипящей водой с последующей сушкой и измельчением.

Методика

Реагенты: Карбонат кальция }
 Хлорид аммония } с низким содержанием
 Карбонат аммония } щелочных металлов

Оксалат аммония. 1 г оксалата аммония растворяют в 100 мл воды.

Раствор аммиака, 9 М.

Раствор хлорида бария. 1 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл воды.

Раствор карбоната аммония. 10 г реагента растворяют в 50 мл воды, содержащей несколько капель концентрированного аммиака.

Ход анализа. Берут точную навеску, около 0,5 г, тонкоизмельченной силикатной породы в агатовую ступку и добавляют 0,5 г кристаллического хлорида аммония и 4 г карбоната кальция. Обе навески берут с точностью до миллиграмма. Тщательно перемешивают их вместе. Эта операция имеет существенное значение, все частицы должны быть измельчены до тончайшей пудры.

Измельченный материал переносят в платиновый тигель Л. Смита, очищая ступку при помощи маленькой кисточки. Измельчают в ступке дополнительно 0,5 г карбоната кальция и добавляют к смеси в тигле. Закрывают тигель крышкой и помещают в асбестовый лист, как показано на рис. 11.

Нагревают тигель сначала на очень малом пламени. В результате реакции начинает выделяться газообразный аммиак; такой режим выдерживают в течение нескольких минут от начала нагревания. На этой стадии не должно наблюдаться выделения паров хлорида аммония.

Продолжают нагревание ~30 мин, после чего не должно выделяться свободного аммиака. Удаляют платиновую крышку, прокалывают для удаления конденсата хлорида аммония, возвращают крышку на место и поднимают температуру на дне

тигля до темно-красного каления. Продолжают нагревание в течение часа, постепенно повышая температуру до полного пламени горелки Мекера. Если начальная стадия прокаливания выполнена тщательно, выделяются лишь очень малые количества хлорида аммония.

Когда разложение закончено (примечание 1), оставляют тигель с содержимым охладиться, снимают платиновую крышку и помещают тигель и крышку в платиновую, полиэтиленовую или нержавеющую стальную чашку. Покрывают тигель водой и выдерживают на кипящей водяной бане ~30 мин. Споласкивают и удаляют платиновый тигель и крышку. Отфильтровывают нерастворимый остаток на плотный фильтр и хорошо промывают горячей водой. Смывают остаток обратно в чашку и снова выдерживают с водой на кипящей водяной бане. Фильтруют, как ранее, промывают остаток горячей водой. Объединяют фильтраты, содержащие теперь щелочные металлы, присут-

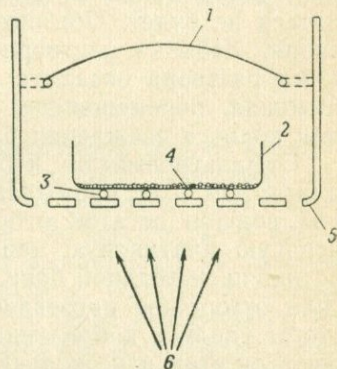


Рис. 12. Прибор для отгонки аммонийных солей.

1 — защитное стекло; 2 — платиновая чашка; 3 — кварцевые стержни; 4 — сухая соль; 5 — стальной ящик с перфорированным основанием; 6 — кольцевая горелка.

вовавшие в силикатной породе, и остаток отбрасывают (примечание 2).

Добавляют к объединенным фильтратам 1 мл разбавленного аммиака вместе с 10 мл раствора карбоната аммония и нагревают до кипения. Кальций, присутствующий в анализируемом растворе, осаждается при этом в виде карбоната кальция. Отфильтровывают этот осадок на большой плотный фильтр и хорошо промывают горячей водой. Фильтрат сохраняют. Растворяют остаток в минимальном количестве разбавленной соляной кислоты, доводят ~ до 250 мл водой и снова осаждают кальций с новыми 10 мл раствора карбоната аммония. Снова отфильтровывают осадок на большой плотный фильтр и хорошо промывают горячей водой. Остаток отбрасывают, а оба фильтрата и промывную жидкость объединяют.

Переносят раствор в большую платиновую чашку и выпаривают полностью досуха на кипящей водяной бане, выдерживая чашку на бане 15—30 мин после появления сухих солей, чтобы обеспечить полное удаление воды. Переносят чашку на воздушную баню (рис. 12) в вытяжной шкаф и осторожно нагревают

для удаления всех аммонийных солей. Следят за тем, чтобы нагрев был не слишком энергичным, иначе возможны механические потери щелочных солей. Продолжают процесс сублимации до прекращения выделения аммонийных солей, но избегая перегрева остатка.

Оставляют чашку охладиться, смывают стенки чашки несколькими миллилитрами воды и затем сливают раствор в маленький стакан. Добавляют 1 каплю раствора хлорида бария. При наличии сульфатов на этой стадии анализа образуется нерастворимый сульфат бария. Если осадок образовался, дают возможность ему осесть и затем добавляют вторую каплю раствора хлорида бария. Продолжают добавление раствора хлорида бария таким путем до тех пор, пока осадок больше появляться не будет. Обычно требуется не более 2—3 капель раствора. Избытка раствора следует избегать. Теперь добавляют 1 мл раствора оксалата аммония и 1 мл раствора карбоната аммония, перемешивают и оставляют раствор стоять на ночь для полного осаждения бария и оставшегося кальция.

Отфильтровывают небольшой остаток на плотный фильтр диаметром 7 см, промывают 3 раза небольшим количеством теплой воды и остаток отбрасывают. Переносят фильтрат в маленькую платиновую чашку и полностью выпаривают досуха на кипящей водяной бане, как описано выше. Совершенно сухие соли осторожно нагревают в приборе, показанном на рис. 12, чтобы удалить добавленные аммонийные соли, и затем растворяют остаток в нескольких миллилитрах воды. Фильтруют для удаления нерастворимого материала, добавляют 0,5 мл 6 н. соляной кислоты и выпаривают фильтрат в чистом взвешенном платиновом тигле или чашке.

Когда соли станут сухими, их осторожно прокалывают на горелке Бунзена, пока они не начнут оплавляться с краев. Оставляют охладиться и взвешивают в виде щелочных хлоридов.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Прокаливание, применяемое в течение 1 ч на горелке Мекера, позволяет полностью разложить большинство силикатных пород. Время прокаливания должно быть увеличено, если порода содержит большое количество пироксена, амфибола или слюд.

2. Этот остаток необходимо проверить на полноту разложения растворением в разбавленной соляной кислоте. Полупрозрачные хлопья кремнезема, вероятно, отделятся, но тяжелого остатка неразложившегося материала остаться не должно.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Теоретически нет причин не применять описанные выше методы для определения натрия и калия, для определения рубидия

и цезия. Однако вследствие того, что эти элементы редко присутствуют в количествах более чем следовых, и вследствие того, что поведение их в пламени очень зависит от присутствия других элементов в растворе, предпочитают пользоваться более совершенным методом.

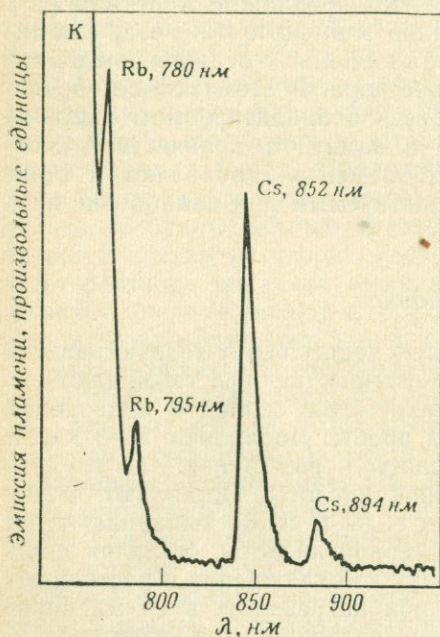
Метод, подробно описанный ниже, предложил Хорстман [27]. Он основан на осаждении окислов элементов (железа, алюминия и т. д.) карбонатом кальция, а кальция — осаждением в виде сульфата из водно-спиртового раствора. В этом методе определяют натрий и калий, находящиеся в анализируемом растворе (и литий, если он присутствует в заметном количестве), и соответствующие количества этих элементов добавляют к стандартам на рубидий и цезий, используемым при калибровке пламенного спектрофотометра.

Методика

Ход анализа. В платиновую чашку берут точную навеску 0,5—2 г тонкоизмельченной силикатной породы, смачивают водой и добавляют достаточное количество серной и плавиковой кислот для полного разложения пробы. Добавляют 2—3 капли концентрированной азотной кислоты и выпаривают на горячей плите до появления паров серной кислоты. Оставляют чашку до охлаждения, добавляют 5 мл воды и снова выпаривают; на этот раз удаляют весь избыток серной кислоты, оставляя лишь влажный осадок. Оставляют чашку до охлаждения и растворяют этот осадок, если необходимо, при нагревании, в 25 мл воды. Переносят раствор с частицами неразложившихся минералов (и осадком сульфатов) в стакан емкостью 150 мл и разбавляют водой до объема 70—80 мл. Добавляют несколько капель раствора индикатора бромтимолового синего и нейтрализуют добавкой кристаллического карбоната кальция. Оставляют осадок стоять на ночь.

Нагревают раствор с осадком до кипения и фильтруют через фильтр средней плотности. Хорошо промывают остаток горячей водой, пока объем объединенного фильтрата и промывных вод не достигнет ~150 мл. Осадок отбрасывают, раствор упаривают до объема 50 мл, охлаждают и добавляют 50 мл этанола для осаждения сульфата кальция. Оставляют осадок на ночь и затем отфильтровывают его на плотный фильтр. Осадок промывают смесью равных объемов воды и этанола до объема объединенного фильтрата и промывных вод 150 мл. Отбрасывают осадок сульфатов и выпаривают раствор досуха на кипящей водяной бане. Растворяют сухой остаток в небольшом количестве воды и доводят объем раствора до метки в мерной колбе емкостью 50 мл.

Используя пламенный спектрофотометр согласно инструкции завода-изготовителя, определяют содержание в растворе натрия и калия, а также приблизительные значения для лития, рубидия и цезия. Для пород, содержащих лишь следы редких щелочных металлов, приготавливают серию калибровочных растворов



для каждого из этих металлов, измеряя приблизительно значения и выдерживая те же количества натрия и калия, что и в анализируемом растворе. Для пород и минералов, содержащих заметные количества рубидия или цезия, добавляют каждый из этих элементов к стандартным растворам, применяемым для калибровки других.

На рис. 13 показана запись, выполненная самописцем пламенного фотометра при анализе образца поллуцита, разложенного по вы-

Рис. 13. Кривая записи, показывающая присутствие рубидия и цезия в поллуците.

шеописанному методу. Запись иллюстрирует трудность определения малых количеств рубидия в присутствии калия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heier K. S., Adams J. A. S., Phys. Chem. Earth, 5, 253 (1964).
2. Guppy E. M., Chemical Analyses of Igneous Rocks, Metamorphic Rocks and Minerals, Mem. Geol. Surv. Gt. Brit., H. M. S. O., 1956.
3. Taylor S. R., Phys. Chem. Earth, 6, 133 (1965).
4. Goldschmidt V. M., Geochemistry, Oxford, 1954, 163.
5. Smith J. L., Amer. J. Sci., 2nd Ser., 50, 269 (1871).
6. Hering H., Anal. Chim. Acta, 6, 340 (1952).
7. Berzelius J. J., Lehrbuch der Chemie, 3rd ed., 10, 46 (1841).
8. Unicam Instruments Ltd., S. P. 900, Operating, Maintenance and Servicing Manual, Cambridge.
9. Dean J. A., Flame Photometry, McGraw-Hill New York, 1960.
10. West P. W., Folse P., Montgomery D., Analyt. Chem., 22, 667 (1950).
11. Kallmann S., Alkali Metals, in Treatise on Analytical Chemistry, Eds. Koltzoff I. M., Elving P. J., Pt. II, Vol. I, Interscience, Now York, 1961.

12. Billings G. K., Adams J. A. S., Atomic Absorption Newsletter, Perkin Elmer Corp., Aug. № 23, 1964.
13. Ohrdorf R., Geochim. Cosmochim. Acta, **32**, 191 (1968).
14. Vosters M., Deutsch S., Earth Planet. Sci. Lett., **2**, 449 (1967).
15. Beukenkamp J., Rieman W., Analyt. Chem., **22**, 582 (1950).
16. Reichen L. E., Analyt. Chem., **30**, 1948 (1958).
17. Ellington F., Stanley L., Analyst, **80**, 313 (1955).
18. Cohn W. E., Kohn H. W., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1986 (1948).
19. Smit J. van R., Nature, **181**, 1530 (1958).
20. Smit J. van R., Jacobs J. J., Robb W., J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 95 (1959).
21. Smit J. van R., U. K. Atom. Energ. Auth. Rept. AERE-R 3700, 1963.
22. Grove E. L., Scott C. W., Jones F., Talanta, **12**, 327 (1965).
23. Easton A. J., Lovering J. F., Anal. Chim. Acta, **30**, 543 (1964).
24. Hamilton W., Mountjoy W., Geochim. Cosmochim. Acta, **29**, 661 (1965).
25. Abbey S., Maxwell J. A., Chem. in Canada, **12**, 37 (1960).
26. Groves A. W., Silicate Analysis, Allen & Unwin, London, 2nd ed., 1951.
27. Horstman E. L., Analyt. Chem., **28**, 1417 (1956).

8 ГЛАВА

АЛЮМИНИЙ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Из всех элементов изверженных пород, образующих земную кору, лишь кислород и кремний более распространены, чем алюминий. Дуниты и перидотиты первыми кристаллизуются из магмы, они содержат очень мало алюминия. Последующая фракция обогащена им, и максимальное количество алюминия содержит основная стадия кристаллизации. В последующих стадиях дифференциации содержание алюминия падает, графически это показано на рис. 14.

К силикатным минералам, содержащим алюминий, относят слюды, полевые шпаты и фельдшпатоиды, в меньшем ко-

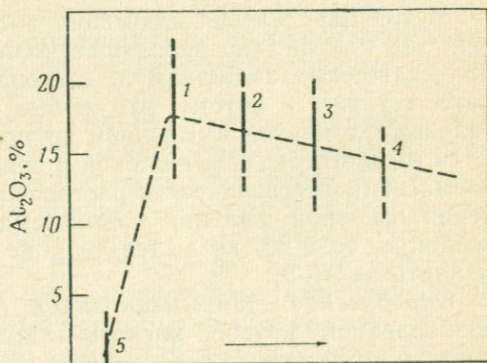


Рис. 14. Содержание алюминия в силикатных породах.

1 — долерит, базальт, габбро; 2 — андезит, диорит; 3 — тоналит, гранодиорит, адамеллит; 4 — гранит, риолит; 5 — перидотит, дунит.

Дифференциация магмы

личестве он находится в амфиболах и пироксенах. Некоторые из наиболее важных минералов алюминия не кристаллизуются в основных стадиях силикатной дифференциации, а появляются с редкой концентрацией элемента в пегматитовой и других поздних стадиях образования пород. Эта группа включает берилл, сподумен, топаз, амблигонит и криолит. Промышленно важные алюмосиликаты, такие, как андалузит, силлиманит и кианит, находящиеся в метаморфических породах, могут содержать до 60% Al_2O_3 . К редким минералам алюминия относят корунд, хризоберилл, бирюзу, квасцы и алунит.

Основными источниками для получения металлического алюминия являются бокситовые и латеритовые руды, содержащие диаспор, бёмит и гиббсит — гидратированные окисленные минералы, обычно загрязненные гидратированной окисью железа. Каолин, продукт разрушения полевого шпата, также имеет большое промышленное значение.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

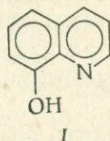
Весовые методы

Определение по разности. В классическом методе определения алюминия в силикатных породах железо, алюминий и другие элементы группы аммония осаждают вместе и взвешивают в виде «смешанных окислов». Присутствующие в этом осадке элементы, кроме алюминия, определяют отдельно, а содержание алюминия рассчитывают по разности. Этот метод детально описан в гл. 4. Он включает точное определение железа, титана, ванадия, хрома, фосфатов и той части марганца (а также никеля, если он присутствует в количествах больших, чем следовые), которая осаждается с элементами группы аммония.

Метод определения алюминия по разности неудовлетворителен, так как обычно небольшое количество алюминия теряется при осаждении аммиаком и, следовательно, остается в фильтрате, а также и потому, что любые ошибки в определении остальных элементов аммиачной группы суммируются и отражаются соответствующей ошибкой в содержании алюминия. Следы кремнезема (остающиеся в растворе после дегидратации и удаления основной фракции кремнезема) попадают в аммиачный осадок и, если их не выделять и не определять, то они будут приняты за Al_2O_3 .

Определение с 8-оксихинолином (оксином) (I). В растворе разбавленной уксусной кислоты алюминий реагирует с оксином, образуя комплексное соединение в виде нерастворимого желтого осадка, который можно использовать для весового определения

алюминия. Осадок высушивают до постоянного веса при температуре 130—140°; состав его выражается формулой $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ и содержит 11,10% Al_2O_3 .



Основное преимущество оксина, как реагента для алюминия, заключается в том, что он позволяет проводить прямое определение. Однако многие элементы образуют с этим реагентом аналогичные комплексы, поэтому применение его требует предварительных методов разделения. Даже при соблюдении всех мер предосторожности небольшой избыток реагента окклюдируется осадком алюминиевого комплекса, давая несколько завышенные результаты.

Титриметрическое определение

Оксин можно использовать также в случае косвенного титриметрического определения алюминия. Для этого осажженный алюминиевый комплекс растворяют в разбавленной минеральной кислоте и титруют стандартным раствором бромата калия. Для ориентировочной установки конечной точки титрования применяют метиловый красный, который разрушается избытком окислителя. Такой прием ведет к небольшому избытку бромата. Этот избыток определяют, добавляя иодид калия с крахмалом и титруя стандартным раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски крахмала. Как и в весовом методе, основанном на осаждении алюминия оксином, необходимо предварительное отделение мешающих элементов. Соосаждение небольшого количества реагента также обуславливает завышенные результаты.

Определение с ЭДТА и ЦДТА. Алюминий образует очень устойчивый комплекс с ЭДТА. При комнатной температуре реакция протекает медленно, при кипячении растворов — в течение нескольких минут. По этой причине, а также из-за отсутствия подходящих индикаторов большинство титриметрических методов определения алюминия с ЭДТА основано на добавлении избытка комплексона, кипячении раствора для завершения образования комплекса и титровании избытка комплексона другим ионом металла, для которого существует подходящий индикатор. Для этой цели было предложено несколько металлов, среди них

цинк с индикатором ксиленоловым оранжевым [1], цинк с дити-зоном [2], торий с ализаринным красным С [3], свинец с ПАР [4] и медь с пирокатехиновым фиолетовым [5].

Иногда удобно заменить ЭДТА на ЦДТА (циклогексадиамин-тетрауксусная кислота), потому что ЦДТА быстрее реагирует с алюминием [6]; однако из-за отсутствия соответствующих индикаторов предпочтительным методом является обратное титрование избытка комплексона.

Обычно необходимо отделять алюминий от других элементов (железо и титан, а также ванадий, марганец, никель и хром), реагирующих с ЭДТА и ЦДТА, которые могут присутствовать в некоторых силикатных породах. Эванс [7] предложил метод * титрования ЦДТА в две стадии, не требующий предварительного отделения. Первым титрованием определяют суммарное содержание в пробе железа, алюминия и титана, второй раз титруют только железо, а алюминий и титан маскируют при помощи фторид-ионов. Затем в отдельной аликвотной части раствора фотометрически определяют содержание титана, а содержание алюминия рассчитывают по разности. Присутствующий в пробе никель принимают за железо, а хром или цирконий — за алюминий.

Фотометрическое определение

Несмотря на большое число реагентов, предложенных для фотометрического определения, специфического или даже селективного реагента для алюминия нет. Методы, основанные на образовании цветных лаков с такими органическими соединениями, как алюминон [8] (ауринтрикарбоновая кислота), эриохромциа-

* Широкое применение в анализе минеральных объектов находит метод Шайо [Sajo I., Acta Chim. Hung., 6, 251 (1955)]. В этом методе для связывания элементов в анализируемый раствор вводят раствор ЭДТА. Избыток ЭДТА титруют раствором цинка с ксиленоловым оранжевым. Затем добавляют раствор фторида и по окончании конкурирующей реакции с комплексом алюминия вновь титруют выделившееся эквивалентное количество ЭДТА.

Было найдено (Хализова В. А., Тезисы докладов XIII коллоквиума центральных заводских лабораторий ЦНИИЧерМет. М., 1971, стр. 74), что метод дает систематическую отрицательную ошибку вследствие разрушения комплексоната алюминия только на 96—98%, в зависимости от содержания алюминия. Учет и установление зависимости между величиной погрешности и определяемым содержанием алюминия позволяет ввести поправочный коэффициент и получить точные результаты при анализе силикатов, бокситов и т. д.

Определению в различной степени мешают молибден, марганец, ниобий, олово, ртуть, торий, хром, цирконий, фосфаты кальция, железа и титана.—*Прим. ред.*

нин Р [9] или ализариновый красный С [10, 11], развиваются в течение нескольких лет, но они чувствительны к присутствию железа и других элементов и в применении к силикатным породам не дают требуемой точности*.

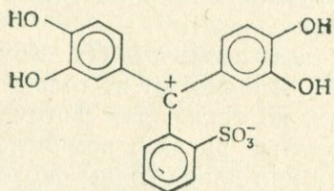
Определение с 8-оксихинолином (I). Комплекс, образуемый алюминием с оксидом, используют не только в весовом и титриметрическом методах, но также для фотометрического определения алюминия. Желтый раствор комплекса имеет максимум оптической плотности при длине волны около 400 нм и подчиняется закону Ламберта—Бера при концентрациях до 200 мкг Al_2O_3 на 25 мл хлороформа. Некоторые отклонения возникают, если растворы подвергаются действию прямого солнечного света, и поэтому Райли [12] рекомендует сохранять их в темном помещении. Устойчивость комплекса зависит до некоторой степени и от качества применяемого хлороформа [13].

Райли [12] описал применение фотометрического метода к силикатным породам, используя 2,2'-дипиридил для связывания железа, присутствующего в растворе, и вводя поправку на титан; марганец при этом не мешает. Если фторид-ионы удалены не полностью, то могут быть получены заниженные результаты; следы фторидов связывают в комплекс добавкой бериллия.

Определение с пирокатехиновым фиолетовым (II). Этот реактив известен также как катехиновый фиолетовый и катехинсульфоталейн. Алюминий образует с пирокатехиновым фиолетовым комплекс, окрашенный в синий цвет. Вильсон и Сергент [14] использовали эту реакцию для определения алюминия в силикатных породах и минералах. Рекомендуется пользоваться аммиачно-ацетатным буферным раствором с рН 6,1—6,2. Окраска комплекса развивается в течение часа, после чего цвет его практически остается постоянным.*Закон Ламберта—Бера соблюдается в пределах концентраций до 80 мкг Al_2O_3 на 100 мл

* Определенные преимущества достигаются при использовании нового реагента для алюминия — антразохрома — динатриевой соли 2-карбоксихенилазо-[1-азо-2'-1',8'-диоксинафтил-3',6'-дисульфокислоты [Зав. лаб., 38, 263 (1972)]. Образование окрашенного комплекса алюминия ($\epsilon=2,9 \cdot 10^4$) при рН 4,8—5,0 происходит мгновенно без нагревания. Эта реакция очень избирательна, в результате ее образуются истинные растворы, а не лаки, что обеспечивает надежные, точные результаты.

Реагент хорошо зарекомендовал себя в анализе силикатных пород и минералов (Сб. «Методы химического анализа горных пород и минералов», изд-во «Наука», М., 1973, стр. 15) и позволяет заменить алюминин. Антразохром выпускается промышленностью химических реактивов.— *Прим. ред.*



11

На определение алюминия оказывают влияние многие элементы, но так как в рутинном анализе особая точность значения не имеет, то железо связывают в комплекс добавлением раствора 1,10-фенантролина и главной помехой остается только титан, на который необходима соответствующая поправка. В более точном методе, приводимом ниже, железо, титан, ванадий и цирконий должны быть удалены экстракцией в форме купферонатов.

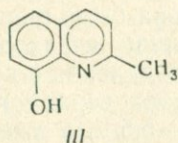
Другие фотометрические реагенты. Хотя для фотометрического определения алюминия предложено большое число других реагентов, лишь очень немногие из них нашли применение для анализа силикатных пород. К реагентам, используемым для других целей, которые могут найти применение в этой области, относятся: хромазурол S [15, 16], ксиленоловый оранжевый [17], стильбазо [18] [4,4-бис-(3,4-диоксифенилазо)стильбен-2,2'-дисульфокислота] и пирогаллоловый красный [19].

Атомно-абсорбционная спектроскопия

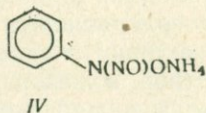
Один из первых методов, использующих атомную абсорбцию, состоит в экстракции купфероната алюминия раствором изобутилметилкетона, который затем вводится в кислородно-ацетиленовое пламя [20]. Этот метод не отличается высокой чувствительностью, и в более современных работах были предложены высокотемпературные горелки, использующие закись азота [21, 22]. Для получения надежных результатов при анализе силикатных пород и минералов необходимы, по-видимому, дополнительные исследования*.

* Теория, аппаратура и области практического применения (включая анализ минеральных объектов) метода атомной абсорбционной спектрофотометрии рассмотрены в монографии: Славин У., Атомно-абсорбционная спектроскопия, изд-во «Химия», Л., 1971.— Прим. ред.

Методы экстракции



8-Оксихинальдин (III) в отличие от оксина не образует нерастворимого комплекса с алюминием в растворе разбавленной уксусной кислоты, но может быть использован для осаждения железа, титана и других металлов. Этот реагент был предложен Хайнеком [23] для отделения алюминия от тех элементов, которые мешают весовому определению его с оксидом. Было обнаружено, однако, что в присутствии большого количества железа некоторое количество алюминия теряется в результате соосаждения. Райли и Вильямс [24] применили экстракцию 8-оксихинальдином (рН 10) для удаления из раствора железа, хрома, никеля и ванадия. При данном значении рН титан остается в растворе, он удаляется в процессе повторной экстракции при рН 4; этому предшествует образование комплекса алюминия с 8-оксихинальдином при рН 4,5. Такое низкое значение рН выбрано для предотвращения комплексообразования бериллия и марганца с 8-оксихинальдином. Цирконий в этих условиях не экстрагируется, обычно этот элемент не присутствует в силикатных породах в таких количествах, чтобы оказать заметное влияние на определение алюминия. Если цирконий присутствует в больших количествах, то он может быть удален в виде лака фиолетового цвета с хинализаринсульфокислотой при рН 4,5, при этом алюминий в раствор хлороформа не экстрагируется.



N-Нитрозофенилгидроксиламин (IV) имеет тривиальное название «купферон», образует нерастворимые комплексы с железом (III), титаном и ванадием, которые могут быть удалены из водного раствора экстракцией хлороформом [25]. Алюминий остается в водной фазе и после экстракции избытка реагента и удаления остатков хлороформа может быть определен с оксидом весовым, титриметрическим или фотометрическим методом. Растворы купферона в хлороформе нестойки и должны

храниться на холоду или, что предпочтительнее, готовиться из кристаллического препарата по мере надобности. Даже кристаллический реагент разлагается при хранении, а использовать следует только свежий, доброкачественный купферон.

С применением купферона было предложено несколько методов отделения, имеющих лишь незначительные различия. Владцил и Затка [26] описали отделение с купфероном в две стадии, сначала из 2%-ного раствора серной кислоты, а затем из буферного раствора с рН 5—5,5 для удаления железа, титана и других элементов. Как было показано выше, титан не экстрагируется, если рН раствора около 10 [24]. Кисс [27] рекомендовал метод, основанный на удалении железа экстракцией в изобутилметилкетон из 6 н. соляной кислоты, перед удалением титана купфероном. Такой прием позволяет определить железо в той же аликвотной части раствора. Миллер и Чалмерс [28] предложили экстрагировать купферонаты железа, титана и ванадия раствором *o*-дихлорбензола перед экстракцией алюминия и бериллия в диэтиловый эфир в виде комплекса с ацетилацетоном. Известно, что марганец и никель купфероном не извлекаются, а относительно связывания купфероном хрома существуют некоторые сомнения, однако хром можно удалить отгонкой в виде хромилхлорида [29].

Осаждение едким натром

Притчард [30] применил метод отделения алюминия от сопутствующих ему элементов (железо, титан, магний, марганец и кальций), основанный на осаждении их едким натром в присутствии ЦДТА. При этом алюминий остается в растворе. Мерци и Саундерс [31], использовавшие этот метод, обнаружили потерю алюминия в результате адсорбции его осадком гидроокиси.

Ионообменное отделение

При пропускании 9 н. солянокислых растворов силикатных или других пород через колонку с сильноосновным анионитом алюминий проходит в раствор, а железо, кобальт и цинк задерживаются анионитом. Титан и марганец переходят в раствор вместе с алюминием. Такой способ отделения используют в случае необходимости определения железа в той же аликвотной части раствора*.

* Ионнообменное отделение железа, особенно при анализе железных руд, упрощает определение алюминия и др. элементов. Четкое отделение Fe, Cd, Zn от Al, Ca, Mg, Pb, Cr, Ni, Co, Ti, Cu достигается при пропускании 7 н. солянокислых растворов через анионит АВ-17 (Бюлл. научно-технической информации «Методы лабораторных исследований», № 3, стр. 3, издание Министерства геологии, М., 1967).— *Прим. ред.*

Электролиз с ртутным катодом

Железо, хром, кобальт, никель, цинк и многие другие элементы могут быть легко и просто удалены из разбавленного сернокислого раствора электролизом с ртутным катодом [32]. Алюминий остается в разбавленном кислом растворе. Этот метод отделения алюминия не нашел широкого применения при анализе силикатных и других пород, так как титан, ванадий, цирконий и фосфор остаются в растворе вместе с алюминием.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИНОМ

В приведенной ниже методике железо, титан и другие элементы удаляют экстракцией их купферонатов хлороформом с последующим прямым осаждением алюминия в водной фазе оксином. Осадок отфильтровывают, сушат в сушильном шкафу до постоянного веса и взвешивают в виде оксината алюминия $Al(C_9H_6ON)_3$.

Методика

Реагенты. *Купферон*, аммонийная соль N-нитрозофенилгидроксиламина. Применяют только свежеприготовленный реагент.

Хлороформ.

Раствор 8-оксихинолина (оксина), 2,5 г реагента в 100 мл 2 н. уксусной кислоты.

Ацетат аммония.

Индикатор бромкрезоловый красный. 0,1 г реагента в 100 мл этанола.

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной силикатной породы в платиновой чашке около 0,5 г смачивают водой и добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты, 10 мл 20 н. серной кислоты и 10 мл концентрированной фтористоводородной кислоты. Чашку переносят на горячую плиту и упаривают до появления паров серной кислоты. После охлаждения смывают стенки чашки небольшим количеством воды, добавляют 5 мл воды и 5 мл концентрированной фтористоводородной кислоты и снова выпаривают до паров серной кислоты. Охлаждают, прибавляют 5 мл воды и снова выпаривают до появления паров. Повторяют выпаривание еще раз, чтобы быть уверенным в полном удалении фторид-ионов и основного количества серной кислоты.

Влажный остаток переносят в стакан емкостью 250 мл при помощи 100 мл 2 н. соляной кислоты и нагревают на горячей плите до полного растворения растворимой части материала.

Собирают нерастворившуюся часть на маленький фильтр, промывают небольшим количеством воды и переносят в небольшой платиновый тигель. Остаток сушат, прокаливают и сплавляют его с 0,5 г флюса, состоящего из безводной соды и буры (примечание 1). Оставляют для охлаждения, растворяют плав в 2 н. соляной кислоте и объединяют с основным раствором пробы.

Раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят до метки 2 н. соляной кислотой. 100 мл этого раствора отбирают пипеткой в стакан емкостью 250 мл, накрывают часовым стеклом и оставляют в холодильнике для снижения температуры до 8 °С, затем переносят в делительную воронку емкостью 500 мл, в которую предварительно наливают 100 мл ледяной воды (примечание 2). Железо, титан и другие элементы экстрагируют, добавляя около 0,5 г кристаллического купферона и 20 мл хлороформа. Закрывают пробку, переворачивают воронку и сбрасывают избыточное давление, приоткрыв кран воронки. Закрывают воронку пробкой и встряхивают в течение минуты. Окрашенный купферонатом железа органический слой сливают. Повторяют экстракцию порциями купферона по 0,25 г и хлороформными аликвотными частями по 20 мл до тех пор, пока экстракты не перестанут окрашиваться, а затем 2—3 раза чистым хлороформом для удаления избытка купферона из водной фазы. Органические экстракты сливают, а водные собирают в стакан емкостью 400 мл. Воронку промывают небольшим количеством 1 н. соляной кислоты и добавляют ее к основному раствору.

Раствор нагревают до кипения для удаления следов хлороформа, добавляя 8 г ацетата аммония, несколько капель раствора индикатора бромкрезолового красного и по каплям аммиак до перехода желтой окраски индикатора в красную. Нагревают раствор до ~60 °С и осаждают алюминий, медленно добавляя 20 мл раствора оксина (примечание 3). Доводят раствор до кипения и оставляют стоять на 30 мин.

Фильтруют осадок на взвешенный тигель с пористым дном (средней пористости), промывают холодной водой, сушат в сушильном шкафу при 130—140 °С и взвешивают в виде $Al(C_9H_6ON)_3$. Осадок содержит 11,10% Al_2O_3 .

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Если в анализируемой пробе присутствует корунд, то разложение без добавления буры или борной кислоты проходит трудно. Для большинства пород достаточно добавить 0,5 г флюса ($Na_2CO_3 : Na_2B_4O_7 = 9 : 1$).

2. Несоблюдение температурного режима при добавлении купферона ведет к образованию смолистого органического продукта.

3. Необходимо добавить такое количество реагента, чтобы обеспечить 15—20%-ный избыток его по отношению к расчетному количеству осадка. 1 мл 2,5%-ного раствора оксина осаждают 2,9 мг Al_2O_3 .

4. Осаждаемый комплекс алюминия имеет чисто желтую окраску, появление зеленоватого оттенка обусловлено присутствием следов железа. Осадок удаляют с пористого дна тигля при помощи 6 н. соляной кислоты, а тигель перед следующим определением обрабатывают азотной кислотой.

5. Некоторые аналитики предпочитают удалять основное количество минеральных кислот из раствора после экстракции купферонатов выпариванием с концентрированной азотной кислотой в присутствии небольшого количества серной кислоты. Этот прием помогает также разрушить органические вещества, оставшиеся в растворе.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ЦДТА

Этот метод аналогичен описанному Мерци и Саундерсом [31] и основан на удалении мешающих элементов экстракцией их купферонатов в хлороформ.

Методика

Реагенты. *Циклогексадиаминтетрауксусная кислота (ЦДТА).* Приблизительно 8 г реагента растворяют в 100 мл воды и добавляют по каплям раствор едкого натра. Разводят водой до общего объема 1 л и хранят в полиэтиленовом сосуде.

Раствор гексаметилентетрамина (уротропин). Насыщенный водный раствор. *Индикатор ксиленоловый оранжевый.* 0,25 г препарата в 50 мл воды.

Нитрат свинца. 6,5—6,7 г нитрата свинца растворяют в 1 л воды.

Хлорид алюминия (стандартный раствор): взвешивают точно 0,25 г чистой алюминиевой фольги или проволоки, помещают в небольшой стакан и растворяют приблизительно в 40 мл 3 н. соляной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доливают водой до метки. Приготовленный раствор содержит около 500 мкг/мл Al_2O_3 , точную концентрацию рассчитывают из веса взятого алюминия.

Установка титра. 25 мл стандартного раствора алюминия вносят в коническую колбу емкостью 500 мл, добавляют 5 мл 1 н. соляной кислоты, 150 мл воды и 25 мл раствора ЦДТА. Приливают такое количество буферного раствора уротропина, чтобы довести рН раствора до 5,0—5,5, добавляют несколько капель раствора индикатора и титруют избыток раствора ЦДТА раствором нитрата свинца до появления фиолетовой окраски.

Переносят 15 мл раствора ЦДТА в другую коническую колбу емкостью 500 мл, добавляют 5 мл 1 н. соляной кислоты, 150 мл воды, буферный раствор, чтобы установить рН в области 5,0—5,5, и несколько капель индикатора. Титруют раствором нитрата свинца до появления фиолетовой окраски.

Рассчитывают эквивалент раствора свинца к раствору ЦДТА, а отсюда эквивалент раствора ЦДТА к стандартному раствору алюминия.

Ход анализа. Разложение пробы, содержащей 0,1 г тонкоизмельченного материала, производят выпариванием с плазиковой, азотной и серной кислотами, как было описано в методике, использующей осаждение оксидом. Остаток разлагают сплавлением, добавляя кислый экстракт к основному раствору с таким расчетом, чтобы получить раствор объемом около 30 мл, и экстрагируют железо, титан и ванадий раствором купферона в хлороформе. Все органические вещества удаляют хлороформом, содержащим небольшое количество ацетона.

Водный раствор переносят в стакан емкостью 400 мл, промывают воронку небольшим количеством воды и промывные воды объединяют с основным раствором в стакане. Добавляют 5 мл концентрированной хлорной кислоты и 5 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают до появления паров хлорной кислоты. Как только появляются пары, добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты и продолжают выпаривание (примечание 1). Отдымливают ~5 мин, вновь добавляют несколько капель кислоты и повторяют дымление. Выпаривание продолжают до начала кристаллизации. Затем охлаждают, добавляют 150 мл воды, нагревают до образования прозрачного раствора и оставляют охлаждаться.

Добавляют 25 мл раствора ЦДТА (примечание 2), буферный раствор для доведения рН до 5,0—5,5 и несколько капель раствора индикатора. Титруют избыток ЦДТА раствором нитрата свинца до появления фиолетовой окраски и затем рассчитывают содержание алюминия в растворе.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Выпаривание с концентрированной соляной кислотой способствует отгонке хрома в виде хромилхлорида, и при низком содержании хрома в пробе его можно опустить.

2. Это количество обеспечивает 10—15 мл избытка раствора ЦДТА для пород, содержащих около 10% Al_2O_3 ; для пород, более богатых алюминием, количество раствора ЦДТА должно быть увеличено.

3. Если марганец и никель присутствуют в пробе в более чем следовых количествах, их определяют отдельно и соответственно в найденное количество алюминия вносят поправки. 1 мг MnO эквивалентен 0,72 мг Al_2O_3 и 1 мг NiO эквивалентен 0,68 мг Al_2O_3 .

4. Согласно данным Мерци и Саундерса [31], при экстракции купфероном ванадий удаляется не полностью. Помехи от небольшого количества ванадия могут быть предотвращены добавкой к раствору 3 капель концентрированной перекиси водорода (пергидроля) перед добавлением индикатора при титровании раствором нитрата свинца.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИНОМ

Этот метод основан на работе Райли [12]. Кроме удаления SiO_2 он не требует предварительных отделений.

Методика

Реагенты. 8-Оксихинолин. 1,25 г реагента растворяют в 250 мл чистого хлороформа и сохраняют на холоду. Этот раствор имеет свойство медленно разлагаться, приобретая коричневую окраску (свидетельствует о его непригодности). **Комплексующий раствор.** 1 г гидроксиламинхлорида, 3,6 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0,4 г $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 50 мл воды. Добавляют 0,04 г 2,2'-дипиридила, растворенного в 20 мл 0,2 н. соляной кислоты, и доводят водой до объема 100 мл.

Примечание: перед работой с соединениями или растворами бериллия см. введение к гл. 12.

Стандартный запасной раствор алюминия. 0,106 г чистой алюминиевой проволоки или фольги растворяют в разбавленной соляной кислоте, избегая избытка, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до метки. Этот раствор содержит 200 мкг/мл Al_2O_3 .

Стандартный рабочий раствор алюминия. Отбирают пипеткой 50 мл запасного раствора в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят водой до метки. Этот раствор содержит 20 мкг/мл Al_2O_3 .

Ход анализа. 0,1 г тонкоизмельченной силикатной породы разлагают выпариванием с фтористоводородной, азотной и хлорной кислотами и доводят водой до 500 мл, как было описано при определении щелочных металлов, стр. 81.

Отбирают пипеткой 5 мл этого раствора в делительную воронку емкостью 75 мл или 100 мл, добавляют 5 мл воды и 10 мл комплексообразующего раствора (отбор проб «автоматической пипеткой» или аналогичным оборудованием см. в гл. 12) и оставляют стоять на несколько минут. Затем добавляют 20 мл раствора оксина. Плотнo закрывают, перевертывают воронку, сбрасывают избыточное давление, приоткрыв кран. Закрывают кран и встряхивают воронку в течение 5—8 мин, открывая несколько раз пробку для сброса давления. Оставляют воронку для расслоения фаз и сливают органический слой через небольшой тампон, вставленный в сток воронки фильтровальной бумаги, в мерную колбу емкостью 25 мл. Промывают делительную воронку 3 раза по 3—4 мл хлороформа и добавляют эти промывные фракции к раствору в мерной колбе. Доводят объем раствора в колбе до метки хлороформом (примечания 1 и 2).

Оптическую плотность измеряют на спектрофотометре при длине волны 410 нм в кюветах l 1 см, предпочтительнее в закрывающихся, используя в качестве раствора сравнения хлороформ. Измеряют также оптическую плотность холостой пробы, приготовленной аналогичным образом, но не содержащей анализируемого образца.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части стандартного раствора алюминия, содержащие от 0 до 200 мкг Al_2O_3 , в делительные воронки емкостью 75 или 100 мл и разбавляют, если необходимо, каждый раствор до 10 мл. Добавляют комплексообразующий раствор и раствор оксина и экстрагируют комплекс алюминия, как описано выше. Измеряют оптическую плотность каждого экстракта по отношению к хлороформу в кюветах l 1 см при длине волны 410 нм (как и пробу) и строят график зависимости оптической плотности концентрации алюминия.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Комплекс алюминия имеет желтую окраску и окрашивает хлороформ в чисто желтый цвет. При слишком низком значении рН водного раствора не все железо восстанавливается гидросиламином, в результате чего экстракт приобретает зеленую окраску. Этого можно избежать, увеличив концентрацию буфера и установив рН в области 4,9—5,0.

2. На титан, присутствующий в анализируемом материале, необходима поправка. Для ее определения добавляют 10 мкг TiO_2 (что эквивалентно 1% -ному содержанию TiO_2 в пробе) к 100 мкг Al_2O_3 и после экстракции с оксином, как при построении калибровочного графика, измеряют увеличение оптической плотности, обусловленное присутствием титана.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИРОКАТЕХИНОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ

Этот метод разработан Вильсоном и Сержантом [4] и также основан на применении купферона для удаления мешающих элементов.

Методика

Реагенты. Пирокатехиновый фиолетовый. 0,075 г реагента растворяют в 50 мл воды.

Гидросиламинхлорид. 10 г реагента растворяют в 100 мл воды.

Буферный раствор. 50 г ацетата аммония растворяют в 450 мл воды, устанавливают рН 6,2 с помощью уксусной кислоты и доводят объем до 500 мл водой.

Купферон.

Хлороформ.

Стандартный рабочий раствор алюминия. Запасной раствор, приготовленный, как описано выше, разбавляют водой, чтобы получить рабочий раствор, содержащий 4 мкг/мл Al_2O_3 .

Ход анализа. 0,1 г тонкоизмельченной силикатной породы разлагают выпариванием с фтористоводородной и серной кислотами, как было описано ранее, и экстрагируют железо, титан, ванадий и цирконий купфером. Переносят водный раствор в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят до метки водой. Отбирают пипеткой аликвотную часть этого раствора, содержащего не более 40 мкг алюминия, в стакан емкостью 100 мл и разбавляют до 20 мл водой. Добавляют 2 мл раствора гидроксилламинхлорида, 2 мл раствора пирокатехинового фиолетового и 5 мл буферного раствора. Хорошо перемешивают, устанавливают на рН-метре рН 6,1—6,2, добавляя аммиак и избегая превышения указанного рН. Смывают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл небольшим количеством воды, добавляют 50 мл буферного раствора и доводят до метки водой. Оставляют на два часа, а затем измеряют оптическую плотность в кюветках 1 см на спектрофотометре при длине волны 580 нм. Определяют также оптическую плотность холостой пробы.

Построение калибровочного графика. Аликвотные части стандартного раствора алюминия (0—20 мл), содержащие от 0 до 80 мкг Al_2O_3 , переносят в отдельные стаканы емкостью 100 мл и каждый раствор доводят, если необходимо, до объема 20 мл. Добавляют гидроксилламинхлорид, пирокатехиновый фиолетовый и буферный раствор и далее поступают так, как указано для проб. Строят график зависимости оптической плотности растворов от концентрации алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cluley H. J., *Glass Technology*, **2**, 71 (1961).
2. Voinovitch I. A., LeFranc-Kouba A., *Chim. Anal.*, **42**, 543 (1960).
3. Ter Haar K., Bazen J., *Anal. Chim. Acta*, **10**, 23 (1954).
4. Langmyhr F. J., Kristiansen H., *Anal. Chim. Acta*, **20**, 524 (1959).
5. Kriz M., Sklar a Keramik, **6**, 140 (1956).
6. Pribil R., Vesely V., *Talanta*, **9**, 23 (1962).
7. Evans W. H., *Analyst*, **92**, 685 (1967).
8. Corey R. B., Jackson M. L., *Analyt. Chem.*, **25**, 624 (1953).
9. Glemser O., Rauelf E., Grisen K., *Zeit. Anal. Chem.*, **141**, 82 (1954).
10. Behr A., Blanchet M. L., Malaprade C., *Chim. Anal.*, **42**, 501 (1960).
11. Shapiro L., Brannock W. W., *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1144-A, 1962.
12. Riley J. P., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 413 (1958).
13. Linnell R. H., Raab F. H., *Analyt. Chem.*, **33**, 154 (1961).
14. Wilson A. D., Sergeant G. A., *Analyst*, **88**, 109 (1963).
15. Buck L., *Chim. Anal.*, **47**, 10 (1965).
16. Matsuo T., Sugawara M., *Japan Analyst*, **9**, 706 (1960).
17. Otomo M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 809 (1963).
18. Landi M. F., Braicovich L., *Metallurg. Ital.*, **54**, 389 (1962).
19. Tanaka T., Nakagawa Y., Honda S., *Japan Analyst*, **10**, 1148 (1961).

20. Chakrabarti C. L., Lyles G. R., Dowling F. B., Anal. Chim. Acta, 29, 489 (1963).
21. Capacho-Delgado L., Manning D. C., Analyst, 92, 553 (1967).
22. Ramakrishna T. V., West P. W., Robinson J. W., Anal. Chim. Acta, 39, 81 (1967).
23. Hynek R. J., ASTM Spec. Tech. Publ., 238, 36 (1959).
24. Riley J. P., Williams H. P., Mikrochim. Acta, 1959, 825.
25. Milner G. W. C., Woodhead J. L., Anal. Chim. Acta, 12, 127 (1955).
26. Vlacil F., Zátka V., Chem. Prumysl., 11, 139 (1961).
27. Kiss E., Anal. Chim. Acta, 39, 223 (1967).
28. Miller C. C., Chalmers R. A., Analyst, 78, 686 (1953).
29. Van Loon J. C., Talanta, 13, 1555 (1966).
30. Pritchard D. T., Anal. Chim. Acta, 32, 184 (1965).
31. Mercy E. L. P., Saunders M. J., Earth Planet. Sci. Lett., 1, 169 (1966).
32. Maxwell J. A., Graham R. P., Chem. Revs., 46, 471 (1950).

9

ГЛАВА

СУРЬМА

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Нахождение сурьмы в силикатных породах изучалось Ониши и Сенделом [1], а также Флейшером [2]. Большинство изверженных пород содержат 0,1—0,2 · 10⁻⁴% сурьмы, эти значения близки к предельно малым количествам, доступным для обнаружения современными спектрофотометрическими методами. Накопления сурьмы в кремнистых и ненасыщенных кремнием породах не наблюдается, чем она напоминает мышьяк. По содержанию сурьмы сланцы значительно различаются, некоторые из них содержат не больше сурьмы, чем изверженные породы, другие — $n \cdot 10^{-4}\%$. Возможно, что сурьма, подобно некоторым другим элементам, концентрируется в тех сланцах, которые богаты сульфидами и карбонатизованным веществом. Известняки и песчаники, по-видимому, содержат сурьмы мало.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Как отмечено выше, спектрофотометрические методы не достаточно чувствительны для надежного анализа силикатных пород. Однако большинство наших сведений, касающихся распространения сурьмы, получено именно спектрофотометрическими методами. Ониши и Сендел [3], например, в своей работе, относящейся к распространению сурьмы [1], использовали родамин

Б, при этом необходимо тщательное и полное отделение сурьмы от мешающих элементов, особенно от железа, галлия, таллия, вольфрама и золота, которые с родамином В дают чувствительные цветные реакции.

Для этого определения анализируемый материал переводят в серноокислый раствор. Добавляют сульфат меди и осаждают сурьму вместе с медью сероводородом. Этот прием не дает полного выделения, и требуются дополнительные операции для удаления оставшихся следов железа, галлия, таллия и золота. Однако применение этого метода ограничено больше из-за плохой воспроизводимости результатов при определении микрограммовых количеств, чем из-за чувствительности. Авторы оценивают предел обнаружения сурьмы как $0,1-0,2 \cdot 10^{-4}\%$, т. е. концентрации, наблюдаемой для многих изверженных пород.

Вард и Лакин [4] использовали родамин В для определения сурьмы в почвах и породах. Их метод состоит в экстракции сурьмы изопропиловым эфиром с последующим образованием окрашенного комплекса с родамином В в эфирном растворе. Железо(III), мышьяк, золото, олово и таллий также экстрагируются в изопропиловый эфир и при определении сурьмы могут вызывать серьезные ошибки, особенно при работе на микрограммовом уровне. Первоначально этот метод был предложен для анализа почв, содержащих сравнительно большие количества сурьмы, он неприменим непосредственно к горным породам, содержащим менее $0,5 \cdot 10^{-4}\%$ сурьмы.

Для определения сурьмы используют также реакцию между хлорантимонат-ионами и бриллиантовым зеленым [5]. Почвы и породы разлагают или сплавлением с кислым сульфатом калия, или нагреванием с хлоридом аммония. Комплекс с бриллиантовым зеленым образуется в солянокислом растворе, содержащем гексаметафосфат натрия, и для фотометрического определения экстрагируется в толуол. Чувствительность этого метода — около $0,4 \cdot 10^{-4}\%$ Sb, поэтому он более применим к почвам, чем к обычным силикатным породам*.

Полярографическое определение

Как мышьяк, так и сурьма образуют хорошо выраженные полярографические волны в растворе разбавленной серной кислоты, содержащей хлорид калия и метиленовый синий. Морачевский и Калинин [6] использовали эти волны для определения

* В монографии Блюма И. А. «Экстракционно-фотометрические методы анализа» (изд-во «Наука», М., 1970) дана подробная характеристика и критическое рассмотрение фотометрических методов определения сурьмы с основными красителями. См. также «Ассортимент реактивов на сурьму», издание ИРЕА, М., 1970.— *Прим. ред.*

мышьяка и сурьмы в силикатных материалах. Мышьяк дает две восстановительные волны со значениями потенциалов полу-волн $-0,42$ В и $-0,65$ В, однако только вторая волна пригодна для количественного определения мышьяка; сурьма дает одну волну со значением потенциала полу-волны $-0,14$ В (все значения указаны по отношению к нормальному каломельному электроду). При соотношениях, в которых мышьяк и сурьма встречаются в силикатных породах, разделять эти элементы нет необходимости, хотя вместе они должны быть отделены от других компонентов силикатных пород. Эту операцию удобно выполнять путем отгонки их галогенидов. Чувствительность этого метода определения сурьмы $-0,1 \cdot 10^{-4}\%$.

Методика

Реагенты. *Гидразинсульфат.*

Кислый раствор бромиды. 5 г бромиды калия растворяют в 100 мл воды и добавляют при охлаждении 200 мл концентрированной серной кислоты.

Фоновый раствор. 0,05 М серная кислота, 0,5 М раствор хлорида калия и 10^{-5} М раствор метиленового синего.

Стандартный запасной раствор сурьмы. 0,0120 г Sb_2O_3 растворяют в 55 мл концентрированной соляной кислоты, разбавляют водой до объема 100 мл. Этот раствор содержит 100 мкг/мл Sb.

Стандартный рабочий раствор сурьмы. 10 мл запасного раствора разбавляют до объема 100 мл 6 М соляной кислотой. Этот раствор содержит 10 мкг/мл Sb.

Ход анализа. Аккуратно взвешивают около 5 г тонкоизмельченной породы в платиновую чашку и разлагают выпариванием с 5 мл концентрированной азотной кислоты, 5 мл 20 н. серной кислоты и 25 мл концентрированной фтористоводородной кислоты до появления обильных паров. Чашку оставляют до охлаждения, разрушают образовавшуюся корку и, пользуясь не-

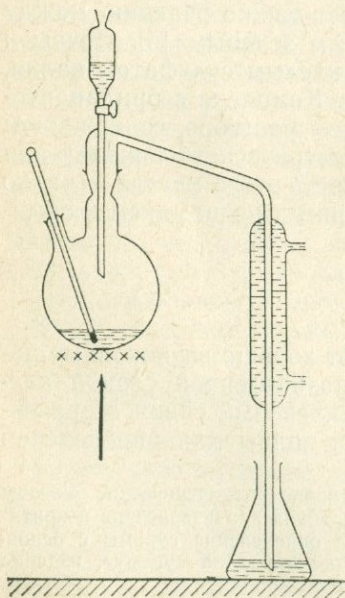


Рис. 15. Прибор для отгонки мышьяка и сурьмы.

большим количеством воды, переносят содержимое чашки в дистилляционную колбу емкостью 100 мл (рис. 15). Добавляют 0,5 г бромида калия, 20 мл концентрированной серной кислоты, 10 мл концентрированной соляной кислоты и 0,5 г гидразинсульфата. В качестве приемника используют коническую колбу емкостью 50 мл, содержащую 10 мл воды.

Осторожно нагревают дистилляционную колбу до температуры 80 °С, затем по каплям добавляют 30 мл кислого раствора бромида. Нагревание продолжают до тех пор, пока температура жидкости в колбе не поднимется до 190—200 °С, и отгоняют дистиллят при этой температуре в течение часа. Добавляют к дистилляту 2 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают на кипящей водяной бане до объема 1—2 мл. Добавляют 1 мл 6 н. серной кислоты и продолжают выпаривание на этот раз до появления паров серной кислоты. Оставляют для охлаждения, добавляют 0,1 г гидразинсульфата и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 1 мл фонового раствора, переносят в полярографическую кювету, продувают раствор углекислотой или азотом обычным путем и определяют в пробе мышьяк и сурьму, полярографируя сурьму при $-0,14$ В, а мышьяк при $-0,65$ В относительно нормального каломельного электрода.

Калибровку полярографа производят, пользуясь аликвотными частями стандартных растворов сурьмы (и мышьяка), выпаривая их с серной кислотой и продолжая операции, как описано выше. Волны восстановления измеряют при $-0,14$ В и при $-0,65$ В соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Onishi H., Sandell E. B.*, Geochim., Cosmochim. Acta, 8, 213 (1955).
2. *Fleischer M.*, Econ. Geol., 50, 970 (1955).
3. *Onishi H., Sandell E. B.*, Anal. Chim. Acta, 11, 444 (1954).
4. *Ward F. N., Lakin H. W.*, Analyt. Chem., 26, 1168 (1954).
5. *Stanton R. E., McDonald A. J.*, Analyst, 87, 299 (1962).
6. *Морачевский Ю. В., Калинин А. И.*, Зав. лаб., 27, 272 (1961).

10 ГЛАВА

МЫШЬЯК

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Совершенно очевидно, что многие из ранних данных по нахождению и распределению мышьяка в силикатных породах и минералах очень сомнительны. Первой работой, представляющей

интерес, было, по-видимому, исследование Ониши и Сендела [1], выделивших мышьяк из силикатных пород дистилляцией в виде арсина AsH_3 . Из табл. 14, заимствованной из этой работы, видно, что существуют лишь небольшие различия в содержании мышьяка для различных типов пород. Эти различия слишком малы, чтобы установить какую-либо закономерность. Однако очевидно, что мышьяк не следует за основными компонентами силикатных пород.

Таблица 14

Содержание мышьяка в некоторых изверженных породах [1]

Тип пород	Содержание As, $n \cdot 10^{-4}$ %	
	среднее	интервал
Риолиты, фельзиты, липариты	3,5	0,7—7,5
Кремнистые вулканические стекла	5,9	2,0—12,2
Граниты	1,7 ^a	0,0—8,5 ^a
Породы промежуточного состава	2,4	0,5—13,4
Базальты и диабазы	1,9	0,6—9,0
Габбро	1,4	0,3—5,6
Перидотиты, дуниты и т. д.	1,0	0,3—3,0
Серпентиниты	2,8	0,8—15,8

^a За исключением гранита из Штерквотера (Южная Африка), где содержится 0,26% As.

Сланцы содержат несколько больше мышьяка, чем изверженные породы, в то время как сланцы, содержащие сульфидные минералы и карбонатизованное вещество, имеют повышенные концентрации мышьяка. Ониши и Сендел считают цифру $10 \pm 5 \times 10^{-4}$ % для содержания мышьяка в сланцах несколько завышенной; проанализировав отдельно 29 образцов, отобранных главным образом в США, они дают цифру $0,8—59 \cdot 10^{-4}$ %. Если исключить из этого перечня образцы, содержащие пирит или карбонатизованное вещество, остаются песчаники и известняки, которые содержат лишь незначительные количества мышьяка, обычно в пределах $1—2 \cdot 10^{-4}$ % [1]. Как в изверженных, так и в осадочных породах редко встречаются необычно большие количества мышьяка, обусловленные присутствием арсенопирита или других сульфидных минералов, содержащих мышьяк. Замечена также ассоциация мышьяка с кобальтом [2].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Отделение мышьяка

Несмотря на то что отгонка мышьяка в виде арсина AsH_3 все еще используется по традиции для его выделения и применялась Ониши и Сенделом [3] для анализа силикатных пород, этот метод имеет недостатки, обусловленные тем, что применяемые для реакции реагенты могут содержать такие же количества мышьяка, как и анализируемые пробы. Другим обычно используемым методом является отгонка хлорида мышьяка (III) из водного солянокислого раствора при температуре не выше $108^\circ C$. При этой температуре ни сурьма, ни олово не отгоняются. Если в анализируемом материале присутствует германий, то он будет сопровождать мышьяк, но это, по-видимому, определению не мешает. Малые количества селена также могут попасть в дистиллят [4]. В тех случаях, когда в одном растворе можно определять и мышьяк и сурьму, например, полярографически [5], для дистилляции можно применять и более высокую температуру. Детали этого метода приведены в предыдущей главе (стр. 108).

Экстракция иодида мышьяка (III) четыреххлористым углеродом из растворов 9—12 М по соляной кислоте [6] для анализа силикатных или карбонатных пород не применялась, но как методом отделения этим приемом можно пользоваться для замены дистилляции или соосаждения, как описано, например, Портманом и Райли [7].

На начальных стадиях разложения пород в случае применения фтористоводородной кислоты могут возникать потери мышьяка, обусловленные летучестью фторида мышьяка (III). Поэтому лучше использовать щелочное сплавление, однако Радер и Гримальди [4] для определения мышьяка в морских сланцах успешно использовали как сплавление, так и кислотное разложение.

Фотометрическое определение

Существует множество методов, обычно применяемых для фотометрического определения мышьяка, многие из них основаны на образовании арсеномолибдатного комплекса, восстанавливаемого затем до молибденовой сини. Кремнезем и фосфор, образующие аналогичные, окрашенные в желтый цвет комплексы, которые также можно восстановить до молибденовой сини, мешают определению, если их не удалить на первых стадиях анализа. По этой причине рекомендовано [7] наполнять мерные колбы концентрированной серной кислотой и оставлять их на ночь.

Для восстановления арсеномолибдата применяют хлорид олова (II) [8, 9], но образующаяся при этом синяя окраска неустойчива. Для получения стабильной синей окраски предложено использовать гидразин [10] и аскорбиновую кислоту [11], однако восстановление протекает медленно и для полного развития окраски комплекса требуется несколько часов. Портман и Райли [7] предложили пользоваться смешанным окрашивающим реагентом, содержащим молибдат аммония, аскорбиновую кислоту и соль сурьмы для получения мышьяковомолибденовой сини по аналогичной реакции, как описано для определения фосфора [12].

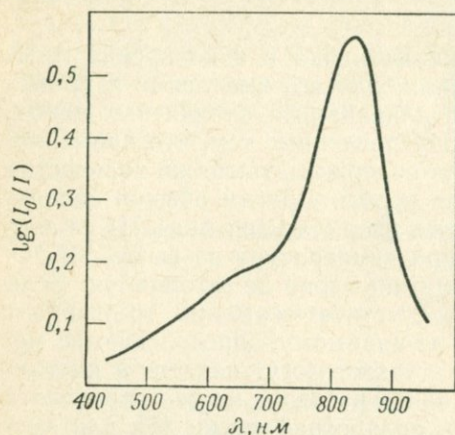


Рис. 16. Спектр поглощения комплекса мышьяковомолибденовой сини (куветы l 1 см, As 40 мкг/25 мл).

Необходимо найти эффективный компромисс между приемлемой чувствительностью на мышьяк (получаемой при высоких концентрациях кислоты, и скоростью развития окраски комплекса, которая обеспечивается низкой концентрацией кислоты. Основным фактором, влияющим на образование молибденовой сини, является соотношение кислоты и присутствующего молибдена — количество восстановителя имеет только второстепенное значение, обеспечивая критический уровень [7].

Спектр абсорбции раствора молибденовой сини (рис. 16) напоминает соответствующие спектры, образующиеся при восстановлении растворов кремнемолибдата и фосфоромолибдата, с максимумом абсорбции при длине волны

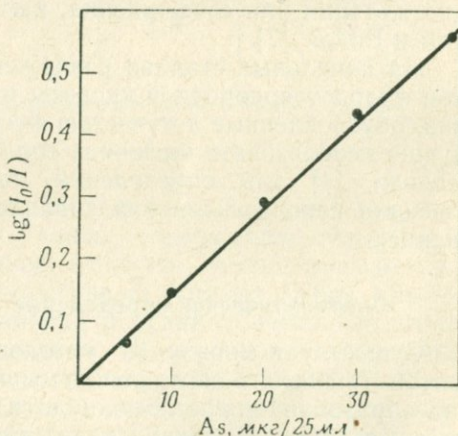


Рис. 17. Калибровочный график для определения мышьяка в виде молибденовой сини (куветы l 1 см, λ 840 нм).

щелочного сплавления, не рекомендуется для породы с очень малым содержанием мышьяка или для того случая, когда основу пробы составляют силикаты.

Методика

Реагенты. *Гидразинсульфат.*

Бромид калия.

Окрашенный реагент. Готовят два отдельных раствора А и Б. Для раствора А растворяют 10 г молибдата аммония в 250 мл 20 н. серной кислоты и разбавляют водой до объема 1 л. Для приготовления раствора Б растворяют 0,75 г гидразинсульфата в 500 мл воды. По мере надобности готовят реагент разбавлением 50 мл раствора А до 450 мл водой, добавляя 15 мл раствора Б и разбавляя водой до общего объема 500 мл.

Стандартный запасной раствор мышьяка. 0,132 г чистой As_2O_3 растворяют в 5 мл ~5 н. раствора едкого натра, подкисляют до кислой реакции разбавленной соляной кислотой и доводят водой до объема 1 л. Этот раствор содержит 0,1 мг/мл As.

Стандартный рабочий раствор мышьяка. 5 мл запасного раствора разбавляют водой до 500 мл. Этот раствор содержит 1 мкг/мл As.

Ход анализа. Аккуратно взвешивают около 1 г тонкоизмельченной породы в стакан емкостью 100 мл, добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты, осторожно перемешивают содержимое для смачивания всей навески и выдерживают на кипящей водяной бане 15 мин.

Оставляют охладиться, добавляют 10 мл 20 н. серной кислоты, 7 мл концентрированной хлорной кислоты и выпаривают на горячей плите до паров серной кислоты. Охлаждают. Если на этой стадии остается органическое вещество, то повторяют выпаривание с новыми порциями азотной и хлорной кислот. Вновь охлаждают и повторяют выпаривание до появления паров серной кислоты для полного удаления азотной и хлорной кислот. По охлаждению добавляют 15 мл воды, перемешивают для разрушения остатка и при помощи 20 мл концентрированной соляной кислоты переносят раствор с остатком в дистилляционную колбу (рис. 15, стр. 110). Добавляют 0,5 г бромида калия и 1 г гидразинсульфата и собирают прибор. В приемник наливают 10 мл воды.

Отгоняют мышьяк из анализируемого раствора, поддерживая конец отводной трубки ниже уровня воды в приемнике, и следят за тем, чтобы температура в дистилляционной колбе не превышала 108 °С. Продолжают вести отгонку до тех пор, пока в дистилляционной колбе не соберется 25 мл дистиллята (всего

35 мл жидкости в приемнике), на что обычно требуется 30—35 мин. Удаляют приемник, добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают на горячей плите досуха. Помещают колбу в сушильный шкаф при температуре 130 °С и выдерживают 30 мин до полного удаления следов азотной кислоты. Добавляют в колбу точно 25 мл окрашенного реагента, закрывают колбу и нагревают на кипящей водяной бане 20 мин для развития окраски. Снимают колбу с бани, охлаждают и измеряют оптическую плотность в кюветах длиной 1 см на спектрофотометре при длине волны 840 нм (примечание!). Измеряют также оптическую плотность холостого раствора, приготовленного таким же путем, как и анализируемый.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части 5—40 мл стандартного раствора мышьяка, содержащие от 5 до 40 мкг As, в отдельные конические колбы емкостью 100 мл. Добавляют по 10 мл концентрированной азотной кислоты в каждую колбу и выпаривают досуха на горячей плите. Далее проводят операции, ведущие, как описано выше, к развитию окраски, и измеряют оптическую плотность каждого раствора. Строят график зависимости оптической плотности растворов от концентрации в них мышьяка.

ПРИМЕЧАНИЕ

Прямое измерение оптической плотности можно проводить в том случае, если анализируемый раствор содержит менее 50 мкг As. Если проба содержит большее количество мышьяка, то раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и объем доводят до метки 0,5 н. серной кислотой. Добавления окрашенного реагента не требуется, если содержание мышьяка в растворе не превышает 400 мкг.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ С МОЛИБДЕНОВОЙ СИНЬЮ, ИСПОЛЬЗУЮЩЕЕ СПЛАВЛЕНИЕ [4]

Используемый флюс состоит из поташа и окиси магния. Соду не используют, так как хлорид натрия осаждается в процессе дистилляции. Кремнезем не удаляют, к концу дистилляции он осаждается в колбе.

Методика

Реагенты. *Бромистоводородная кислота*, концентрированная. *Смесь для сплавления*. Одна весовая часть MgO и три весовые части K₂CO₃.

Ход анализа. Аккуратно взвешивают 0,25—0,5 г тонкоизмельченной породы, помещают в платиновый тигель емкостью 30 мл и добавляют 2—3,5 г смеси для сплавления. Закрывают

тигель и нагревают в муфельной печи при температуре 650 °С в течение 30 мин. Постепенно повышают температуру в муфеле до 900 °С и затем нагревают при этой температуре в течение 30 мин или до тех пор, пока все органическое вещество не разрушится. Охлаждают. Помещают тигель в стакан и добавляют 20 мл воды (но не спирта, если даже в процессе сплавления образовался манганат). Закрывают стакан и осторожно добавляют 60 мл концентрированной соляной кислоты, аккуратно перемешивая раствор. Оставляют плав до разрушения на холоду. Удаляют тигель и промывают его 10 мл концентрированной соляной кислоты.

Раствор переносят в дистилляционную колбу, промывают стакан небольшим количеством соляной кислоты и добавляют ее в ту же колбу (рис. 15), при этом общий объем доводят до ~100 мл. Добавляют 2 мл концентрированной бромистоводородной кислоты и 0,5 г гидразинсульфата. Перегоняют раствор, собирая ~50 мл дистиллята в стакан, содержащий ~50 мл воды, и охлаждают погружением в ледяную баню. Добавляют к дистилляту 25 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха на кипящей водяной бане. Переносят стакан в сушильный шкаф до полного удаления азотной кислоты и затем заканчивают определение мышьяка в дистилляте, как описано в предыдущем разделе.

МЕТОД, ОСНОВАННЫЙ НА ОБРАЗОВАНИИ АРСИНОМОЛИБДЕНОВОЙ СИНИ

В этом методе силикатную породу разлагают щелочным сплавлением и присутствующий мышьяк восстанавливают до арсина при помощи цинка и соляной кислоты. Арсин улавливают прибором типа Гутцейта, образующиеся пятна сравнивают со стандартными, полученными из стандартных растворов мышьяка, как описано Кармайклом и МакДональд [16]. Приведенная ниже методика представляет собой усовершенствованный метод, разработанный Ониши и Сенделом [3], включающий стадию окисления арсина с последующим восстановлением арсеномолибдата до молибденовой сини для фотометрического определения.

Методика

Оборудование. На рис. 19 показана схема прибора для выделения и сбора мышьяка. Тампон из стеклянной ваты предохраняет от попадания в колбу капель жидкости в результате переброса. Второй тампон из ваты, пропитанной ацетатом свинца, служит для поглощения из потока сероводорода, который мешает определению. Вату, насыщенную ацетатом

свинца, готовят путем пропитывания хлопчатобумажной ваты раствором ацетата свинца с содержанием реагента 200 г/л с последующей сушкой в токе теплого воздуха.

Реагенты. *Промывной раствор едкого натра.* 1 г реагента растворяют в 100 мл воды.

Соляная кислота, квалификации «без мышьяка».

Цинк металлический, квалификации «без мышьяка».

Раствор иодида калия. 15 г реагента растворяют в 100 мл воды.

Раствор хлорида олова(II). 40 г двуводного хлорида олова(II) растворяют в 100 мл концентрированной соляной кислоты.

Раствор иода. 0,25 г иода и 0,4 г иодида калия растворяют в воде и разбавляют до 100 мл.

Раствор бикарбоната натрия. 4,2 г реагента растворяют в 100 мл воды.

Раствор метабисульфата натрия. Готовят по мере надобности растворением 0,5 г реагента в 10 мл воды.

Молибдат аммония. По мере надобности смешивают по 10 мл растворов А и Б. Для приготовления раствора А 1,0 г молиб-

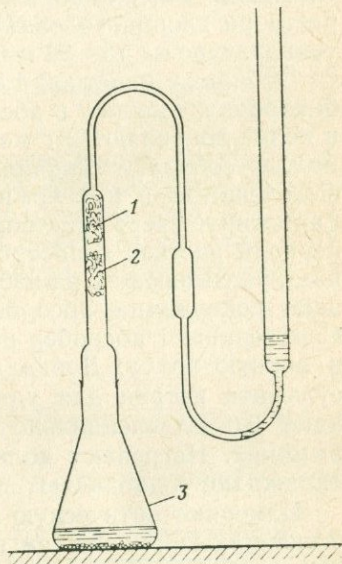


Рис. 19. Прибор для выделения и сбора мышьяка.

1 — вата с ацетатом свинца; 2 — стеклянная вата; 3 — колба емкостью 150 мл.

дата аммония растворяют в 10 мл воды и добавляют 90 мл 6 н. серной кислоты. Для приготовления раствора Б 0,15 г гидразинсульфата растворяют в 100 мл воды.

Ход анализа. Приблизительно 2,5 г едкого натра расплавляют в никелевом или циркониевом тигле емкостью 10 мл и оставляют до охлаждения. Аккуратно взвешивают около 0,5 г тонкоизмельченной породы на затвердевший едкий натр и добавляют приблизительно 0,25 г перекиси натрия (примечание 1). Закрывают тигель и осторожно сплавляют содержимое 20—30 мин или до полного разложения. Необходимо соблюдать осторожность, особенно в начальной стадии сплавления, так как реакция протекает бурно, если образец содержит много сульфидов. Оставляют до охлаждения.

Наливают в тигель приблизительно 8 мл воды и нагревают на горячей плите или кипящей водяной бане, пока плав полностью не разрушится. Фильтруют раствор через маленький, средней плотности фильтр и тщательно промывают остаток около десяти раз порциями по 1—2 мл промывного раствора едкого натра. Остаток отбрасывают, а фильтрат и промывную жидкость собирают в колбу, используемую для восстановления мышьяка (рис. 19). Раствор должен иметь объем не более 25 мл. Его охлаждают и добавляют при помешивании по каплям 11 мл концентрированной соляной кислоты. На этой стадии из раствора может выделиться кремнекислота, но на это не следует обращать внимания. Теперь добавляют 2 мл раствора иодида калия и 1 мл раствора хлорида олова (II). Оставляют раствор при комнатной температуре на 15—30 мин.

Отбирают пипеткой 1,0 мл раствора иода и 0,2 мл раствора бикарбоната натрия в абсорбционную часть прибора. К раствору в колбе добавляют 2 г металлического цинка и немедленно полностью собирают прибор, как показано на рис. 19. Происходит выделение газа при комнатной температуре, который спокойно барботирует через раствор иода в течение 30 мин. В конце этого периода раствор в абсорбере должен сохранять бледно-желтый цвет, указывающий на избыток иода. Отсоединяют колбу и выливают содержимое абсорбера в мерную колбу емкостью 10 мл. Споласкивают абсорбер не более чем 1 мл воды и добавляют ее в мерную колбу. Добавляют в колбу каплю раствора метабисульфита натрия для удаления избытка иода, а затем добавляют 5,0 мл специально приготовленного раствора молибдата аммония. Нагревают колбу на кипящей водяной бане 15 мин, охлаждают и добавляют водой до метки.

Измеряют оптическую плотность раствора относительно воды в кюветах шириной 4 см на спектрофотометре при длине волны 840 нм. Определяют также оптическую плотность холостого раствора, приготовленного таким же путем, как и анализируемый раствор, и не содержащего навески породы. Содержание мышьяка в пробе определяют по калибровочному графику (примечание 2).

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части (1—3 мл) стандартного раствора мышьяка, содержащего от 1 до 3 мкг As в отдельные мерные колбы емкостью 10 мл и добавляют в каждую колбу по 1 мл раствора иода и по 0,2 мл раствора бикарбоната натрия. Осторожно перемешивают и затем добавляют в каждую колбу по 1 капле раствора метабисульфита натрия и по 5 мл специально приготовленного раствора молибдата аммония. Нагревают на кипящей водяной бане 15 мин, охлаждают, доводят до метки водой и из-

меряют оптическую плотность каждого раствора в кюветах шириной 4 см, как описано выше. Строят график зависимости оптической плотности приготовленных растворов от концентрации мышьяка.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Добавление перекиси натрия существенного значения не имеет, однако это помогает разложению, особенно в присутствии сульфидных минералов.

2. Желательно контролировать степень выделения мышьяка, добавляя соответствующие аликвотные части стандартного раствора к пробе с известным содержанием мышьяка и определяя общее содержание мышьяка описанным методом. Ониши и Сендел [3] считают, что из обычных силикатных пород можно выделить более 95% содержащегося в них мышьяка.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ СЕРЕБРА

В этом методе породу разлагают сплавлением с едким натром, как описано в предыдущем разделе. Мышьяк, присутствующий в растворе, восстанавливают металлическим цинком и соляной кислотой до арсина, перед тем как проводить реакцию с диэтилдитиокарбаматом серебра в приборе, изображенном на рис. 19.

Методика

Реагенты. Раствор диэтилдитиокарбамата серебра. 0,5 г реагента в 100 мл пиридина.

Соляная кислота, цинк, иодид калия и хлорид олова(II), как в предыдущем разделе.

Ход анализа. Раствор пробы готовят сплавлением навески с едким натром, как описано в предыдущем разделе, и восстановлением присутствующего мышьяка до арсина цинком и соляной кислотой в приборе, изображенном на рис. 19. Выделяющийся газ пропускают через 3 мл раствора диэтилдитиокарбамата серебра, помещенные в абсорбционную часть прибора. Восстановление проводят в течение 45—60 мин при комнатной температуре и затем удаляют реакционную колбу. Осторожно наклоняют абсорбер в разные стороны, чтобы растворить комплекс, осевший на стенках трубки, переносят пиридиновый раствор в кювету шириной 1 см и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 540 нм. Перед повторным использованием прибор промывают ацетоном, сушат и заряжают свежей ватой, насыщенной ацетатом свинца.

Построение калибровочного графика. Вносят аликвотные части (1—10 мл) стандартного раствора мышьяка

с содержанием от 1 до 10 мкг As в реакционные колбы, добавляют соляную кислоту, раствор иодида калия и металлический цинк (квалификации «без мышьяка»), как для анализируемого раствора. Абсорбционную часть прибора заряжают 3 мл раствора диэтилдитиокарбамата серебра и собирают арсин, как описано выше. Измеряют оптическую плотность каждого раствора и строят график зависимости оптической плотности раствора от концентрации мышьяка, как показано на рис. 20.

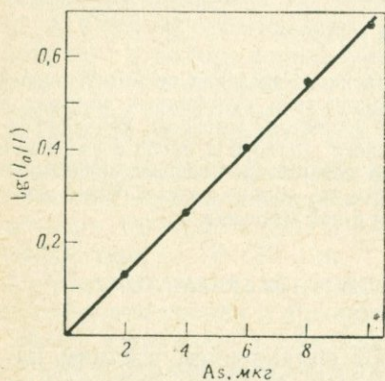
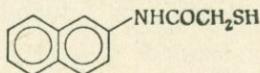


Рис. 20. Калибровочный график для определения мышьяка диэтилдитиокарбаматом серебра (кюветы l 1 см, λ 540 нм).

МЕТОД СООСЖДЕНИЯ С ТИОНАЛИДОМ



VI

Тионалид, тиогликоль-2-нафтиламин, (VI) образует нерастворимые комплексы с рядом элементов, в том числе и с мышьяком. Этот комплекс может быть выделен из водного раствора методом соосаждения из такого органического растворителя, как ацетон. Этот способ выделения был исследован Портманом и Райли [7], которые с помощью радиоактивного изотопа ^{74}As показали, что из 1 л морской воды можно извлечь 0,05 мкг As с 97—98%-ным выходом. Ниже дан этот метод в применении к анализу силикатных пород и минералов. Определение заканчивают спектрофотометрической реакцией с сурьмяномышьяковолибденовой синью.

Методика

Оборудование. Серебряные тигли емкостью 10 мл для сплавления с едкой щелочью.

Реагенты. Серная кислота, 5 н.

Раствор тионалида. 2 г реагента в 100 мл ацетона (готовят по мере надобности).

Раствор аскорбиновой кислоты. 5%-ный раствор готовят по мере надобности, растворяя 5 г кристаллического реагента в 100 мл воды.

Раствор аскорбиновой кислоты. 0,1 М раствор готовят по мере надобности растворением 1,76 г реагента в 100 мл воды. Сохраняют в холодильнике при 0° С и в случае потемнения заменяют новым.

Раствор сурьмы. 0,274 г сурьмянотартрата калия $\text{KSbO}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде и разбавляют до 100 мл.

Раствор молибдата аммония. 4,8 г молибдата аммония растворяют в воде и разбавляют до 100 мл.

Раствор смешанного реагента. Смешивают вместе 50 мл 5 н. серной кислоты, 15 мл раствора молибдата аммония, 5 мл раствора сурьмы и 30 мл 0,1 М раствора аскорбиновой кислоты. Разбавляют водой до 125 мл. Этот раствор смешанного реагента неустойчив и должен применяться в течение часа после приготовления.

Ход анализа. В серебряный тигель емкостью 10 мл берут точную навеску, около 0,25 г, тонкоизмельченной силикатной породы и добавляют 1,5 г едкого натра. Сплавление проводят в муфельной печи при температуре 750 °С в течение 10 мин. После охлаждения переносят тигель в маленький стакан и выщелачивают плав ~50 мл воды. Удаляют тигель и оставляют раствор на ночь для оседания нерастворимого остатка. Декантируют раствор через плотный бумажный фильтр, пользуясь, если необходимо, вакуумом, и тщательно промывают остаток водой.

Переносят объединенный фильтрат и промывную жидкость в коническую колбу емкостью 1 л, разбавляют до 500 мл водой и добавляют 15 мл 5 н. серной кислоты и 1 мл этанола. Для восстановления манганата, образовавшегося в процессе сплавления, нагревают раствор в течение нескольких минут на горячей плите, затем добавляют 4 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты и нагревают до кипения на горячей плите для восстановления мышьяка во всех соединениях до низшей валентности.

Оставляют на 10 мин для охлаждения, затем снова добавляют 2 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты и охлаждают стакан до комнатной температуры. Непрерывно помешивая механической мешалкой, добавляют 10 мл 5 н. серной кислоты и 7 мл раствора тионалида. Продолжают помешивание еще 5 мин до полной коагуляции осадка. Оставляют стакан стоять 10 мин и затем нагревают до кипения и осторожно кипятят 30 мин для удаления всего ацетона. Оставляют охладиться еще раз, перемешивают, оставляют на ночь, затем фильтруют осадок через маленький неплотный фильтр и промывают осадок водой.

Осадок с фильтром переносят в коническую колбу емкостью 25 мл и добавляют 7,5 мл концентрированной азотной кислоты.

Закрывают шейку колбы шарообразной пробкой, как показано на рис. 21, и осторожно нагревают на горячей плите до тех пор, пока раствор не приобретет бледно-желтую окраску. На это обычно требуется 24—36 ч. Когда образуется густая желтая жидкость, ее продувают углекислым газом и продолжают нагревание для удаления следов азотной кислоты. Продолжают выпаривание до прекращения выделения белых паров. Следует избегать перегрева, приводящего к обугливанию. В случае обугливания добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривание повторяют.

Охлажденный остаток должен иметь бледно-желтый цвет, к нему добавляют 1 мл 1 н. серной кислоты и осторожно нагревают до тех пор, пока не растворится весь твердый материал.

Раствор переносят в мерную колбу емкостью 10 мл, добавляют 2 мл раствора смешанного реагента и разбавляют водой до метки. Оставляют раствор стоять не менее чем на 30 мин и затем измеряют оптическую плотность на спектрофотометре относительно воды в кюветах шириной 4 см при длине волны 866 нм. Желтая окра-

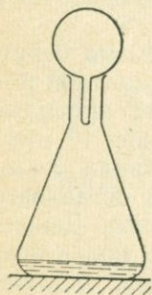


Рис. 21. Прибор для окисления тионалида.

ска раствора может частично маскировать молибденовую синь, однако это не мешает определению. Определяют также оптическую плотность холостого раствора, приготовленного тем же путем, что и анализируемый, но не содержащего пробы. Значение оптической плотности для холостого раствора не должно превышать 0,100, что эквивалентно ~ 1 мкг As.

Построение калибровочного графика. Аликвотные части (1—5 мл) стандартного раствора мышьяка, содержащие 1—5 мкг As, переносят в отдельные мерные колбы емкостью 10 мл. Добавляют 2 мл раствора смешанного реагента в каждую колбу, оставляют стоять не менее чем на 30 мин и измеряют оптическую плотность каждого раствора относительно воды, как описано выше. Строят калибровочный график зависимости оптической плотности растворов от концентрации мышьяка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Onishi H., Sandell E. B., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 7, 1 (1955).
2. Goldschmidt V. M., *Geochemistry*, Oxford, 1954, 470.
3. Onishi H., Sandell E. B., *Mikrochim. Acta*, 34 (1953).

4. Rader L. F., Grimaldi F. S., U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 391A, 1961.
5. Морачевский Ю. В., Калинин А. И., Зав. лаб., 27, 272 (1961).
6. Милаев С. М., Ворошина К. П., Зав. лаб. 29, 410 (1963).
7. Portmann J. E., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 31, 509 (1964).
8. Turog E., Meyer A. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1, 136 (1929).
9. Heron A. E., Rogers D., Analyst, 71, 414 (1946).
10. Morris H. J., Calvery H. O., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 447 (1937).
11. Jean M., Anal. Chim. Acta, 14, 172 (1956).
12. Murphy, Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 27, 31 (1962).
13. Vasak V., Sedivec V., Chem. Listy, 46, 341 (1952).
14. Liederman D., Bowen J. E., Milner O. I., Analyt. Chem., 31, 2052 (1959).
15. Fowler E. W., Analyst, 88, 380 (1963).
16. Carmichael I., McDonald A., Geochim. Cosmochim. Acta, 25, 190 (1961).

11 ГЛАВА

БАРИИ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Барий широко распространен во всех типах изверженных пород, особенно в кислых и щелочных силикатах. В табл. 15, составленной на основании данных Энгельхардта [1], приведены средние значения содержания ВаО в нескольких типах пород.

Таблица 15

Содержание бария в некоторых изверженных породах

Тип породы	ВаО, $\mu \cdot 10^{-4}$ %
Пироксенит и перидотит	3
Габбро, анортозит и базальт ^а	70
Диорит и андезит	260
Гранит и липарит	480
Нефелиновый сиенит и фонолит	580
Сиенит и трахит	1800
Лейцитовые породы	1000—4000

^а Щелочные базальты и габбро содержат значительно больше бария.

Энгельхардт приводит для изверженных пород среднее значение $\text{BaO } 480 \cdot 10^{-4}\%$, аналогичные средние значения для осадочных пород — $430 \cdot 10^{-4}\%$. Известняки морского происхождения и осадочные породы, образовавшиеся в процессе испарения, содержат в большинстве случаев лишь незначительные количества бария — $(1-10) \cdot 10^{-4}\%$. Высокое содержание бария является одной из характерных особенностей карбонатитных пород.

В силикатных породах барий встречается в виде сульфатного минерала, барита и в виде бариевого полевого шпата, целезиана. Кроме того, барий находится в других силикатных минералах, когда близость ионных радиусов ($r=1,43 \text{ \AA}$ для Ba^{2+} и $r=1,33 \text{ \AA}$ для K^+ по данным Аренса [2]) позволяет замещать калий, особенно в калиевых полевых шпатах, где барий появляется в поздней стадии кристаллизации. К рудным минералам бария относятся барит и некоторые карбонаты — витерит BaCO_3 , баритокальцит $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ и целестобарит $\text{BaSr}(\text{CO}_3)_2$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Весовой метод

Остаток, получаемый при разложении силикатных пород выпариванием с концентрированными плавиковой и серной кислотами, содержит барий, находящийся в анализируемой породе в виде нерастворимого сульфата. Акцессорные минералы, не полностью разложившиеся в результате этого метода, остаются вместе с сульфатом бария, их необходимо отделить, прежде чем остаток будет высушен, прокален и взвешен. Такой метод определения бария можно сочетать с определением марганца, общего железа, титана и фосфора. В другом варианте определение бария можно сочетать с определением хрома, ванадия, серы, хлора и циркония, например, по описанию Беннетта и Пикупа [3]. Карбонатные породы и минералы легко разлагаются соляной кислотой, однако последующее осаждение бария разбавленной серной кислотой может привести к сильному загрязнению остатка кальцием и стронцием.

Определение фотометрией пламени

Несмотря на то что соединения бария дают характерное пламя яблочно-зеленого цвета, чувствительность реакции несравнима с реакциями щелочных металлов в пламени. Спектр

бария сложен (рис. 22), но наиболее характерна для бария атомная резонансная линия 553,6 нм. Дин с сотр. [4] провели систематическое исследование спектра бария и нашли, что присутствие щелочных, щелочноземельных элементов вызывает повышение эмиссии бария при 553,6 нм, в то время как алюминий, железо и титан имеют тенденцию гасить эмиссию. Эмиссия кальция при 554 нм влияет на эмиссию бария при 553,6 нм и, если эти элементы не отделить друг от друга, метод фотометрии пламени нельзя использовать для определения бария в силикатных и карбонатных породах.

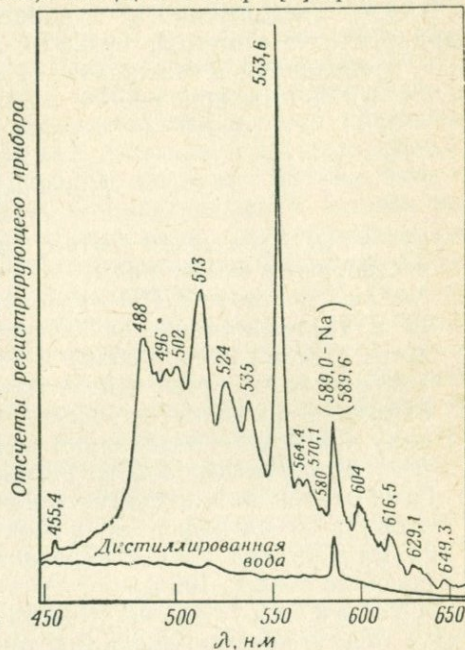


Рис. 22. Эмиссионные спектры раствора, содержащего 1000 мкг/мл бария.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВИДЕ СУЛЬФАТА

Нерастворимость сульфата бария обеспечивает простой и эффективный путь выделения бария в маленький компактный осадок от основной части породы. Малые количества кальция и часть стронция будут сопровождать барий в виде сульфатов, и неразложившаяся или не полностью разложившаяся порода также останется вместе с сульфатом бария. После дегидратации с концентрированной серной кислотой сульфаты железа (II) и алюминия также появляются в остатке, но при продолжительном выщелачивании они переходят в раствор. Для очистки осадка сульфата бария обычно используют свойство растворимости его в концентрированной серной кислоте, из которой сульфат бария можно выделить при разбавлении водой. Недавно был предложен метод [5], использующий растворимость сульфата бария в аммиачном растворе ЭДТА. Комплексы ЭДТА с кальцием и стронцием устойчивы в широком диапазоне pH, в то время как комплекс бария устойчив только в щелочном рас-

творе. Поэтому сульфат бария осаждается при подкислении. Ниже приведено подробное описание метода определения бария с ЭДТА, предложенного в работе Вильсона [6]. В обоих вариантах этого метода сульфат бария отфильтровывают, сушат, прокаливают и взвешивают. Низший предел этого метода — около 0,01% Ва при работе с 2-граммовой навеской породы.

Методика

Реагенты. *Промывной раствор соды.* 10 г безводного реагента растворяют в 500 мл воды.

Кислый раствор ЭДТА. Готовят суспензию, состоящую из 10 г этилендиаминтетрауксусной кислоты (свободной кислоты, а не натриевой соли) и 50 мл воды, добавляют 10 мл 1 н. серной кислоты, нейтрализуют и растворяют ЭДТА добавлением аммиака, доводят до кислой реакции по метиловому красному и разбавляют водой до объема 100 мл.

Щелочной раствор ЭДТА. Готовят суспензию, состоящую из 0,5 г этилендиаминтетрауксусной кислоты (свободной кислоты) в 50 мл воды, добавляют 10 мл 1 н. серной кислоты, 10 мл раствора концентрированного аммиака и разбавляют водой до объема 100 мл.

Ход анализа. В платиновую чашку диаметром 7,5 см берут точную навеску, около 2 г, тонкоизмельченной породы, добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты (примечание 1), 15 мл 20 н. серной кислоты и 25 мл концентрированной плавиковой кислоты. Переносят чашку на горячую плиту и выпаривают до появления паров серной кислоты. Оставляют до охлаждения, смывают стенки чашки небольшим количеством воды, добавляют дополнительно 10 мл воды и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. После охлаждения выливают содержимое чашки в стакан емкостью 250 мл, содержащий около 100 мл воды. Выдерживают стакан на горячей плите или кипящей водяной бане до тех пор, пока весь растворимый материал не перейдет в раствор. Во время этой операции может появиться незначительное количество сульфатов железа(III) и алюминия. Раствору дают охладиться и оставляют на ночь. Сульфат бария выпадает в виде тонкого белого осадка, он лучше заметен при осторожном помешивании 1—2 раза стеклянной палочкой.

Маленький нерастворимый осадок отфильтровывают на маленький плотный фильтр, предварительно декантируя основную часть раствора. Осадок хорошо промывают небольшими количествами холодной воды. Фильтрат и промывные воды объединяют и оставляют на ночь, чтобы убедиться в полноте осаждения суль-

фата бария. Фильтрат, если необходимо, может быть использован для определения марганца, титана, общего железа и фосфора. Фильтр с осадком переносят в маленький платиновый тигель, сушат и сжигают над пламенем горелки, допуская при этом только нагрев дна тигля до слабо-красного каления. Оставляют до охлаждения, добавляют небольшое количество безводной соды (примечание 2) и сплавляют над полным пламенем горелки Бунзена в течение 30 мин. Оставляют до охлаждения. Выщелачивают плав горячей водой и выливают раствор вместе с остатком в маленький стакан. Отфильтровывают остаток через маленький плотный фильтр и промывают его небольшим количеством горячего промывного раствора соды. Фильтрат и промывные воды отбрасывают. С помощью тонкой струи воды из промывалки, смывают остаток обратно в стакан и растворяют в нескольких миллилитрах разбавленной соляной кислоты. Промывают платиновый тигель, в котором проводилось сплавление, небольшим количеством разбавленной кислоты и добавляют ее к раствору в стакане. Фильтруют этот раствор через фильтр, использованный для первого фильтрования, и хорошо промывают небольшим количеством воды. Собирают в стакан емкостью 50 мл фильтрат и промывную жидкость, которых должно быть 30—35 мл, добавляют несколько капель 20 н. серной кислоты, перемешивают и оставляют на ночь.

Осадок сульфата бария отфильтровывают через маленький плотный фильтр, промывают сначала 0,1 н. серной кислотой (примечание 3), а затем небольшим количеством воды. Переносят фильтр во взвешенный платиновый тигель, сушат, озоляют, прокаливают над полным пламенем горелки в открытом тигле (примечание 4) и взвешивают в виде сульфата бария, $BaSO_4$.

Очистка сульфата бария. 2 мл 20 н. серной кислоты добавляют к прокаленному остатку, находящемуся в маленьком платиновом тигле. Переносят на горячую плиту и нагревают до тех пор, пока весь сульфат бария не перейдет в раствор (появившиеся черные частички могут быть углеродом от прокаленного фильтра, их можно обесцветить, если добавить небольшое количество концентрированной азотной кислоты к *холодному* сернокислому раствору и затем выпаривать до появления паров серной кислоты). Оставляют до охлаждения, выливают раствор в маленький стакан, разбавляют до объема 25 мл водой и оставляют на ночь. Отфильтровывают осадок, прокаливают и взвешивают, как описано выше.

Другой метод очистки кислого нерастворимого остатка основан на устойчивости комплексов ЭДТА и заключается в следующем. Смывают остаток в стакан емкостью 50 мл при помощи нескольких миллилитров воды и добавляют 5 мл кислого раствора

ЭДТА. Нагревают стакан на горячей плите или на кипящей водяной бане в течение нескольких минут; присутствующий сульфат кальция при этом растворится. Раствор фильтруют через тот же фильтр и фильтрат отбрасывают. Снова смывают остаток в стакан емкостью 50 мл небольшим количеством воды, добавляют 5 мл щелочного раствора ЭДТА, небольшое количество бумажной пульпы и нагревают на водяной бане для растворения сульфата бария (примечание 5). Фильтруют раствор через маленький плотный фильтр для удаления нерастворимого материала и хорошо промывают небольшим количеством воды. Фильтрат и промывные воды собирают в чистый стакан емкостью 50 мл, добавляют 2 капли раствора индикатора метилового красного и слегка подкисляют разбавленной соляной кислотой.

Стакан переносят на кипящую водяную баню, выдерживают 1 ч, а затем оставляют на ночь. Отфильтровывают сульфат бария на маленький плотный фильтр, промывают водой, содержащей несколько капель 1 н. серной кислоты, сушат, прокаливают и взвешивают в виде сульфата бария, как описано выше.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. При содержании в пробе больших количеств карбонатов необходимо соблюдать осторожность во избежание потерь от разбрызгивания.

2. Необходимое количество соды зависит от величины оставшегося остатка. Для большинства пород достаточно 0,25—0,5 г, но если вес остатка более 0,1 г, необходимо брать 6—10-кратное количество флюса.

3. При комнатной температуре сульфат бария растворим в воде в количестве 2,3 мг/л. В разбавленном растворе серной кислоты растворимость много меньше.

4. Для озоления углерода фильтра при как можно низкой температуре необходима окислительная атмосфера. Несоблюдение этих условий приводит к некоторому восстановлению сульфата бария, и при этом могут быть получены заниженные результаты.

5. Прокаленный сульфат бария плохо растворим в щелочном растворе ЭДТА; при необходимости использовать этот метод очистки первое прокаливание в платиновом тигле обычно не проводят.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Engelhardt W. V., Chem. Erde, 10, 187 (1936).
2. Ahrens L. H., Geochim. Cosmochim. Acta, 2, 168 (1952).
3. Bennett W. H., Pickup R., Colon. Geol. Min. Res., 3, 171 (1952).
4. Dean J. A., Burger J. C., Rains T. C., Zittel H. E., Analyt. Chem., 33, 1722 (1961).
5. Буцев А. И., Киселева Л. В., Вестник Московского университета, серия мат., мех., астр., физ. и химии, 12, 227 (1957).
6. Wilson A., неопубликованная работа.

БЕРИЛЛИЙ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Несмотря на то что бериллий в сущности является редким и рассеянным компонентом силикатных пород и минералов, могут встретиться, особенно в поздних стадиях, месторождения гранитов и пегматитных формаций, значительно обогащенных бериллием. Это приводит иногда к кристаллизации силикатных минералов с высоким содержанием бериллия и образованию самостоятельных минералов бериллия. Примеры силикатных минералов, богатых бериллием, приведенные Солодовым [1], включают альбит с $56 \cdot 10^{-4}\%$, мусковит с $47 \cdot 10^{-4}\%$ и микроклин с $(8-9) \cdot 10^{-4}\%$ Ве.

Степень обогащения бериллием поздних пород, согласно наблюдениям Беуса [2], резко снижается с глубиной. В очень поздних стадиях гранит может содержать заметные количества бериллия. Досон [3], например, для 30 образцов гранитов Фоксдейла приводит значения от $23 \cdot 10^{-4}$ до $212 \cdot 10^{-4}\%$ (среднее $84 \cdot 10^{-4}\%$), в то время как Махачек с сотр. [4] указывает, что проанализированные им гранитные образцы содержали до $34 \times 10^{-4}\%$ Ве. Однако большинство силикатных пород содержат лишь очень малые количества бериллия, порядка от менее $1 \cdot 10^{-4}\%$ в основных породах до $5 \cdot 10^{-4}\%$ в гранитах и до $7 \times 10^{-4}\%$ в сиенитах [5—8]. Есть предположение, что щелочные ненасыщенные породы могут содержать бóльшие количества, до $\sim 20 \cdot 10^{-4}\%$ Ве [8—10].

Наиболее распространенным минералом бериллия является берилл, очень большие кристаллы которого были найдены в нескольких районах; редкие прозрачные формы его очень ценятся как драгоценные камни. К другим минералам, содержащим бериллий в качестве основного компонента, относятся окись бромеллита, бериллаты: хризоберилл и тааффеит, редкий антимонат и карбонат и ряд силикатов, некоторые из которых еще не полностью классифицированы [11]. Большинство этих минералов раньше представляло проблему для анализа вследствие трудности идентифицирования бериллия в присутствии алюминия, невозможности количественного отделения от него. Состав берилла обычно выражают формулой $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, согласно которой содержание ВеО в этом минерале 14% и почти

8% Ве. Минералогические образцы ручной отборки содержат от 12 до 14% ВеО, а концентраты руды берилла содержат 10—12% ВеО. Многие пегматиты наряду с бериллом содержат также минералы лития, особенно сподумен, амблигонит, циннвальдит и лепидолит. Не случайно поэтому бериллий считали примесью в литиевых концентратах этих минералов.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ

Долгое время считали, что берилл, наиболее распространенная руда бериллия, инертна и нетоксична, однако сейчас ясно, что при подготовке проб, содержащих бериллий, и при работе с его растворами и остатками необходимо соблюдать осторожность. Против болезни легких (бериллиоз), вызываемой пылью бериллия, не существует фармацевтических препаратов, и даже кратковременное пребывание в такой атмосфере может иметь роковой исход. Растворы, содержащие бериллий, не должны находиться в контакте с кожей, любое попадание их в открытую рану может привести к незаживающим язвам или образованию дерматитов, поддающихся лечению лишь хирургическими средствами.

Перед работой с бериллиевыми рудами или при приготовлении стандартных растворов бериллия аналитик должен ознакомиться с техникой безопасности и мерами предосторожности, применяемыми в лабораториях, где регулярно работают с материалами, содержащими бериллий.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ

Для весовых методов определения бериллия характерна плохая воспроизводимость, малая точность и недостаточная специфичность. В течение многих лет основным методом определения бериллия было осаждение его в виде гидроокиси Ве(ОН)₂ с последующим прокаливанием до окиси. Этот метод требует тщательного отделения бериллия от мешающих анионов и катионов. Описание этого метода дано в работе Гиллебранда и Ландела [12].

Согласно работе [13], бериллий можно осадить в виде фосфата аммония Ве(НН₄)РО₄ при рН 5,2 и прокалить до пирофосфата как до весовой формы аналогично методу, применяемому для магния. Этот метод был объектом критики, но приведен детально ниже в том виде как он применяется в Национальной химической лаборатории [14]. Для осаждения бериллия в виде комплекса 2:1 с содержанием металла 2,49% применяли также [15] ацетанилид. Этот комплекс после сушки при 100° С может быть использован непосредственно как весовая

форма. Помехи от железа и окиси алюминия могут быть устранены осаждением комплекса при рН 8 в присутствии ЭДТА.

Для бериллия предложено много фотометрических методов. К обычно используемым реагентам относятся: *n*-нитробензолазорцинол [16], ацетилацетон [17] и бериллонII [18]. К новым реагентам относятся бериллонIII [19], хромазуrol C [20] и прочный сульфон черный Ф [21]. Для флуориметрических методов широко применяют морин [22—25]. Приводимые ниже детальные методы основаны на реакции с бериллономII для бериллиевых руд и силикатов, богатых бериллием, и на реакции с морином для обычных силикатных пород, содержащих $n \cdot 10^{-4}\%$ Be или менее.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВИДЕ ФОСФАТА

Осаждение в виде фосфата аммония было забраковано [12] на основании того, что осадок не имеет постоянного состава, соответствующего формуле $\text{Be}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$. Однако этим методом в течение многих лет получили надежные результаты и этому весовому методу в Национальной химической лаборатории [14] отдают предпочтение. Преимущества метода заключаются в удобном факторе пересчета ($\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{BeO} = 1 : 0,2606$) и отсутствии помех со стороны фосфатов, присутствующих во многих рудах бериллия.

При правильно выбранных условиях осаждения фосфатный осадок имеет зернистую структуру, и в этом случае снижается тенденция к окклюзии примесей. Айрольди [26] в описании метода рекомендует пользоваться динатриевой солью ЭДТА, однако этот прием был признан неудовлетворительным [14], так как конечный осадок загрязняется натрием, в результате осадок пирофосфата становится стекловидным и приобретает тенденцию прилипать к платиновой чашке, используемой для прокаливания.

Методика

Реагенты. Фторид калия, безводный.

Этилендиаминтетрауксусная кислота (но не ее динатриевая соль). Приготавливают суспензию из 10 г кристаллического реагента и 100 мл воды и растворяют добавлением по каплям концентрированного аммиака.

Раствор дизамещенного фосфата аммония. 20 г реагента растворяют в 100 мл воды.

Раствор ацетата аммония, насыщенный.

Промывной раствор ацетата аммония. 2 г ацетата аммония растворяют в воде, добавляют 3 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до объема 1 л. Пользуясь рН-метром, устанавливают рН раствора 5,2 при помощи аммиака.

Ход анализа. Берут точную навеску, около 0,5 г (примечание 1), тонкоизмельченной (примечание 2) бериллиевой руды в платиновый тигель и сплавляют с безводным фторидом калия. Оставляют тигель до охлаждения, добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты и осторожно выпаривают до окончания выделения обильных паров серной кислоты. Оставляют до охлаждения, кладут тигель на бок в стакан емкостью 250 мл и выщелачивают плав с помощью 50—75 мл воды при нагревании на кипящей водяной бане. Споласкивают и удаляют платиновый тигель. На этой стадии раствор должен быть прозрачным (примечание 3). Пользуясь рН-метром, устанавливают рН раствора до значения 2, добавляя по каплям концентрированный аммиак. Теперь добавляют 15 мл раствора ЭДТА и кипятят 2—3 мин для связывания хрома в комплекс с ЭДТА. Оставляют до охлаждения, добавляют 5 мл раствора фосфата аммония и снова устанавливают значение рН 5,2, добавляя насыщенный раствор ацетата аммония и используя рН-метр. Кипятят в течение 2 мин.

Ставят стакан на кипящую водяную баню только до выпадения белого гранулированного осадка. Охлаждают до комнатной температуры, оставляют на 1 ч и затем отфильтровывают осадок на плотный фильтр. Промывают осадок приблизительно 100 мл промывного раствора ацетата аммония, сохраняя фильтрат и промывные воды (примечание 4). Растворяют осадок в ~100 мл горячей 4 н. соляной кислоты, добавляют 7,5 мл раствора ЭДТА, устанавливают рН, равное 2, добавляя по каплям аммиак, и кипятят. Охлаждают раствор, добавляют 1 мл раствора фосфата аммония и снова устанавливают рН 5,2 с помощью насыщенного раствора ацетата аммония. Кипятят 2 мин и выдерживают 2 ч на кипящей водяной бане. Дают осадку осесть, оставляя на 4 ч или лучше на ночь.

Отфильтровывают осадок на плотный фильтр и промывают промывным раствором ацетата аммония, как ранее. Переносят фильтр с осадком во взвешенный платиновый тигель, сушат, озоляют фильтр под инфракрасной нагревательной лампой и сжигают в муфеле в окислительных условиях при температуре 1000 °С. Оставляют до охлаждения и взвешивают в виде $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$, содержащем 26,06% BeO или 9,395% Be .

ПРИМЕЧАНИЯ

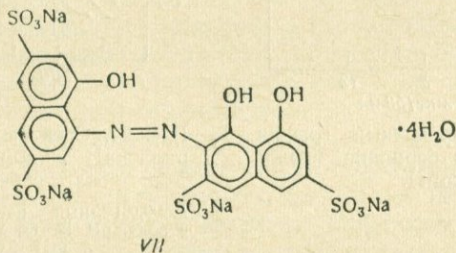
1. Если анализируемый материал содержит менее 5% BeO , берут навеску 1 г и сплавляют ее с 6 г фторида калия.
2. Разложение сплавлением со щелочным фторидом обычно протекает не полно, если анализируемый материал не измельчен достаточно тонко: рекомендуется так измельчать материал, чтобы он проходил через сито 200 меш.
3. Неразложившиеся минералы на этой стадии должны быть отфильтрованы.

4. Фильтраты никогда полностью не свободны от бериллия. Для большинства целей этим количеством можно пренебречь, но если требуется, то после разрушения органического вещества бериллий можно определить фотометрически следующим методом.

Объединяют фильтраты и промывные воды и разбавляют до 250 мл воды. Берут пипеткой 50 мл в колбу Кельдаля, добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты и 25 мл дымящей азотной кислоты и упаривают до небольшого объема. Охлаждают, добавляют 10 мл дымящей азотной кислоты и 30 мл концентрированной соляной кислоты и кипятят до выделения паров серной кислоты. Охлаждают и разбавляют водой до объема 50 мл в мерной колбе. Переносят аликвотную часть этого раствора в отдельную мерную колбу емкостью 50 мл и определяют бериллий с бериллоном II, как описано ниже.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛОНОМ II

Бериллон II — тривиальное название для тетранатриевой соли 8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота-1-азо-2'-нафталин-1',8'-диокси-3',6'-дисульфокислоты (VII). Реагент имеет в водном щелочном



растворе темно-фиолетовую окраску, а комплекс с бериллием — синюю. Это различие в окрасках предложил использовать Каранович [18] как основу для определения бериллия. Было показано [14], что только хром, молибден, платина, торий и редкоземельные элементы могут оказать влияние на это определение, и только при соотношении 500 : 1. Однако обычно эти элементы не присутствуют в рудах бериллия, концентратах или минералах в таких количествах, и поэтому в химическом отделении их нет необходимости.

Чтобы повысить избирательность реагента, Каранович предложил добавлять ЭДТА для связывания в комплексы других металлов и аскорбиновую кислоту для восстановления железа до двухвалентного состояния, в котором оно не мешает. В присутствии больших, чем следовые, количеств железа ЭДТА можно заменить *N,N*-бис-(2-оксиэтил)-глицином*, который образует с железом чистый бесцветный раствор в сильнощелочной среде.

Другим методом для проб, содержащих большие количества железа, может быть отделение бериллия предварительным

* Тривиальное название «Nervanoid F». — Прим. перев.

осаждением в виде фосфата при использовании титана в качестве носителя.

Окраска комплекса бериллий—бериллонII медленно исчезает, и измерение оптической плотности должно проводиться по возможности быстрее. В идеальном случае анализируемый и стандартные растворы должны подготавливаться вместе и измеряться одновременно—обычно после стояния в течение 15—

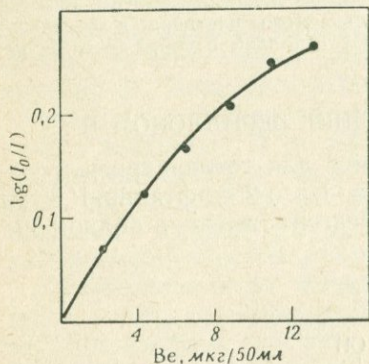


Рис. 23. Калибровочный график для определения бериллия бериллоном II.

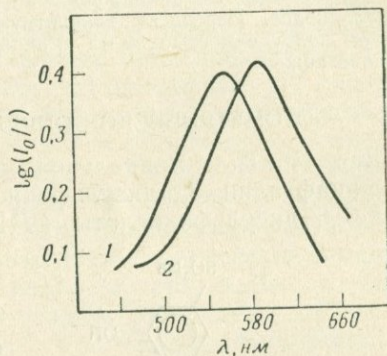


Рис. 24. Спектры поглощения бериллона II и комплекса бериллона II с бериллием.

1 — 0,001%-ный раствор бериллона II в воде, pH 12—13; 2 — комплекс бериллона II с бериллием.

30 мин. Растворы комплекса бериллия не подчиняются закону Ламберта—Бера [27] (рис. 23). Если бериллий присутствует в количествах, меньших 8 мкг, воспроизводимость очень плохая. Растворы реагента заметно поглощают свет при длине волны, применяемой для комплекса бериллия [28] (рис. 24), поэтому их измерения должны производиться особенно тщательно.

Методика

Реагенты. Фторид калия, безводный.

Раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. 5 г реагента растворяют в 100 мл воды.

Раствор аскорбиновой кислоты. 0,75 г реагента растворяют в 100 мл воды. Через несколько дней готовят свежий раствор.

Раствор бериллона II. 0,1 г кристаллического реагента растворяют в 100 мл воды (некоторые торговые образцы этого реагента оказались непригодными для этого определения [14]).

Стандартный запасной раствор бериллия. Растворяют достаточное количество сульфата бериллия $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 2 н.

серной кислоте, чтобы получить раствор, содержащий приблизительно 1 мг/мл Ве. Титр раствора устанавливают осаждением бериллия фосфатом, как описано выше, и разбавляют по мере надобности, чтобы получить раствор, содержащий 4 мкг/мл Ве в 0,5 н. серной кислоте.

Ход анализа. В платиновый тигель берут точную навеску, 0,1—0,2 г, тонкоизмельченной бериллиевой руды (с низким содержанием бериллия) или силикатной породы, добавляют 2—3 г фторида калия и сплавляют над горелкой до образования прозрачного плава. По охлаждении добавляют 4—6 мл концентрированной серной кислоты. Переносят тигель на горячую плиту под инфракрасную нагревательную лампу, медленно нагревают до удаления всей плавиковой кислоты, затем более энергично — для выпаривания серной кислоты. Нагревают над горелкой до получения прозрачного плава при темно-красном калении. Оставляют до охлаждения, затем кладут тигель на бок в стакан емкостью 250 мл, содержащий 50—60 мл воды, и нагревают на горячей плите до полного растворения (примечание 1). Платиновый тигель споласкивают и удаляют. Охладившийся раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки водой и хорошо перемешивают.

Аликвотную часть этого раствора 10 мл или менее (примечание 2) отбирают пипеткой в коническую колбу емкостью 100 мл и вторую аликвотную часть, равную по объему первой, — в мерную колбу емкостью 50 мл. Титруют содержимое конической колбы 1 н. раствором гидроокиси натрия, пользуясь индикатором фенолфталеином, и устанавливают расход щелочи. Добавляют в мерную колбу 2 мл раствора аскорбиновой кислоты, закрывают пробкой и хорошо перемешивают. Вводят 5 мл раствора динатриевой соли ЭДТА и снова перемешивают вращательными движениями. Теперь добавляют 1 н. раствор гидроокиси натрия, эквивалентный по объему расходу щелочи, и еще дополнительный объем в 5 мл, требуемый для нейтрализации серной кислоты, присутствующей в добавленном стандартном растворе бериллия (примечание 2), и создания некоторого избытка. Закрывают пробкой и снова хорошо перемешивают.

Разбавляют содержимое колбы водой до объема несколько меньшего 45 мл (делают отметку на колбе, соответствующую этому объему), добавляют 5 мл раствора бериллона II, доводят до метки водой и хорошо перемешивают. Оставляют этот раствор на 15 мин и затем измеряют оптическую плотность в кюветках / 1 см против холостого раствора (примечание 3) на спектрофотометре при 630 нм. Строят калибровочный график зависимости оптической плотности стандартных растворов относительно концентрации бериллия и рассчитывают содержание бериллия в анализируемом материале.

ПРИМЕЧАНИЯ

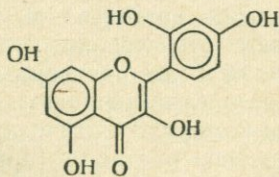
1. Частицы неразложившегося минерала должны быть отфильтрованы.
2. Эта аликвотная часть должна содержать 8—16 мкг Ве. Было замечено, что если взяты менее 8 мкг, то точность определения очень низкая. Если аликвотная часть в 10 мл содержит менее 8 мкг Ве, добавляют в мерную колбу 2 мл стандартного раствора бериллия. Это стандартный раствор 0,5 н. по серной кислоте, поэтому необходимо определить объем 1 н. раствора гидроксида натрия, необходимого для нейтрализации 2 мл аликвотной части.
3. Приготавливают также холостой раствор реагента перенесением 10 мл в отдельную мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют аскорбиновую кислоту и другие реагенты, как описано выше. Стандартные растворы получают перенесением 2, 3 и 4 мл стандартного раствора бериллия в отдельные мерные колбы емкостью 50 мл и далее поступают, как указано выше. В каждом случае для нейтрализации добавленной серной кислоты должно быть добавлено соответствующее количество раствора гидроксида натрия.

Осаждение в виде фосфата с титаном в качестве носителя

Этот метод описан Пономаревым [29] для определения бериллия в породах, содержащих микрограммовые количества этого элемента. Он состоит в разложении породы выпариванием с плавиковой кислотой, сплавлении остатка с бифторидом калия и выпаривании с серной кислотой до образования сульфатного плава. Этот плав экстрагируют водой, содержащей соляную кислоту, а экстракт нейтрализуют аммиаком. Добавляют ЭДТА, затем раствор, содержащий 25 мг TiO_2 . Затем титан осаждают в виде фосфата из щелочного (по метиловому красному) раствора, осадок титана захватывает присутствующий бериллий.

Осадок настаивают с водным раствором гидроксида натрия, упаривают до небольшого объема и из верхней части жидкости берут аликвотную часть для фотометрического определения бериллия, используя бериллон II, как описано выше.

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ МОРИНОМ



VIII

Морин, пентаоксифлавоон, (VIII) является красящим веществом, получаемым из экстракта желтого дерева.

В последнее время это вещество поставляют в виде черного с переливами кристаллического вещества, в то время как раньше использовали образцы в виде темно-желтого порошка. Черный с переливами материал обладает низкой реакционной способностью и содержит примеси, которые маскируют флуоресцентную реакцию с бериллием. Очистка его трудна, если вообще выполнима. По возможности следует приобретать реагент в виде темно-желтого порошка. Он не растворим в воде, но растворим в спирте и водной щелочи. В нейтральном или кислом растворе морин реагирует с рядом ионов металлов, образуя соединения, которые флуоресцируют с различной интенсивностью. Шарло [30] перечислил некоторые металлы, которые реагируют с морином, и привел значения чувствительности соответствующих реакций. В щелочном растворе сильную флуоресценцию морина вызывает только бериллий, хотя слабая флуоресценция наблюдается также от цинка, скандия, некоторых редкоземельных элементов, циркония, тория, магния и кальция. При этих условиях сам реагент также слабо флуоресцирует. Мешающее влияние некоторых из них можно устранить добавкой к раствору ЭДТА или ДТПА (диэтилтриаминапентауксусная кислота) [24], хотя это может несколько снизить интенсивность флуоресценции комплекса бериллия.

Интенсивность флуоресценции линейно зависит от содержания бериллия; со временем она медленно убывает. Поэтому измерения нужно проводить в течение 1 ч после приготовления растворов, а еще лучше в течение 30 мин. Силл и Уиллис [31] объясняют это затухание окислением морина на воздухе и указывают на медленное повышение флуоресценции в случае удаления воздуха. В последней работе [24] первоначальную причину этой нестабильности они объясняют каталитическим окислением реагента следами меди, присутствующей в дистиллированной воде и реагентах.

Методы, основанные на применении морина, обычно используют для определения бериллия в породах, содержащих лишь малые количества этого металла. При работе с такими концентрациями можно знать количество бериллия, потерянного в процессе предварительной подготовки пробы. По этой причине Силл и Уиллис [25] добавили к анализируемому материалу радиоактивный изотоп бериллия ^7Be перед разложением и определили радиоактивность конечного раствора как показатель выделения бериллия. Хотя эта стадия анализа и не включена в метод, описанный ниже, ее можно использовать (примечание 1).

Чтобы отделить бериллий от других элементов, присутствующих в силикатных породах, в раствор вводят ацетилацетон для связывания бериллия в комплекс, который экстрагируют в хлороформ. Алюминий тоже экстрагируется, если слабокислый или

нейтральный раствор не прокипятить с ЭДТА для образования комплекса алюминия с ЭДТА. Даже при этой операции несколько миллиграммов алюминия обычно экстрагируются вместе с бериллом.

Методика

Реагенты. Фторид калия, безводный.

Ацетилацетон.

Раствор динатриевой соли ЭДТА. 10 г реагента растворяют в воде и разбавляют до 100 мл.

Промывной раствор ЭДТА. Добавляют 10 мл 20 н. серной кислоты и 10 мл 10%-ного раствора ЭДТА к 400 мл воды. Доводят до щелочной реакции по индикатору феноловому красному и разбавляют до 500 мл водой.

Раствор морина. 50 мг реагента растворяют в 100 мл этанола. По мере надобности разбавляют в 10 раз водой.

Раствор гидроокиси натрия, 8,2М.

Раствор сульфата хинина, 0,01%-ный. 50 мг реагента растворяют в 500 мл воды, содержащей 10 мл 72%-ной хлорной кислоты.

Раствор триэтаноламина. 5 г динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и 3 мл триэтаноламина растворяют в 95 мл воды.

Раствор индикатора фенолсульфопфталеина, 0,1%-ный водный раствор.

Буферный пиперидиновый раствор. Смешивают вместе 10 г гидразинсульфата, 5 г ЭДТА, 30 мл воды и 50 мл дважды перегнанного пиперидина до получения прозрачного раствора. Разбавляют до 500 мл водой.

Щелочной раствор стannита. 1,50 г хлорида олова(II) растворяют в 2 мл воды. Добавляют 25 мл холодной воды и вливают молочную суспензию в холодный раствор 2,4 г гидроокиси натрия в 10 мл воды. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки водой. Этот раствор неустойчив и готовится лишь непосредственно перед употреблением.

Ход анализа. В маленькую платиновую чашку берут точную навеску, 0,5 г, тонкоизмельченного силикатного материала, смачивают водой и добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и 10 мл концентрированной плавиковой кислоты. Осторожными вращательными движениями перемешивают содержимое чашки для удаления свободной углекислоты, а затем выпаривают медленно досуха на кипящей водяной бане или на горячей плите. Совершенно сухой остаток сплавляют с минимальным количеством безводного фторида калия. Оставляют до охлаждения,

добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты и снова выпаривают сначала до появления паров, затем до полного растворения всего твердого материала и получения пиросульфатного плава. Оставляют до охлаждения, растворяют плавы в 40 мл 3 н. соляной кислоты и осторожно кипятят этот раствор 10 мин для гидролиза пирофосфатов, образовавшихся в процессе сплавления. Оставляют до охлаждения еще раз.

Для проб, содержащих $1 \cdot 10^{-4}\%$ Ве или менее, для последующих стадий анализа необходимо взять весь этот раствор. Для проб, содержащих большие количества бериллия, разбавляют этот раствор до метки и берут соответствующую аликвотную часть, доводя ее водой до объема ~ 40 мл.

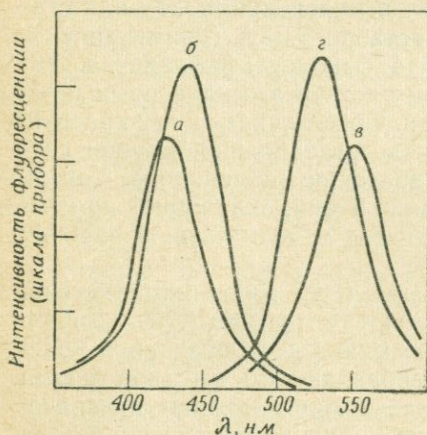
К этому раствору, помещенному в маленькую колбу или стакан, добавляют 30 мл 10%-ного раствора ЭДТА (примечание 2) и 3—4 капли раствора индикатора фенолсульффтаleine. Теперь добавляют по каплям водный раствор аммиака до появления первых следов красной окраски. Обесцвечивают эту красную окраску добавлением 1 или 2 капель разбавленной серной кислоты, что будет соответствовать значению рН около 6. Теперь осторожно кипятят раствор в течение 5 мин, охлаждают до комнатной температуры и затем переносят в делительную воронку емкостью 125 мл.

Добавляют к раствору 10 капель (0,25 мл) ацетилацетона, закрывают и энергично встряхивают в течение 10 с. Добавляют по каплям водный раствор аммиака до образования красной окраски индикатора, затем добавляют 10 мл хлороформа и энергично встряхивают в течение 2 мин. Сливают органический слой и повторяют экстракцию с 3 каплями ацетилацетона и 10 мл хлороформа.

Органические экстракты объединяют в чистой делительной воронке емкостью 100 мл, закрывают и встряхивают 1 мин с 20 мл промывного раствора ЭДТА. Органический слой сливают в стакан емкостью 100 мл. Добавляют к водному слою в воронке 2 капли ацетилацетона и экстрагируют в другие 10 мл хлороформа. Добавляют этот дополнительный слой хлороформа к экстракту в стакан. Теперь добавляют в стакан 3 мл концентрированной хлорной кислоты и 3 мл концентрированной азотной кислоты. Покрывают стакан часовым стеклом и нагревают осторожно для выпаривания хлороформа, избегая образования пузырьков. Ацетилацетон реагирует с азотной кислотой, и эту энергичную реакцию необходимо замедлить, перед тем как повысить температуру для удаления большей части хлорной кислоты. Раствор не должен выпариваться досуха, в противном случае образуется нерастворимая окись бериллия.

Добавляют в стакан точно 3,00 мл 8,2 н. раствора гидроксида натрия и 3 капли раствора сульфата хинина. Теперь

добавляют по каплям концентрированную хлорную кислоту до появления синей флуоресценции при освещении раствора ультрафиолетовым светом. Добавляют в избыток одну каплю хлорной кислоты, перемешивают стакан вращательными движениями для растворения осадков гидроокиси бериллия, выделившегося на стенках стакана. Переносят раствор количественно в мерную колбу емкостью 25 мл (примечание 3), следя за тем, чтобы общий объем раствора не превышал 17 мл. Приготавливают аналогично холодной раствор, начиная с 5 мл воды и стандартного раствора бериллия, содержащего 0,5 мкг Ве в 5 мл воды, добавляют 3,00 мл раствора гидроокиси натрия, 3 капли раствора сульфата хинина и затем нейтрализуют хлорной кислотой, как описано выше.



Развитие флуоресценции в анализируемом растворе, холодном растворе и в стандартном растворе бериллия осуществляют последовательно, без задержки следующим образом. К каждому раствору добавляют 0,5 мл раствора

Рис. 25. Спектры возбуждения морина (а) и комплекса бериллий—морин (б) и спектры флуоресценции морина (в) и комплекса бериллий—морин (г).

триэтанолamina и по каплям 1 н. раствора гидроокиси натрия для возбуждения флуоресценции хинина и затем 2 капли в избыток. Теперь добавляют 0,5 мл щелочного раствора станнита, смывая стенки колбы небольшим количеством воды. Раствор перемешивают, добавляют 5 мл буферного раствора пиперидина и снова перемешивают. Разбавляют раствор несколько менее чем до 24 мл, снова перемешивают и затем вводят 1,00 мл раствора морина под поверхность анализируемого раствора, предохраняя его от контакта с воздухом. Разбавляют раствор точно до объема, закрывают колбу, хорошо перемешивают и перед тем, как измерять флуоресценцию (примечание 4), оставляют при постоянной температуре бани по крайней мере на 5 мин.

Измеряют интенсивность флуоресценции, пользуясь постоянным стандартом, таким, как фильтр из уранового стекла, описанным в работе [31], или по флуоресценции стандартного раствора бериллия по шкале пропускания на приборе. Выбор длины

волны зависит от типа прибора и подбора соответствующих фильтров. Если используется спектрофлуориметр, длина волны возбуждающего флуоресценцию излучения должна быть ~ 445 нм, а спектр флуоресценции регистрируют в интервале 500—550 нм. Если пользуются прибором, снабженным фильтрами, фильтры выбирают с таким расчетом, чтобы получить узкую полосу возбуждения при ~ 445 нм с помощью вольфрамовой лампы, или выделяют излучение ртутной лампы при 436 нм. Фильтры с максимумом пропускания при ~ 525 нм применяют для выделения флуоресцентного излучения. Как показано на рис. 25, морин и его комплекс с бериллием имеют значительное возбуждение и флуоресценцию, соответствующие этим волнам.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Если применяется метод изотопного разбавления, то объем радиоактивного раствора бериллия, добавленного к пробе, должен выбираться с таким расчетом, чтобы он в конечном растворе, используемом для измерения флуоресценции, давал $\sim 2 \cdot 10^4$ имп/мин. Для внесения радиоактивного раствора в анализируемую пробу пользуются пипеткой, отбирая при помощи ее второй идентичный объем этого раствора в отдельный сосуд, содержащий раствор неактивного бериллия для последующего сравнения активности выделенного бериллия.

2. Количество добавляемого ЭДТА должно быть достаточным для образования комплексов со всеми другими присутствующими ионами металлов. Если при нейтрализации раствора появится муть, его подкисляют, добавляют еще ЭДТА и снова добавляют водный раствор аммиака. В том случае, когда для анализа взята аликвотная часть раствора, объем ЭДТА можно уменьшить, но не ниже 10 мл.

3. При тщательной работе можно достичь увеличения чувствительности, используя мерную колбу емкостью 10 мл. В этом случае необходимо использовать более концентрированный раствор пиперидинового буфера [3].

4. Флуоресценция растворов, содержащих комплекс бериллия с морином, зависит от температуры, поэтому холостой, стандартный и анализируемый растворы должны быть приведены к одинаковой температуре и, насколько возможно, близкой к комнатной. Если отсек флуориметра для анализируемой пробы термостатирован, то его температура и температура бани должны быть отрегулированы до комнатной температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солодов Н. А., Геохимия, 8, 874 (1960).
2. Бейс А. А., Геохимия, 5, 432 (1961).
3. Dawson J., Bull. Geol. Surv. Gt. Brit., 25, 55 (1966).
4. Machacek J., Sulcek Z., Vack J., Sb. Geol. Ved. Technol. Geochem., 7, 33 (1966).
5. Warner L. A., Holser W. T., Wilmarth V. R., Cameron E. N., U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 318, 1959.
6. Бейс А. А., Геохимия, 5, 75 (1956).
7. Coats R. R., Barnett P. R., Conklin N. M., Econ. Geol., 57, 963 (1962).
8. Shawe D. R., Bernard S., U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 501-B, 100 (1964).
9. Goldschmidt V. M., Geochemistry, Oxford, p. 207, 1954.

10. *Shawe D. R., Bernold S.*, U. S. Geol. Surv. Bull. 1214-C, 1966.
11. *Beus A. A.*, Geochemistry of Beryllium, Freeman, London, 1966.
12. *Hillebrand W. F., Lundell G. E. F.*, Applied Inorganic Analysis, Wiley, New York, 2nd ed., 1953.
13. *Hure J., Kremer M., LeBerquier F.*, Anal. Chim. Acta, 7, 57 (1952).
14. The Determination of Beryllium, National Chemical Laboratory, H. M. S. O., 1963.
15. *Das J., Banarjee S.*, Zeit. Anal. Chem., 184, 110 (1961).
16. *Pollock J. B.*, Analyst, 81, 45 (1956).
17. *Adam J. A., Booth E., Strickland J. D.*, Anal. Chim. Acta, 6, 462 (1952).
18. *Каранович Г. Г.*, ЖАХ, 11, 417 (1956).
19. *Pakalns P., Flynn W. W.*, Analyst, 90, 300 (1965).
20. *Pakalns P.*, Anal. Chim. Acta, 31, 576 (1964).
21. *Cabrera A. M., West T. S.*, Analyt. Chem., 35, 311 (1963).
22. *Sandell E. B.*, Anal. Chim. Acta, 3, 89 (1949).
23. *May I., Grimaldi F. S.*, Analyt. Chem., 33, 1251 (1961).
24. *Sill C. W., Willis C. P., Flygare J. K.*, Analyt. Chem., 33, 1671 (1961).
25. *Sill C. W., Willis C. P.*, Geochim. Cosmochim. Acta, 26, 1209 (1962).
26. *Airoldi R.*, Ann. Chim., Roma, 41, 478 (1951).
27. *Белявская Т. А., Колосова И. Ф.*, ЖАХ, 19, 1162 (1964).
28. *Лукин А. М., Заварихина Г. Б.*, ЖАХ, 11, 393 (1956).
29. *Пономарев А. И.*, Методы химического анализа силикатных и карбонатных пород, изд-во АН СССР, 1961, стр. 130.
30. *Charlot G.*, Anal. Chim. Acta, 1, 233 (1947).
31. *Sill C. W., Willis C. P.*, Analyt. Chem., 31, 598 (1959).

13

ГЛАВА

ВИСМУТ

Информация, касающаяся распространения и распределения висмута в силикатных породах и минералах, очень мала. Значения, приводимые даже для лучших стандартных образцов пород, спорны. Из последних работ [1, 2] следует, что содержание висмута в большинстве силикатных пород (приводятся значения $0,01-0,8 \cdot 10^{-4}\%$) ниже предела обнаружения основными спектрхимическими и нейтронно-активационными методами.

Для определения висмута в силикатных и других породах описано много методов, но все они применимы преимущественно к породам с высоким содержанием висмута. К ним можно отнести фотометрический метод, основанный на реакции с дитизоном после экстракции иодида висмута в изоамилацетат [3], атомно-абсорбционный метод, включающий экстракцию растворимого висмута в азотную кислоту с введением в воздушно-ацетиленовое пламя [4], и полярографический метод, применяемый после экстракции с диэтилдитиокарбаматом диэтиламмония [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brooks R. R., Ahrens L. H., Taylor S. R., Geochim. Cosmochim. Acta, 18, 162 (1960).
2. Brooks R. R., Ahrens L. H., Geochim. Cosmochim. Acta, 23, 100 (1961).
3. Mottola H. A., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 25, 520 (1961).
4. Ward F. N., Nakagawa H. M., U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 575-D (1967).
5. Rüssel H., Zeit. Anal. Chem., 189, 256 (1962).

14 ГЛАВА

БОР

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Виноградов [1] высказал предположение о том, что основные породы содержат бора меньше, чем кислые; это подтверждает Морис [2] в обширном обзоре по геохимии бора. Однако опубликованные данные для бора в силикатных породах показывают необычно широкие различия, причем в отдельных образцах содержание бора нередко значительно превосходит среднее значение для соответствующего класса (табл. 16). Ляхович [3], например, для серии образцов гранита приводит значения до 0,31% бора, а Боден [4], анализируя силикаты из Корнуэлла, обнаружил до 0,17% бора в сукновальных глинах и до 0,12% бора в гранитах.

В кислых породах бор встречается преимущественно в виде минерала турмалина. Граниты с высоким содержанием бора обычно содержат значительные количества этого легко различимого минерала. Турмалин содержит около 3% бора, или 10—11% B_2O_3 . Известно несколько редко встречающихся минералов, где бор является основным компонентом, но в силикатных породах основная часть бора находится в обычных силикатных минералах, особенно в полевых шпатах, пироксенах и амфиболах [2]. Датолит, боросиликат кальция, встречающийся в таких

Таблица 16

Содержание бора в изверженных породах [1]

Тип породы	B, $n \cdot 10^{-4}$ %
Граниты, гранитоиды	15
Диориты, андезиты	15
Базальты, габбро	5
Дуниты	1

основных породах, как базальты, содержит около 6% бора (20—22% B_2O_3), причем это значение примерно равно верхнему пределу концентрации бора в силикатных минералах. Нижний предел для обычных пород и силикатных минералов составляет менее $1 \cdot 10^{-4}\%$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА *

Большая часть прежних данных о распространении бора ненадежна, поскольку тогда не было еще точных и удобных методов анализа. Однако свойства ядра бора, в частности его поперечное сечение по отношению к поглощению тепловых нейтронов, пробудили значительный интерес к определению малых количеств бора. Старые методы отделения, включая отгонку в виде борнометилового эфира, были подвергнуты новой проверке и усовершенствованы. Были созданы новые методы, основанные на пиролизе, экстракции растворителями и ионном обмене. Для фотометрического определения бора было исследовано большое число реагентов, дающих цветные реакции. Прежние титриметрические методы были заменены фотометрическими, за исключением случаев анализа минералов с высоким содержанием бора.

Отделение бора

Отгонка борнометилового эфира считается классическим методом отделения бора, однако в литературе существуют противоречивые данные, касающиеся адекватности этого метода. Например, Страм [5] отмечал: «Несмотря на то, что отгонка борнометилового эфира широко применяется как метод отделения, она трудоемка, а выход бора часто невелик. Фактически многие исследователи обращаются к другим методам... очевидно, что для общего применения этот метод непригоден». С другой стороны, Милс [6] писал: «Для образцов, содержащих кремний, лучшего метода, чем полумикровариант дистилляции борнометилового эфира [7], не найдено».

Трудности могут возникнуть из-за присутствия бора почти во всех видах лабораторного стекла, а аппаратура, применяемая для отгонки, сама должна быть изготовлена из плавленного кварца. Вторая трудность заключается в необходимости безводных, или почти безводных, условий работы во время этерификации и выделения борнометилового эфира.

Ионообменные методы отделения в большинстве случаев более быстры, чем дистилляционные методы, и они являются осно-

* См. монографию Немодрук А. А., Каралова З. К., Аналитическая химия бора, изд-во «Наука», М., 1964.—Прим. ред.

вой методов, предназначенных для отделения мешающих катионов от бора. Кроме того, эти методы проще, чем дистилляция, как в отношении требуемой аппаратуры, так и способа работы. Силикатные породы и минералы переводят в раствор щелочным сплавлением, водную вытяжку подкисляют соляной кислотой. Этот раствор пропускают через колонку с катионитом для удаления железа и других мешающих ионов. Получаемый чистый раствор можно непосредственно использовать для определения бора или титриметрическим, или спектрофотометрическим методами. В варианте, предложенном Флитом [8], можно обходиться без колонки; смолу добавляют непосредственно к кислому экстракту, полученному после сплавления пробы. Ниже подробно описано применение этого метода к силикатным породам.

Другие методы, применяемые для отделения бора в силикатных материалах, включают в себя экстракцию в органические растворители (такие, как смесь этанола и диэтилового эфира [9]) и пиролиз. Последний метод был успешно применен для выделения бора из стекла [10], однако Милс [6] сообщает, что количественное выделение бора из силикатов было невозможно.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ТУРМАЛИНЕ

Одним из самых первых методов, предложенных для определения бора в силикатных породах и минералах, было титрование свободной борной кислоты стандартным раствором щелочи в присутствии многоатомного спирта, маннита, используемое обычно и теперь. Комплекс борная кислота — маннит реагирует как сильная одноосновная кислота. В сочетании с ионообменным отделением этот метод можно легко и просто применить к анализу турмалина и других силикатных минералов, таких, как аксинит, датолит, данбурит или джумортьерит, содержащих бор в качестве основного компонента. Описанный здесь метод основан на работе Креймера [11].

Методика

Реагенты. *Раствор гидроокиси натрия, приблизительно 5 М и стандартный 0,05 М раствор.*

Маннит.

Ионообменная сильноокислая катионная смола, такая, как амберлит IR 120(H) или дауэкс 50W-X8. Колонка длиной 25 см, диаметром 2 см из боросиликатного стекла (разрушение стекла незначительное) или полипропиленовая трубка. Для подготовки колонки к работе или регенерации для нового цикла промывают слой катионита 100 мл 6 н. соляной*

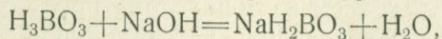
кислоты, а затем водой до тех пор, пока в промывной воде не исчезнет кислота.

Ход анализа. Берут точную навеску, около 0,5 г, тонкоизмельченного турмалина или другого борного минерала в маленький платиновый тигель, смешивают ее с 3 г безводной соды и сплавляют над пламенем горелки Бунзена в течение 30 мин. Переносят тигель на горелку Мекера и продолжают нагревание еще 30 мин. Дают плаву остыть, распределяя его по стенкам тигля обычным путем.

Ставят тигель на бок в полиэтиленовый или полипропиленовый стакан емкостью 100 мл, содержащий 20 мл воды, и добавляют по стенке стакана концентрированную соляную кислоту с избытком около 1 мл выше количества, необходимого для нейтрализации щелочного карбоната, взятого для сплавления. Нагревают полученный раствор и выжидают, пока плав полностью не разложится и весь растворимый материал не перейдет в раствор. Ополаскивают в растворе и вынимают из него платиновый тигель и крышку. На этой стадии в растворе не должно быть неразложившихся частиц минерала, а может присутствовать лишь небольшой остаток, в виде хлопьев кремнезема, выпавших из раствора. Фильтруют раствор в полиэтиленовый стакан через неплотный бумажный фильтр диаметром 9 см, помещенный в полиэтиленовую воронку, и промывают остаток горячей водой до объема раствора около 50 мл. Остаток отбрасывают.

Добавляют по каплям 5 М раствора гидроокиси натрия до образования осадка, слабо растворимого при нагревании. Растворяют этот осадок несколькими каплями соляной кислоты и переносят раствор в ионообменную колонку, предварительно промытую водой. Раствор пропускают через колонку со скоростью 30—40 мл/мин в полипропиленовый стакан емкостью 400 мл и затем промывают катионит ~200 мл воды. Добавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и кипятят раствор в течение 1 мин, но не дольше (примечание 1), для удаления углекислоты. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры.

Пользуясь магнитной мешалкой и рН-метром, добавляют по каплям сначала концентрированный, а потом разбавленный раствор гидроокиси натрия до тех пор, пока рН раствора не достигнет 7. После этого добавляют 20 г кристаллического маннита и титруют борную кислоту 0,05 М стандартным раствором гидроокиси натрия до тех пор, пока рН вновь не станет равным 7. При расчете результатов учитывают значение холостой пробы. Протекающую реакцию можно выразить уравнением



из которого следует, что 1 мл 0,05 М раствора гидроокиси натрия эквивалентен 1,741 мг B_2O_3 (примечание 2).

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Продолжительное кипячение солянокислых растворов приводит к значительным потерям бора [12].

2. В тех случаях, когда бор включается в сумму результатов анализа породы или минерала, результат обычно выражают в виде процентов окиси бора B_2O_3 . В тех случаях, когда бор присутствует лишь в следовых количествах, результат выражают в мкг бора на грамм образца.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Из многих реагентов, описанных для фотометрического определения бора, широко применяются только куркумин, кармин (карминовая кислота) и диантримид (1,1'-иминодиантрахинон). Куркумин, активное окрашенное начало растительного продукта куркумы, длительное время применяли для обнаружения и определения малых количеств бора. Раньше получение воспроизводимых количественных результатов было связано со значительными экспериментальными трудностями, однако Хейс и Меткаф [13] разработали теперь условия, необходимые для надежности метода, основанного на применении этого реагента.

Использование диантримида для фотометрического определения бора тщательно изучил Даниэлсон [14]. Этот реагент более чувствителен, чем кармин, но менее чувствителен, чем куркумин. Растворам его в концентрированной H_2SO_4 соответствует линейный калибровочный график. Реагент сам имеет полосу поглощения с максимумом при длине волны менее 400 нм, которая ясно отличима от полосы комплекса, имеющей максимум при 620 нм. Скорость реакции бора с диантримидом сильно зависит от температуры. Значения оптической плотности также зависят от температуры, хотя эту зависимость связывают с концентрацией кислоты.

Кармин (название красителя, встречающегося в улитках) представляет собой кальций-аммониевое соединение карминовой кислоты — производной антрахинона. Как кармин, так и карминовая кислота реагируют с бором в растворе концентрированной серной кислоты с образованием комплексов голубого цвета. Карминовая кислота легко поглощает влагу, поэтому предпочтению отдают кармину [15]. В отсутствие бора окраска красителя при рН 6,2 ярко-красная, а в присутствии бора она изменяется до синей. Максимум поглощения смещается от 520 нм для реагента до 585 нм для его комплекса с бором [16]. Закон Ламберта—Бера соблюдается для концентрации бора в пределах 0—10 мкг/мл.

В зависимости от сорта применяемого реагента процесс развития окраски может меняться [8]. Хатчер и Уилкоккс [16] указывают, что окрашенный комплекс бора следует измерять после экспозиции 45 мин, затем в течение около 4 ч заметных

изменений комплекса не наблюдается. Однако Флит [8] заметил, что поглощение достигает максимума через 40 мин, а затем уменьшается. Ниже описан метод Флита, в котором используется ионообменная смола для отделения бора от мешающих ионов.

Методика

Реагенты. *Раствор маннита.* 1 г реагента растворяют в 100 мл воды.

Раствор кармина. 50 мг реагента растворяют в 100 мл концентрированной серной кислоты.

Соляная кислота, 0,6 н.

Раствор гидроокиси натрия, 0,1 н.

Стандартный запасной раствор бора. Растворяют 0,5716 г перекристаллизованной в воде борной кислоты и разбавляют раствор до 1 л. Этот раствор содержит 100 мкг/мл бора.

Стандартный рабочий раствор бора. Разбавляют аликвотные части запасного раствора с таким расчетом, чтобы получить три новых раствора, содержащих соответственно 5, 10 и 20 мкг/мл бора.

Ход анализа. В платиновый тигель емкостью 10 мл берут точную навеску, около 0,2 г, тонкоизмельченной породы (или меньшее количество, если анализируемый материал содержит больше 0,02% бора) и добавляют к ней 1,25 г карбоната калия. Перемешивают и сплавляют над горелкой Бунзена в течение одного часа. Оставляют тигель для охлаждения, затем выщелачивают плав нагреванием с небольшим количеством воды и переносят раствор с остатком в полипропиленовый стакан емкостью 50 мл. Покрывают стакан и добавляют 2 мл раствора маннита, затем 20 мл катионита и 2 мл 0,6 н. соляной кислоты. Разрыхляют комочки остатка, смешивают с катионитом и добавляют достаточное количество воды до образования суспензии. Оставляют смесь на ночь.

Отфильтровывают катионит и осадок кремнезема на маленький фильтр средней плотности, хорошо промывают его водой и отбрасывают. Фильтрат и промывные воды собирают в полипропиленовый стакан емкостью 400 мл, добавляют 23 мл 0,1 н. раствора гидроокиси натрия и осторожно выпаривают досуха на кипящей водяной бане. Оставляют до охлаждения и добавляют пипеткой 5 мл 0,6 н. соляной кислоты. Когда остаток растворится, сливают этот раствор в центрифужную пробирку и центрифугируют.

Берут пипеткой 2 мл прозрачного раствора в полипропиленовый стакан емкостью 50 мл, добавляют 2 капли концентрированной соляной кислоты и с *большой осторожностью* приливают 10 мл концентрированной серной кислоты. Оставляют раствор до

охлаждения, затем добавляют 10 мл раствора кармина. Осторожно перемешивают содержимое стакана и оставляют на 40 мин. Измеряют оптическую плотность раствора в кюветках 1 см на спектрофотометре при 585 нм.

Для приготовления раствора сравнения наливают 2 мл воды в полипропиленовый стакан емкостью 50 мл и добавляют концентрированную соляную кислоты, серной кислоты и кармина, как описано для анализируемого раствора. Приготавливают также холостой раствор. Для этого сплавляют 1,25 г карбоната калия в отдельном платиновом тигле без анализируемого материала и выполняют всю описанную выше процедуру. Для построения калибровочного графика можно использовать серию из трех стандартов. Для получения стандартов в отдельные стаканы по-

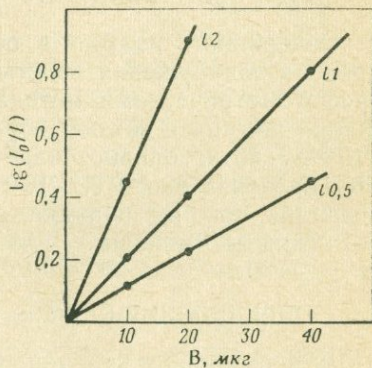


Рис. 26. Калибровочные графики для определения бора кармином (λ 585 нм).

мещают по 2 мл от аликвотной части рабочих растворов, содержащих соответственно 10, 20 и 40 мкг бора, и следуют описанной выше процедуре (рис. 26).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов А. П.*, Геохимия, 7, 555 (1962).
2. *Maurice J.*, Ann. Agron., 17, 367 (1966).
3. *Ляхович В. В.*, Геохимия, 1, 25 (1965).
4. *Bawden M. G.*, Proc. Ussher Soc., 1, 11 (1965).
5. *Strahm R. D.*, in Kolthoff I. M. and Elving P. J., Treatise on Analytical Chemistry, Interscience, New York, Part 2, Vol. 12, 169, 1965.
6. *Mills A. A.*, Proc. Soc. Anal. Chem., 3, 160 (1966).
7. *Wherry E. T., Chapin W. H.*, J. Am. Chem. Soc., 30, 1687 (1908).
8. *Fleet M. E.*, Analyt. Chem., 39, 253 (1967).
9. *Glaze F. W., Finn N. A.*, J. Res. Nat. Bur. Stds., A27, 33 (1941).
10. *Williams J. P., Campbell E. E., Magliocca T. S.*, Analyt. Chem., 31, 1560 (1959).
11. *Kramer H.*, Analyt. Chem., 27, 144 (1955).
12. *Feldman C.*, Analyt. Chem., 33, 1916 (1961).
13. *Hayes M. R., Metcalfe J.*, Analyst, 87, 956 (1962).
14. *Danielsson L.*, Talanta, 3, 138 (1959).
15. *Danielsson L.*, Organic Reagents for Metals, Hopkin & Willams Ltd., Chadwell Heath, Essex. Ed. Johnson W. C., Vol. 2, p. 32 (1964).
16. *Hatcher J. T., Wilcox L. V.*, Analyt. Chem., 22, 567 (1950).

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Содержание кадмия в обычных силикатных породах ниже предела обнаружения простыми спектрографическими или спектрофотометрическими методами. Публикуемые значения содержания кадмия в земной коре [1—4] варьируют от 0,08 до $0,31 \cdot 10^{-4}\%$, хотя, однако, наиболее правдоподобным представляется значение около $0,2 \cdot 10^{-4}\%$. Содержание кадмия в сланцах, очевидно, того же порядка, а известняки и песчаники содержат его несколько меньше.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Для получения величин, указанных выше, были необходимы более чувствительные методы, такие, как нейтронная активация [3, 4] или полярография [5—7]. Для предварительного отделения и концентрирования можно применять ионообменную хроматографию [1, 8] и жидкостную экстракцию [5, 6]. В описанном ниже методе, основанном на работе Стантона с сотр. [6], для концентрирования кадмия используется дитизоновая экстракция и окончательное определение осуществляется полярографически. Аналогичный метод описали в общих чертах Батлер и Томпсон [8]. Чувствительность многих из прежних полярографов, снабженных самописцами, не достаточна для определения кадмия, поэтому рекомендуется пользоваться катоднолучевым, квадратноволновым и пульсполярографами.

Методика

Реагенты. *Четыреххлористый углерод* высокой чистоты.

Буферный раствор цитрата натрия. 20 г $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 1 г гидроксиламинхлорида растворяют в 100 мл воды, добавляют аммиак до щелочной реакции по тимоловому синему (примечание 1).

Раствор дитизона. 15 мг дитизона (марки ч.д.а.) растворяют в 100 мл четыреххлористого углерода и хранят раствор в холодильнике. Каждую неделю готовят свежий раствор.

Соляная кислота, 0,2 н.

Раствор гидразингидрата. 1,5 г реагента растворяют в 10 мл воды.

Фосфорная кислота, 2 М.

Стандартный запасной раствор кадмия. 0,102 г хлорида кадмия ($\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$) растворяют в воде и разбавляют до 1 л. Этот раствор содержит 50 мкг/мл Cd.

Стандартный рабочий раствор кадмия. 1 мл запасного раствора разбавляют водой до 100 мл. Этот раствор содержит 0,5 мкг/мл Cd.

Ход анализа. В платиновый тигель берут точную навеску, около 1 г, тонкоизмельченной силикатной породы, добавляют 20 мл концентрированной плавиковой кислоты и 3 мл концентрированной хлорной кислоты и выпаривают до появления паров хлорной кислоты обычным путем. Переносят тигель на горячую плиту и выпаривают досуха. Смачивают сухой остаток 3 мл постоянно кипящей соляной кислоты, добавляют 10—15 мл воды и нагревают до полного растворения. Охлаждают, переносят в делительную воронку емкостью 100—125 мл и добавляют 25 мл буферного раствора цитрата натрия.

Экстрагируют реагирующие металлы последовательно порциями по 5 мл раствора дитизона, собирая отдельные экстракты четыреххлористого углерода во вторую делительную воронку. Перед отбрасыванием водной фазы проверяют ее pH. Если pH меньше 8,9, то добавляют раствор аммиака до получения pH 8,9 и снова экстрагируют новой порцией 5 мл раствора дитизона. Во второй воронке полностью удаляют из раствора четыреххлористого углерода любые небольшие количества сопутствующей водной фазы и переносят органический слой в стакан емкостью 100 мл. Промывают делительную воронку небольшим количеством четыреххлористого углерода и добавляют промывную жидкость в стакан.

Выпаривают объединенные экстракты досуха и затем добавляют 2 мл 20 н. серной кислоты и 1 мл концентрированной хлорной кислоты. Переносят стакан на горячую плиту и досуха выпаривают его содержимое. Растворяют остаток при нагревании точно в 1 мл 0,2 н. соляной кислоты и переносят в полярографическую ячейку. Добавляют 0,2 мл раствора гидразингидрата и 0,2 мл 2 М фосфорной кислоты. Продувают раствор азотом обычным путем и определяют кадмий в растворе, полярографически, измеряя длину волны при $-0,70 \text{ В}$ (примечание 2).

Построение калибровочного графика. 1 мл раствора хлорида кадмия, содержащего 0,5 мкг кадмия, переносят в полярографическую ячейку. Добавляют раствор гидразина и фосфорной кислоты и продолжают анализ, как описано выше для анализируемого раствора.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. В описание этого метода авторы [6] включили также определение кобальта, меди, свинца, никеля и цинка. В этих определениях перед использованием буферного раствора из него необходимо удалять загрязняющие его тяжелые металлы. Эта очистка выполняется экстракцией дитизионовым раствором.

2. В методе, предлагаемом авторами, для определения кадмия используется только 1/10 часть раствора. Чтобы достичь необходимой чувствительности на кадмий в такой аликвотной части, необходимо применение высокочувствительного квадратноволнового полярографа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brooks R. R., Ahrens L. H.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **23**, 100 (1961).
2. *Sandell E. B., Goldich S. S.*, *J. Geol.*, **51**, 99 (1943).
3. *Vincent E. A., Bilefield L. I.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **19**, 63 (1960).
4. *Schmitt R. A., Smith R. H., Oley D. A.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 1077 (1963).
5. *Carmichael I., McDonald A.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **22**, 87 (1961).
6. *Stanton R. E., McDonald A., Carmichael I.*, *Analyst*, **87**, 134 (1962).
7. *Huffman C.*, *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 450-E, 126, 1962.
8. *Butler J. R., Thompson A. J.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 104 (1967).

16 ГЛАВА

КАЛЬЦИЙ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Перидотиты и дуниты, самые древние кристаллизовавшиеся породы, содержат лишь малые количества кальция, который с осаждением оливина и энстатита имеет тенденцию концентрироваться в остаточном расплаве. В последующих стадиях магматического замещения происходит кристаллизация большинства моноклинических пироксенов и богатых кальцием полевых шпатов с образованием пород, имеющих гораздо большее содержание кальция. Затем под действием силы тяжести произошло разделение анортозитов, содержание СаО в которых может достигать до 20%. Остаточная магма бедна кальцием, и породы последующих периодов содержат его значительно меньше (рис. 27).

К силикатным минералам, содержащим кальций как основной компонент, относятся авгит и другие пироксены диопсидогеденбергитовой серии, амфибол и такие амфиболы тремолит-

актинолитовой серии, как анортклазовый и плагиоклазовый полевые шпаты. Некоторые фельдшпатониды, гранаты, эпидоты и цеолиты содержат кальций как основной компонент: скаполит, волластонит (CaSiO_3) и сфен (CaTiSiO_5). К карбонатным минералам относят кальцит (арагонит) CaCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и анкерит с железом и марганцем, заменяющими магний. К другим несиликатным минералам кальция относят два сульфата: гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ангидрит CaSO_4 , а также флюорит CaF_2 , перовскит CaTiO_3 , шеелит CaWO_4 и несколько редких арсенатов, фосфатов, ванадатов и ура-

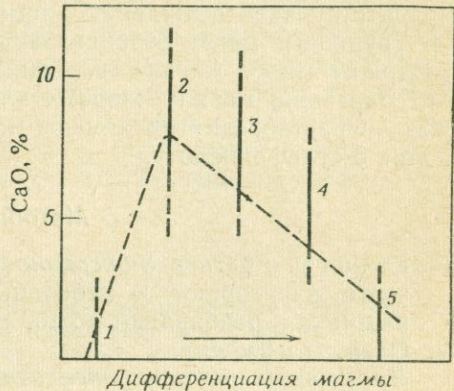


Рис. 27. Содержание кальция в изверженных силикатных породах.

1 — перидотит, дунит; 2 — долерит, базальт, габбро; 3 — андезит, диорит; 4 — тоналит, гранодиорит, адамеллит; 5 — гранит, риолит.

натов и еще хлориды, карбонаты и бораты из группы минералов, образовавшихся в процессе испарения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В ВИДЕ ОКСАЛАТА

Классический весовой метод

После удаления железа, алюминия и других элементов аммиачной группы кальций, находящийся в растворе, может быть осажден в виде оксалата совместно с малым количеством стронция, встречающимся в большинстве силикатных пород. В классическом методе определения кальция первый оксалатный осадок снова растворяют в разбавленной соляной кислоте и затем переосаждают из небольшого объема раствора. Этот прием позволяет получить осадок, почти полностью свободный от магния и марганца [1], который можно прокалить до окиси в платиновом тигле, как описано в гл. 4.

После прокаливания окись кальция имеет тенденцию поглощать влагу и углекислоту. Обычно это не дает серьезной ошибки, но поглощения можно избежать, прокаливая осадок при температуре до 500°C , переводя оксалаты в карбонаты и взвешивая их в такой форме.

Прямое весовое определение

Хотя перед осаждением кальция обычно принято удалять железо, алюминий, титан и фосфор, Миде в своей работе [2] показал, что в этом абсолютно нет необходимости и что оксалат кальция можно количественно осаждать из слабокислого раствора, содержащего лимонную или другие органические кислоты, препятствующие осаждению элементов аммиачной группы.

Трудности могут возникнуть и в том случае, когда порода содержит много магния и титана. Однако Мейнс [3] показал, что марганец, магний, железо, алюминий и титан можно удерживать в растворе путем замены лимонной кислоты на 8-оксихинолин-5-сульфоокислоту.

Методика

Реагенты. *Раствор 8-оксихинолин-5-сульфоокислоты.* 10 г реагента растворяют в небольшом количестве разбавленного аммиака и разбавляют до 200 мл водой.

Оксалат аммония.

Промывной раствор оксалата аммония. 1 г реагента растворяют в 500 мл воды.

Ход анализа. В платиновую чашку берут точную навеску, около 1 г, тонкоизмельченной силикатной породы, добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл концентрированной хлорной кислоты. Переносят чашку на горячую плиту и выпаривают сначала до появления паров хлорной кислоты, а затем досуха. Оставляют до охлаждения, смывают стенки чашки небольшим количеством воды, добавляют 4 мл концентрированной плавиковой кислоты и 5 мл 20 н. серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Оставляют для охлаждения, смывают стенки чашки водой и снова выпаривают, на этот раз до образования густых паров серной кислоты. Охлаждают, добавляют воды и выдерживают на кипящей водяной бане, пока весь растворимый материал не перейдет в раствор.

Смывают раствор водой в стакан емкостью 600 мл. Если остался неразложившийся материал, его отфильтровывают на маленький фильтр, промывают водой и сплавляют в платиновом тигле с небольшим количеством безводной соды. Выщелачивают плав водой, подкисляют разбавленной серной кислотой и добавляют к основной фракции раствора (примечание 1). Доводят до объема около 200 мл.

Добавляют 60 мл раствора 8-оксихинолин-5-сульфоокислоты и нагревают почти до кипения. Добавляют несколько капель раствора индикатора метилового красного, а затем по каплям концентрированный аммиак до перехода окраски раствора в чисто-

желтый цвет, затем добавляют избыток в 5 мл концентрированного аммиака. Добавляют 10 г кристаллического оксалата аммония и перемешивают до растворения кристаллов. Закрывают стакан часовым стеклом, переносят на кипящую водяную баню и нагревают в течение 2 ч. Оставляют немного охладиться и затем, пользуясь рН-метром, устанавливают рН до значения 6,0 путем добавления разбавленной соляной кислоты. Оставляют раствор на ночь.

Отфильтровывают образовавшийся осадок оксалата кальция на плотный фильтр и промывают промывным раствором оксалата аммония до полного обесцвечивания фильтрата. Переносят фильтр с осадком во взвешенный платиновый тигель, сушат, прокаливают в муфеле при 1000 °С и взвешивают в виде окиси кальция или прокаливают при 500 °С и взвешивают в виде карбоната кальция.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Тонкий белый осадок сульфата бария можно отфильтровать, промыть небольшим количеством разбавленной серной кислоты и отбросить.

2. Для основных и других пород, богатых железом, алюминием и магнием, количество реагента должно быть увеличено до 120 мл.

3. Как и в классическом методе, в случае присутствия стронция в породе большая часть его будет осаждена в виде оксалата и принята за кальций.

Отделение стронция

Прокаленные осадки оксалата кальция первоначально использовали для определения стронция и затем вводили поправку для получения «истинного» содержания кальция. Однако химических методов разделения не существует и значения для кальция с поправкой, по-видимому, почти всегда так же ошибочны, как и без нее. Наиболее часто используемый метод отделения основан на растворимости нитрата кальция в концентрированной азотной кислоте. Нитрат стронция относительно нерастворим, и его можно отфильтровать на пористый стеклянный или кварцевый тигель и взвесить. Вместо этого теперь пользуются методами фотометрии пламени и атомной абсорбции, которые не требуют трудоемкой стадии отделения.

Титриметрическое определение с перманганатом

После очистки оксалат кальция можно растворить в разбавленной серной кислоте и оттитровать свободную щавелевую кислоту стандартным раствором перманганата калия. Небольшие количества стронция, присутствующего в силикатных породах, накапливаются главным образом в оксалатном осадке и также будут приняты за кальций.

Методика

Реагенты. *Промывной раствор оксалата аммония.* 1 г реагента растворяют в 500 мл воды и подщелачивают по индикатору метиловому красному.

Раствор перманганата калия, 0,1 н. Титр раствора устанавливают по оксалату натрия или по окиси мышьяка (III).

Ход анализа. Осаждают кальций в виде оксалата, как описано на стр. 49. Отфильтровывают осадок на плотный фильтр, промывают соответствующим промывным раствором, как описано выше. Растворяют оксалат кальция с фильтра небольшим количеством разбавленной соляной кислоты и переосаждают его, добавляя 0,2 г оксалата аммония и раствор аммиака до тех пор, пока реакция не будет щелочной, без добавления 8-оксихинолин-5-сульфо кислоты. Отфильтровывают осадок на плотный фильтр и дважды промывают промывным раствором оксалата аммония, а затем небольшими количествами холодной воды до отрицательной реакции раствора на оксалаты.

Смывают осадок в стакан и растворяют нагреванием со 100 мл 3 н. серной кислоты. Фильтруют горячий раствор через фильтр, ранее использованный для фильтрования очищенного оксалата кальция, и тщательно промывают водой. Нагревают раствор до температуры 60—70 °С и титруют стандартным 0,1 н. раствором перманганата калия.

1 мл 0,1 н. раствора перманганата калия эквивалентен 2,80 мг окиси кальция. При титровании кальция, находящегося в 1 г навески (если проба содержит 10% CaO), расходуется около 36 мл раствора. Таким образом, для анортозитов и аналогичных пород, имеющих большие количества кальция, необходимо при определении брать навеску 0,5 г. Для карбонатных пород можно пользоваться навесками в 1 г и анализируемый раствор разбавлять в мерной колбе емкостью 250 мл. Для осаждения кальция берут аликвотную часть 50 мл и затем титруют, как описано выше.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ЭДТА

Этилендиаминтетрауксусная кислота, образующая комплексы с большинством металлов, не может быть использована для титриметрического определения кальция, если не предпринять специальных мер предосторожности во избежание помех со стороны трехвалентных, а также двухвалентных металлов. В анализе силикатных пород это мешающее влияние оказывают главным образом железо, алюминий, марганец и магний. Железо и алюминий можно осадить аммиаком, однако и после этого следы алюминия и частично марганца всегда можно обнаружить

в фильтрате. Малые количества кальция и магния обычно осаждаются с аммиачным осадком, но их можно выделить в последующий фильтрат при переосаждении аммиаком. Железо и алюминий можно удалить из анализируемого раствора экстракцией комплексов с оксином в хлороформ, как описал Клули [5] для анализа стекол. Влияние железа и алюминия можно значительно уменьшить добавкой триэтаноламина. Чтобы титровать кальций в присутствии магния, применяют рН около 12. При этом значении рН магний осаждается в виде гидроокиси и не оказывает серьезных помех. Подробно этот метод описан в гл. 29, где он сочетается с титриметрическим определением суммы (кальций+магний), чтобы получить значения для каждого из этих элементов.

Хотя этот метод и пригоден для массового анализа, как и многие другие предложенные методы, он является источником некоторых ошибок. В частности, при определении кальция трудно установить конечную точку титрования, особенно в присутствии марганца или железа, оказывающих влияние на индикатор даже при добавлении такого комплексообразователя, как триэтаноламин. Допустимы лишь незначительные количества аммонийных солей, так как они препятствуют полному осаждению магния, который затем титруется с кальцием. Некоторые индикаторы не применимы в присутствии магния, хотя, бесспорно, они являются лучшими для чистых растворов кальция. В отсутствие магния, например, в некоторых известняках и мраморах ализариновый черный СН [6, 7], метилфталеин (фталеин комплексон), экранированный нафтоловым синим Б [8], и метилтимоловый синий [9] дают четкую, легко идентифицируемую конечную точку титрования. Метод такого определения приведен ниже.

Другой подход к определению кальция и магния в силикатных породах основан на ионообменном отделении этих элементов от всех других мешающих элементов и друг от друга. Если осуществлять такое отделение, то кальций определяется без труда, так как можно использовать несколько меньшее значение рН ($\sim 10-10,5$) и эриохром черный Т как индикатор для кальция и для магния. Этот метод, разработанный Абдуллахом и Райли [10], для полного отделения требует нескольких дней, но большую часть этого времени можно использовать для других определений. Более подробно этот метод описан в гл. 29.

Определение кальция в карбонатных породах (с низким содержанием магния)

В этом методе кальций, присутствующий в кислотонерастворимой фракции, отбрасывается, а титруется только растворимый

кальций. Допустимо присутствие $\sim 4\%$ MgO. Кислоторастворимое железо, алюминий и другие металлы обычно не присутствуют более чем в следовых концентрациях, и их можно замаскировать добавкой цианида калия и триэтаноламина.

Методика

Реагенты. *Стандартный раствор ЭДТА*, 0,02 М. 7,4 г динатриевой соли этилендиаминатетрауксусной кислоты растворяют в 1 л воды и устанавливают титр по стандартному раствору кальция.

Раствор триэтаноламина. 6,4 г цианида калия растворяют в 60 мл воды и смешивают с 40 мл триэтаноламина.

Раствор гидроксиламинхлорида. 10 г реагента растворяют в 100 мл воды.

Раствор гидроокиси натрия. 30 г реагента растворяют в воде и разбавляют до 100 мл.

Индикатор кислотный ализариновый черный СН. Растворяют вместе 0,2 г реагента и 10 г хлорида натрия.

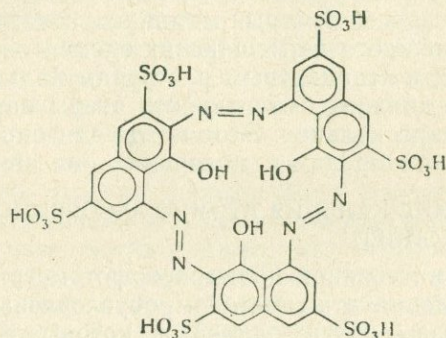
Стандартный раствор кальция. Растворяют 0,500 г чистого карбоната кальция в минимальном количестве разбавленной соляной кислоты, переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят до метки водой.

Ход анализа. Берут точную навеску, около 0,5 г, тонкоизмельченного известняка в стакане емкостью 400 мл «высокого» или «конического» типа и смачивают ее водой. Закрывают стакан часовым стеклом и по стенке стакана добавляют разбавленную хлорную кислоту до растворения всего твердого материала, избегая избытка. Кипятят раствор для удаления углекислого газа, оставляют до охлаждения и разбавляют водой до 500 мл в мерной колбе. Если остается осадок, его перед разбавлением раствора до метки отфильтровывают на фильтр, промывают водой, а объединенный фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу емкостью 500 мл.

50 мл раствора, полученного от растворения известняка, переносят пипеткой в коническую колбу емкостью 250 мл и добавляют 5 мл раствора гидроксиламинхлорида, затем 5 мл раствора триэтаноламина (примечание: следует пользоваться мерным цилиндром!), 10 мл раствора гидроокиси натрия и достаточное количество индикатора, чтобы получить достаточно четкую красно-фиолетовую окраску раствора. Титруют стандартным раствором ЭДТА до перехода окраски индикатора в чисто-синий цвет, без следов розовой окраски.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Известно очень мало реагентов, дающих цветные реакции, которые были бы специфичными или даже избирательными на ион кальция. Одним из наиболее интересных с этой точки зрения является кальцихром (IX), который, как полагают, представляет собой цикло-трис-7-(1-азо-8-нафталин-3,6-дисульфокислоту), и применяется в качестве индикатора при титровании кальция ЭДТА [11].



IX

Этот реагент использовали для фотометрического определения кальция [12], но его, по-видимому, не применяли для определения кальция в силикатных или карбонатных породах, возможно вследствие помех от магния. Мурексид (пурпурат аммония) и глиоксаль-бис-(2-оксианил) тоже предлагали использовать как фотометрические реагенты на кальций, но и их не применяли при анализе горных пород. Однако Леонард [13] применял глиоксаль-бис-(2-оксианил) при определении кальция в карбонате магния, и его метод, по-видимому, пригоден для анализа магнетитов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ ФОТОМЕТРИЕЙ ПЛАМЕНИ

Спектр, получаемый при введении солей кальция в соответствующее пламя, сравнительно прост; он имеет резонансную линию 422,7 нм и систему полос с максимумами 544, 606 и 622 нм. Имеется и эмиссия в ближней инфракрасной области и дуплет 393/397 нм, обусловленный наличием ионов кальция в высокотемпературных пламенах. Натрий мешает определению кальция, внося свой вклад в спектр фона на длине волны резонансной линии. Это явление можно устранить, используя прибор

с самописцем и записывая спектр в интервале от ~ 410 нм до 440 нм.

При высокой концентрации щелочных металлов интенсивность эмиссии кальция уменьшается, но сильнее этот эффект проявляется в присутствии железа, алюминия, сульфатов и фосфатов. Эти элементы образуют соединения с кальцием, особенно в низкотемпературных пламенах. Мешающее действие этих элементов можно полностью устранить, отделяя кальций осаждением в виде оксалата, как это принято в классическом методе. Вследствие того что необходимо двойное осаждение элементов аммиачной группы, этот метод трудоемок и отнимает много времени. Возможен другой быстрый метод, заключающийся в добавлении избытка каждого из мешающих элементов к анализируемому раствору и к стандартным растворам кальция. Добавляемые количества должны быть такими, чтобы они не вызывали подавления спектра кальция. Этот метод для определения кальция в силикатных породах и минералах описан в работе [14].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ

Как и при эмиссионной пламенной фотометрии, помехи при определении кальция этим методом обусловлены присутствием алюминия, железа и других элементов, которые в пламени образуют соединения с кальцием. Это мешающее влияние много меньше, чем в случае эмиссионной фотометрии, и может быть еще снижено применением высокотемпературного (воздух—ацетилен) пламени. Серьезные помехи при анализе силикатных пород возникают при этом только от алюминия. Эти помехи можно устранить добавкой к раствору стронция или лантана. Такой прием используют также при определении магния в силикатных породах, и оба определения можно выполнять с одним раствором. Определение обоих элементов таким методом подробно описано в гл. 29.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeffery P. G., Wilson A. D., *Analyst*, **84**, 663 (1959).
2. Meade R. K., *Chem. Eng.*, **1**, 21 (1895).
3. Maynes A. D., *Anal. Chim. Acta*, **32**, 288 (1965).
4. Rawson S. G., *J. Soc. Chem. Ind.*, **16**, 113 (1897).
5. Cluley H. J., *Analyst*, **79**, 567 (1954).
6. Belcher R., Close R. A., West T. S., *Chemist Analyst*, **47**, 2 (1958).
7. Belcher R., Close R. A., West T. S., *Talanta*, **1**, 238 (1958).
8. Tucker B. M., *J. Austr. Inst. Agr. Sci.*, **21**, 100 (1955).
9. Korbl J., Pribil R., *Chem. and Ind.*, 1957, 233.
10. Abdullah M. I., Riley J. P., *Anal. Chim. Acta*, **33**, 391 (1965).
11. Close R. A., West T. S., *Talanta*, **5**, 221 (1960).
12. Herrero-Lancina M., West T. S., *Analyt. Chem.*, **35**, 2131 (1963).
13. Leonard M. A., *J. Pharm. Pharmacol.*, **14** (прил.), 63T (1962).
14. Kramer H., *Anal. Chim. Acta*, **17**, 521 (1957).

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

При всей важности элементного углерода вызывает удивление то, что лишь в последнее время исследователи проявили большой интерес к присутствию органических соединений в силикатных породах. Некоторые осадочные породы, в частности, содержат обширный ряд соединений — насыщенные алифатические углеводороды, ароматические углеводороды, жирные кислоты, аминокислоты, порфирины и органические соединения серы. Возможно, что как нормальные и разветвленные углеводороды, так и насыщенные и ненасыщенные могли образоваться при пироллизе изверженных пород; это отмечали Джеффри и Киппинг [1], которые обнаружили соединения ряда от C_1 до C_4 . Возможность катализа при образовании органических соединений отмечали Бир и Томас [2] при обсуждении природы «аргиллитового запаха», который они назвали «петрихор».

Месторождения графита, алмазов и различных видов горючих ископаемых — антрацита, угля, лигнита, битума и нефти — издавна представляли интерес с точки зрения экономики, но редко обращали на себя внимание исследователей пород. Широко распространены и также важны для промышленности месторождения известняка, других карбонатных пород и карбонатных рудных минералов. В анализе этих материалов обычно не возникает сложных проблем, так как методы, используемые для определения большинства элементов в силикатных породах, применимы к карбонатным породам. При анализе изверженных карбонатов, карбонатов с аномальными концентрациями некоторых редких элементов, возникают необычные проблемы, требующие специальных аналитических методов.

ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА

Содержание двуокси углерода в некоторых обычных породах и минералах показано на рис. 28. Максимальное теоретически возможное содержание более 50% наблюдается в некоторых образцах магнезита, в то время как породы, содержащие 35—50%, находятся во многих природных образованиях, состоящих из мела, известняка, доломита и доломитизированного

известняка. От 5 до 35% двуокиси углерода было найдено в карбонатитных и метаморфических породах, а многие силикатные породы нередко содержат ее менее 5%. Джеффри и Киппинг [3] успешно определили $n \cdot 10^{-4}\%$ CO_2 в нескольких породах, в которых ранее двуокись углерода не была обнаружена, и вполне вероятно, что многие силикатные породы содержат небольшие количества этого компонента.

Присутствие карбонатных минералов в силикатных породах проявляется по выделению газов, наблюдаемому при нагревании породы с разбавленной кислотой. Около 1 г измельченной пробы, очищенной от пузырьков воздуха кипячением с небольшим количеством воды, подкисляют несколькими миллилитрами соляной

кислоты, оставляют на несколько минут и после проверки осторожно нагревают. По пузырькам газа можно обнаружить

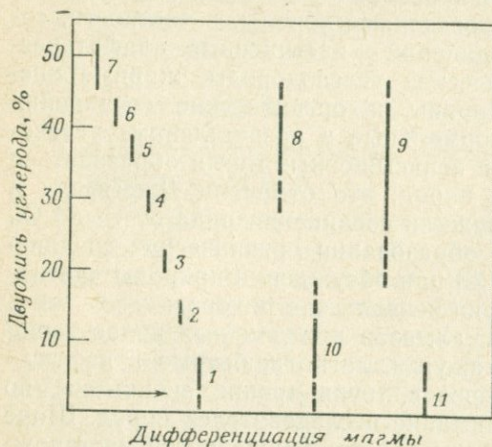


Рис. 28. Содержание двуокиси углерода в породах и минералах.

1 — скаполит; 2 — церуссит; 3 — витерит; 4 — стронционит; 5 — сидерит; 6 — кальцит; 7 — магнезит; 8 — известняки, доломиты, доломитизированные известняки, мел; 9 — метаморфные известняки, карбонаты, известковые осадки; 10 — метаморфные силикаты, измененные изверженные породы, илы, шламы, сланцы; 11 — изверженные породы.

даже весьма малые количества CO_2 , порядка 0,1%. Кальцит разлагается на холоду, и выделяющуюся двуокись углерода хорошо видно до нагревания. Другие карбонатные минералы, особенно сидерит, анкерит и доломит, выделяют двуокись углерода только при нагревании. Необходимо быть внимательным, чтобы не принять выделяющийся водород за двуокись углерода (водород может образоваться при восстановлении соляной кислоты, если проба содержит металлическое железо, попавшее в пробу при подготовке ее к анализу). Газообразный сероводород также может выделяться из некоторых сульфидных минералов, но его вряд ли можно спутать с двуокисью углерода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Простейшие методы определения двуокиси углерода основаны на измерении объема газа, выделившегося при нагревании породы с минеральной кислотой. Эти методы не особенно точны,

и обычно им предпочитают весовые методы. Для пород, содержащих только следы двуокиси углерода, можно применить газовую хроматографию.

Метод Шапиро и Браннока [4]

Разрабатывая методику, предложенную в работе [5], Шапиро и Браннок сконструировали специальный прибор (рис. 29), в котором измеряется количество выделяющейся двуокиси углерода. Прибор состоит из трубки для кипячения с припаянной к ней боковой трубкой. Размеры и форму трубок выбирают так, чтобы обеспечить требуемый компромисс между точностью (которая тем больше, чем длиннее и тоньше боковая трубка) и потерями двуокиси углерода из-за растворения в масле (которые тем больше, чем длиннее путь пузырьков газа в масле). Этот прибор не следует применять для карбонатных пород, и за верхний предел для него принято содержание CO_2 в породе 6%. Некоторые пробы, особенно те, которые были измельчены и растерты с применением стальных механизмов, могут содержать малые количества металлического железа. Это приводит к выделению газообразного водорода при нагревании пробы с минеральной кислотой и может дать ошибку до 0,2%. Этой ошибки можно избежать добавлением к пробе хлорида ртути(II), с помощью которого переводят металлическое железо в закисное, без выделения водорода.

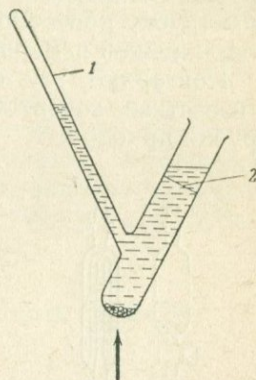


Рис. 29. Прибор Шапиро и Браннока для определения двуокиси углерода в силикатных породах.

1 — двуокись углерода; 2 — отметка уровня масла.

Методика

Реагенты. Хлорид ртути(II), сухой порошок.

Раствор хлорида ртути(II), насыщенный, водный.

Парафиновое масло, тяжелое, достаточно вязкое.

Стандарт углекислоты. Для калибровки измерительной трубки прибора рекомендуется силикатная порода, проанализированная весовым методом, с содержанием около 2% CO_2 .

Ход анализа. Соответствующую навеску тонкоизмельченной породы помещают в сухую трубку, соблюдая осторожность, чтобы материал не прилип к стенкам. Добавляют приблизительно 1 г порошка хлорида ртути(II) и 2 мл насыщенного раствора хлорида ртути(II) и осторожно встряхивают трубку для

удаления пузырьков воздуха. Наполняют трубку до метки маслом и вращают, чтобы вытеснить весь воздух со стенок боковой трубки, и, наконец, поворачивают весь прибор так, чтобы боковая трубка заняла вертикальное положение.

Добавляют в трубку 2 мл 6 н. соляной кислоты и погружают нижнюю часть прибора в масляную баню, температура которой поддерживается в интервале 110—120 °С. Выдерживают трубку при этой температуре по крайней мере 5 мин и до тех пор, пока все пузырьки выделяющегося газа не соберутся в боковой трубке. Вынимают прибор из масляной бани и охлаждают боковую трубку проточной холодной водой. После этого миллиметровой линейкой измеряют высоту столба газа в ней.

Повторяют эту операцию, пользуясь навесками стандарта с известным содержанием CO_2 , и производят калибровку боковой трубки прибора.

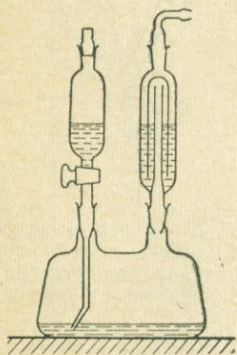


Рис. 30. Прибор Шроттера для определения двуокиси углерода, весовым методом.

Метод определения CO_2 с помощью прибора Шроттера [6]

Этот прибор, показанный на рис. 30, предназначен для определения потери веса, возникающей при выделении углекислоты из карбонатных минералов. Метод не обладает высокой точностью, однако при наличии опыта для карбонатных пород и минералов можно получить приемлемые результаты. Его нельзя применять для проб, содержащих менее 10% CO_2 . Наибольшая ошибка возникает вследствие недостаточно полной сушки газов, выделяющихся при нагревании.

Методика

Прибор состоит из плоскодонной колбы емкостью 100 мл, соединенной в верхней части с воронкой, содержащей фосфорную кислоту, и газового барботера с концентрированной серной кислотой. Целесообразно применение втулок из тефлона между стеклянными сочленениями.

Реагенты. *Фосфорная кислота*, разбавленная (1:2).

Ход анализа. Моют, сушат и полностью собирают прибор, как показано на рис. 30. Демонтируют прибор и взвешивают пустую колбу. Вносят в колбу навеску 1—5 г измельченного анализируемого материала и снова взвешивают, чтобы определить величину навески. Добавляют в колбу около 5 мл воды

и снова собирают прибор с 5 мл фосфорной кислоты в верхней воронке и 2 мл концентрированной серной кислоты в барботере. Закрывают барботер и воронку пробками и собранный прибор взвешивают. Вынимают пробки из барботера и воронки, открывают кран настолько, чтобы фосфорная кислота медленно стекла в колбу, следя за тем, чтобы двуокись углерода медленно выделялась и барботировала через серную кислоту. Если реакция течет слишком бурно, прерывают подачу фосфорной кислоты и охлаждают колбу. Кран воронки закрывают непосредственно перед тем, как из нее вытечет вся фосфорная кислота.

Когда выделение газа закончится, содержимое колбы осторожно перемешивают, помещают колбу на горячую плиту и нагревают до температуры около 90°C , но не до кипения. Оставляют до охлаждения, открывают кран и с помощью водоструйного насоса в течение двух минут продувают через прибор сухой ток воздуха для вытеснения двуокиси углерода, оставшейся в колбе. Закрывают пробками и снова взвешивают прибор в собранном состоянии. Регистрируют процент потери веса и принимают его за содержание CO_2 в пробе.

Весовой метод с применением абсорбционных трубок и кислотного разложения

В случаях когда необходима большая точность, применяют весовой метод. Рекомендуемый метод включает разложение пробы разбавленной фосфорной кислотой. Выделяющийся газ сушат, пропускают его через абсорбционную трубку, заполненную безводным перхлоратом магния, и двуокись углерода абсорбируют во взвешенной трубке, содержащей асбест с содой. Для поглощения сероводорода, который может образовываться при взаимодействии фосфорной кислоты с некоторыми сульфидными минералами, которые могут присутствовать в анализируемом материале, применяют слой или насадку из фосфата меди.

Необходимый прибор показан на рис. 31; его нужно хранить в собранном виде. Если это невозможно, то стеклянные части хранят в отдельном деревянном ящике.

Боргстрём [7] рекомендует применять смесь соляной и плавиковой кислот для некоторых скаполитов, из которых нелегко выделить двуокись углерода соляной кислотой (или фосфорной кислотой). Описание этого метода включено в учебники по анализу горных пород, но он не нашел, по-видимому, широкого применения, возможно, из-за высокой стоимости аппаратуры, которая должна быть устойчива к действию плавиковой кислоты. Введение полипропилена и других аналогичных материалов позволяет теперь избежать этих трудностей.

При использовании фосфорной кислоты для разложения проб значения холостых опытов получаются низкие, в большинстве случаев не превышающие 0,1 мг/ч. Этот реагент рекомендовал Морган [8] вместо соляной кислоты, и его применяют во многих лабораториях. Для разложения проб автор применял и ЭДТА, но это не дало преимуществ по сравнению с фосфорной кислотой, и при выделении двуокиси углерода из скаполита и некоторых карбонатитных пород ЭДТА оказалась значительно менее эффективной. При работе с ЭДТА из некоторых сульфидных минералов выделяется сероводород, но ЭДТА менее эффективна, чем фосфорная кислота, в частичном окислении керогена (нерастворимого органического вещества) до двуокиси углерода [9].

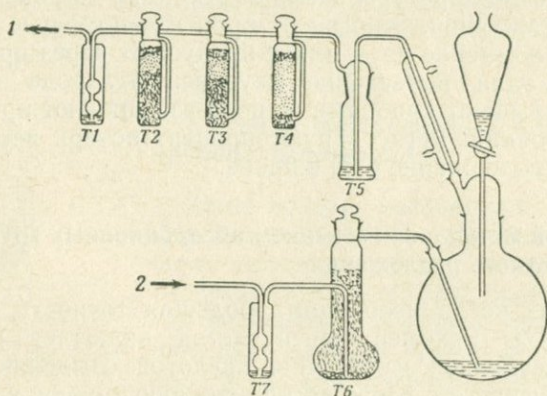


Рис. 31. Прибор для определения двуокиси углерода весовым методом.

1 — к откачивающему насосу; 2 — подача воздуха.

Тип прибора, применяемого во многих лабораториях, показан на рис. 31. Иногда его можно улучшить, применив небольшой электрический мотор для обеспечения циркуляции воздуха в системе, как это описали Джеффри и Вильсон [10]. Такое усовершенствование, в частности, применяют там, где низкая величина холостого опыта имеет важное значение, например при ограниченном количестве анализируемого материала, а также при необходимости работать методами полумикроанализа.

Методика

Прибор (рис. 31) состоит из круглодонной колбы, воронки с краном для добавления разбавленной фосфорной кислоты, холодильника и набора сосудов от T1 до T7. T2, T3 и T4 — сосуды Несбитта, T1 и T7 — сосуды Арнольда, T5 — склянка Дрекслея емкостью 125 мл и T6 — сосуд Мидваля.

Сосуды Арнольда содержат сиропообразную фосфорную кислоту и служат для оценки скорости потока газа через прибор, склянка Дрекселя содержит концентрированную серную кислоту для поглощения основной массы воды из газа и продления, таким образом, срока службы сушильной трубки сосуда Т4. Уровень кислоты в сосудах Арнольда и склянке Дрекселя должен быть таким, чтобы покрыть конец вводной трубки. Сосуд Т6 используется для удаления двуокиси углерода из поступающего воздуха. Он заполнен ватой по всей длине вводной трубки, а поверх ваты — асбестом с содой до указанного на рис. 31 уровня. Сосуд Т2 служит для определения привеса, обусловленного абсорбцией двуокиси углерода. Он заполнен асбестом с содой, а поверх асбеста — слоем безводного перхлората магния толщиной ~18 мм. Сосуд Т3 используют для удаления сероводорода из газового потока. Он заполнен фосфатом меди, поверх которого положен слой безводного перхлората магния. Сосуд Т4 содержит только перхлорат магния. В каждом из сосудов Несбитта реагент удерживается ватным тампоном. Сосуды соединены встык.

Прибор собирают на каркасе из лабораторных штативов при помощи креплений и покрытых полиэтиленом пружинных зажимов. Подачу воздуха в прибор производят при помощи насоса с фильтром и регулируют винтовым зажимом. Нагревают колбы микрогорелкой.

Реагенты. *Фосфорная кислота* (1:1), свежепрокипяченная, охлажденная.

Перхлорат магния, безводный, фракция 14—22 меш.

Асбест с содой, фракция 8—14 меш.

Фосфат меди(II), гранулированный. Приготавливают, продавливая густую пасту измельченного реагента в 1%-ном растворе крахмала через перфорированный металлический лист и высушивая затем в электрическом сушильном шкафу при 110 °С.

Ход анализа. Собирают прибор, как показано на рис. 31, с наполненными сосудами, как описано выше. Все краны полностью открывают, включают насос, подающий воздух в прибор, и наблюдают, чтобы в обоих сосудах Арнольда воздух проходил с одинаковой скоростью 1—2 пузырька в секунду. Начиная с сосуда Т7, по очереди закрывают, а затем открывают каждый из кранов и наблюдают, чтобы при каждом открытом кране ток воздуха через сосуд Арнольда Т1 прекращался. Это указывает на то, что каждый кран работает нормально. Наконец, закрывают все краны и удаляют трубку Несбитта Т2 в шкаф для весов и оставляют там на 30 мин. Тщательно вытирают наружные стенки сосуда чистой тканью и взвешивают его.

Берут навеску анализируемого материала от 1 до 5 г, в зависимости от предполагаемого содержания двуокиси углерода. Смывают навеску в колбу небольшим количеством воды. В делительную воронку вносят приблизительно 50 мл разбавленной фосфорной кислоты. Вновь собирают прибор, как показано на рис. 31, но с открытыми кранами сосудов Т1—Т7 и с зажимом между насосом и сосудом Т1, ограничивающим поток воздуха через полностью закрытый прибор.

Включают насос и открывают зажим до получения устойчивого потока пузырьков через сосуды Арнольда. Открывают кран воронки и дают фосфорной кислоте медленно стекать в колбу, временно отключив ток воздуха, если наблюдается быстрое выделение двуокиси углерода. Закрывают верхнюю пробку воронки до того, как стечет вся кислота.

По окончании выделения двуокиси углерода доводят раствор до кипения и осторожно кипятят его, поддерживая ток воздуха в течение 45 мин, чтобы вытеснить из колбы всю двуокись углерода в трубку Несбитта. После этого выключают горелку, закрывают все открытые краны и открывают верхнюю пробку воронки. Отсоединяют трубку Несбитта Т2, помещая ее в шкаф для весов, как ранее, вытирают трубку и измеряют увеличение веса, обусловленное абсорбцией двуокиси углерода.

Весовой метод с применением поглотительных трубок и термического разложения

Можно избежать трудностей выделения всей двуокиси углерода из некоторых минералов группы скаполита кипячением с разбавленной минеральной кислотой, применяя термическое разложение пробы. Определение двуокиси углерода можно при этом сочетать с определением общей воды, измеряя увеличение веса в отдельных трубках, наполненных безводным перхлоратом магния и асбестом с содой, так, как это подробно описал Райли [11]. Он приписывал высокие значения холостых опытов, получившихся первоначально для двуокиси углерода, образованию кислотных окислов азота, а впоследствии избавился от этой помехи, заменив поток воздуха через прибор потоком газообразного азота из баллона и включив в прибор короткую кварцевую трубку с медной спиралью, нагреваемой до температуры 700—750 °С. Помехи от окислов серы предотвращались включением в систему короткой кварцевой трубки со слоем пемзы с серебром и применением барботера с насыщенным раствором трехоксида хрома в фосфорной кислоте.

Основную секцию печи нагревают до температуры 1100—1200 °С и пробы проталкивают в горячую зону печи стержнем из легированной стали. Необходимо следить за тем, чтобы пробы

с высоким содержанием воды или с легкоразлагаемыми карбонатными минералами, такими, как сидерит или магнезит, не попали сразу в самую горячую часть печи. Пренебрежение этим может привести к механической потере пробы из лодочки и к потере двуокиси углерода из-за неполноты абсорбции при слишком быстром ее выделении.

Большинство карбонатных материалов легко теряет двуокись углерода при 1100 °С, однако стронцианит, скаполит и витерит требуют нагрева до 1200 °С. Полное выделение двуокиси углерода из витерита может потребовать нагрева при этой температуре до трех часов.

Методика

Прибор. Райли [11] подробно описал конструкции обеих печей.

Высокотемпературная печь (1100—1200 °С). Печь состоит из кварцевой трубки длиной 45 см с внутренним диаметром 1,8 см с приспособлением для постепенного продвижения проб, помещенных в лодочки из окиси алюминия емкостью 2 мл в горячую зону печи. Для большинства пород используют температуру 1100 °С и, лишь когда проба содержит трудноразлагаемые минералы (такие, как ставролит, кордиерит, топаз или карбонатные минералы, перечисленные выше), температуру доводят до 1200 °С. Это несколько выше рабочей температуры кварцевой трубки, и при повторном использовании ее при этой температуре она постепенно искривится. При работе с температурой 1100 °С такая трубка может служить по крайней мере в течение трех месяцев.

Низкотемпературная печь (700—750 °С). Эта печь состоит из трубки длиной 10 см с внутренним диаметром 1 см. Она заполнена чередующимися слоями медной проволоки и пемзы с серебром, удерживаемыми тампонами из асбестовой ваты. К обоим концам этой трубки припаяны кварцевые трубки длиной 3 см и с внешним диаметром 5 мм. Не реже одного раза в неделю через эту нагретую трубку пропускают ток каменноугольного газа для восстановления образующейся в ней окиси меди(II) до металла. При непрерывной работе с породами, содержащими незначительные количества серы, такая трубка может прослужить около трех месяцев.

Система очистки газа. Райли рекомендует применять азот обычного качества (т. е. пользоваться азотом, не очищенным от кислорода) из баллона с двухступенчатым регулятором и игольчатым клапаном. Для наблюдения за потоком газа используют барботер, наполненный серной кислотой. Скорость потока устанавливают примерно равной 3 л/ч. Азот очищают, пропуская

его через трубки с натронной известью, плавленным хлоридом кальция и, наконец, безводным перхлоратом магния.

Поглотительные трубки, показанные на рис. 32, предложил Райли. Они значительно меньше многих обычно применяемых трубок. Для проб, содержащих много двуокиси углерода или воды, их необходимо заменять большими трубками.

Барботер для проб, содержащих более 0,5% серы. Этот барботер, наполненный насыщенным раствором трехоксида хрома в сиропообразной фосфорной кислоте, следует установить между влагопоглотительной трубкой и поглотительной трубкой для двуокиси углерода, как показано на рис. 32, отросток барботера наполняют безводным перхлоратом магния.

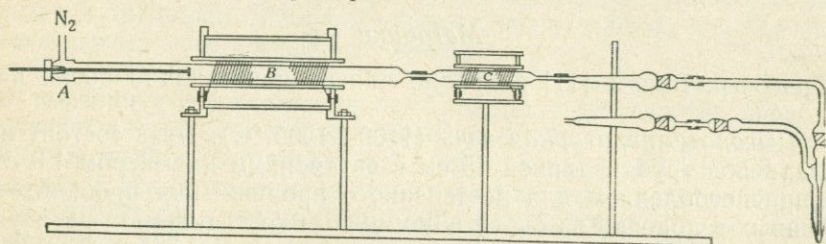


Рис. 32. Прибор для определения двуокиси углерода и воды.

А — вспомогательное устройство; В — кварцевая трубка для сжигания; С — кварцевая трубка, заполненная медной проволокой и пемзой с серебром.

Реагенты. *Перхлорат магния*, безводный, 14—22 меш.

Асбест с содой, 8—14 меш.

Трехокись хрома.

Медная проволока.

Пемза серебряная. Приготавливают выпариванием измельченной до 14 меш пемзы с концентрированным раствором нитрата серебра с последующим энергичным прокаливанием.

Окись магния, прокаленная перед употреблением.

Ход анализа. Перед работой проверяют, чтобы обе печи были нагреты до нужных температур, и устанавливают ток азота со скоростью около 3 л/ч. Пропускают газ через прибор приблизительно в течение 20 мин, затем отсоединяют поглотительные трубки, тщательно вытирают их чистой тканью и после выдержки в шкафу весов в течение 5 мин взвешивают каждую трубку отдельно.

Берут навеску 0,5—1,5 г тонкоизмельченной породы в предварительно прокаленную лодочку емкостью 2 мл из окиси алюминия, футерованную кусочком никелевой фольги. Если проба содержит много фтора или серы, то ее покрывают слоем свежeproкаленной окиси магния. Вводят лодочку в конец трубки для сжигания, устанавливают вспомогательное устройство и остав-

ляют на 5 мин в токе азота, чтобы вытеснить весь воздух из прибора. Подсоединяют поглотительные трубки и вдвигают пробу в печь. Пробы, содержащие большое количество воды или легкоразлагаемый карбонатный минерал, следует сначала выдерживать в более холодной части печи и вдвигать в горячую зону печи, лишь когда почти закончится разложение. После нагревания в течение 30—40 мин поглотительные трубки отсоединяют, вытирают их, выдерживают в шкафу для весов и взвешивают, как ранее.

Аналогичным образом выполняют и холостой опыт, без анализируемого материала как перед, так и после одиночного определения, а также в конце каждой партии проб. Значения этих холостых опытов для воды обычно не превышает 0,1 мг/ч и для двуокиси углерода не более 0,2 мг/ч. Более высокие значения для двуокиси углерода обычно указывают на то, что насадка низкотемпературной трубчатой печи истощилась и ее необходимо регенерировать, как это описано выше.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Даже при использовании более тонкой техники с газопоглотительными трубками значения холостых опытов получаются порядка 0,1—0,2 мг/ч. Такие значения порождают некоторую неопределенность в тех случаях, когда породы содержат 0,02% двуокиси углерода или меньше. Более определенные результаты для концентраций такого порядка дает метод, описанный Джеффери и Киппингом [3], в котором используется газовая хроматография. Анализируемый материал кипятят с фосфорной кислотой, используя обратный холодильник, а выделяющиеся газы переносят в хроматограф потоком газа-носителя (водорода). Отделение двуокиси углерода от кислорода и азота проводят на колонке с силикагелем; можно применять и активированный уголь. Детектирование осуществляют катарометром.

Обнаружено, что некоторые силикатные породы содержат $50 \cdot 10^{-4}\%$ двуокиси углерода. Несомненно, что этим методом можно выделять и определять и меньшие количества двуокиси углерода. Джеффери и Киппинг [3] считают, что можно обнаружить даже количества порядка $5 \cdot 10^{-4}\%$, а Карпентер [12] считает, что нижний предел обнаружения двуокиси углерода равен $0,2 \cdot 10^{-4}\%$. С подробностями этого метода можно ознакомиться в цитированных работах.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

Двуокись углерода, выделяющуюся из карбонатных пород или минералов при кипячении с разбавленной минеральной кислотой, можно поглотить в растворе гидроокиси бария, а избыток

щелочи оттитровать. Этот способ использовали Гринберг и Саламин [13] как основу полумикрометода определения двуокиси углерода в твердых горючих ископаемых, но, очевидно, он применим также и к силикатным и карбонатным породам.

ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Суммарную потерю веса, имеющую место при прокаливании тонкоизмельченной пробы, используют как индикатор общего содержания воды в породах, содержащих лишь малые количества других летучих компонентов, таких, как сера, фтор и двуокись углерода (см. гл. 25). Этот прием используют также для определения содержания двуокиси углерода в карбонатных породах, пренебрегая всей водой и органическим веществом, находящимися в породе.

Обычно применяют температуру 1000 °С, которую считают достаточной для полного извлечения двуокиси углерода из известняков, доломитов и сидеритов, но недостаточной для разложения сульфата кальция, образовавшегося при прокаливании ангидрита или гипса. Стронцианит и витерит вряд ли полностью разлагаются при этой температуре. Другие ошибки возникают из-за частичного окисления сидерита или пирита до окиси железа (III).

Полученные результаты поэтому можно принимать лишь как приблизительное содержание двуокиси углерода, не заменяющие результатов прямого определения общей воды и двуокиси углерода. В таком случае должны быть указаны «потери при прокаливании», чтобы не оставлять сомнений относительно использованного метода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ «НЕКАРБОНАТНОГО» УГЛЕРОДА

Углерод графита иногда определяют измерением потерь при прокаливании, хотя, как было указано в предыдущем разделе, такие методы мало привлекательны, за исключением их простоты и скорости. Для концентратов графита «потери при прокаливании» являются важным промышленным параметром, но в случае силикатных пород величину потерь не следует рассматривать как меру содержания углерода. Для силикатов можно рекомендовать лишь такие методы, которые основаны на общем окислении углерода с последующим количественным определением образующейся двуокиси углерода. Эту операцию можно проводить после разложения всех присутствующих карбонатных минералов [14] или одновременно с разложением карбонатов. В последнем случае необходимо провести отдельное определение

карбоната и вычесть результат, пересчитанный на углерод, из результата для общего углерода.

Для превращения углерода и соединений углерода были предложены такие окислители, как хромовая кислота, бихромат калия, перекись натрия и кислород. Окисление хромовой кислотой не всегда полное [15], так как летучие соединения углерода могут отгоняться из кислотной смеси и приводить к заниженным результатам. Некоторого усовершенствования можно добиться, применяя «закрытую циркуляционную» систему [10], но для большинства проб нужно применять другой метод. Такое же возражение можно сделать и по отношению к применению бихромата калия в серноокислом растворе, который реагирует как хромовая кислота.

Бихромат калия применяют для определения восстановительной способности породы [16, 17]. Добавляют к породе отмеренное количество этого реагента и избыток титруют раствором сульфата железа(II). В этом методе невозможно отличить восстановление, обусловленное присутствием органического и карбонатизированного вещества, от восстановления, обусловленного присутствием сульфидных минералов. Некоторая часть закисного железа, находящаяся в породе, будет также включена.

Для определения общего углерода в сланцах морского происхождения Геологической службой США [16] применяется сплавление с перекисью натрия в закрытой бомбе. Пробы, содержащие более 30% органического углерода, легко окисляются, однако пробы, содержащие меньшие количества, требуют обычно дополнительного сжигания с порошкообразным алюминием или магнием, чтобы достичь необходимого нагрева, обеспечивающего полное окисление углерода. Присутствующие сульфиды окисляются до сульфатов и помех не оказывают. Берут только малые навески (0,4 г или менее). Так как перекись натрия имеет тенденцию поглощать двуокись углерода из воздуха, необходимо вводить поправку на холостой опыт. Этот метод пригоден только для проб, содержащих не менее 0,2% углерода.

Для силикатных пород обычно предпочитают использовать методы сжигания в трубке. Там, где для массовой работы применяют другие быстрые или ориентировочные методы, метод сжигания в трубке иногда рекомендуют для контрольных целей [16].

ВЕСОВОЙ МЕТОД С ОКИСЛЕНИЕМ ХРОМОВОЙ КИСЛОТОЙ

Описывая этот метод, Диксон [15] заметил, что из-за образования окиси углерода и отгонки из окислительной смеси летучих соединений углерода результаты могут быть на несколько

процентов занижены. Кроме использования ртутного катализатора Диксон ввел вторую стадию окисления между реакционным сосудом и абсорбционной системой. Этот второй сосуд служит для конденсации летучих соединений углерода и удобства дополнительного окисления. Он содержит хромовую и фосфорную кислоты и не содержит ртутного катализатора. Содержимое этого сосуда нагревают до кипения перед тем, как начнется окисление в первом сосуде.

Сомнительно, по крайней мере для образцов, содержащих лишь несколько процентов углерода, чтобы ошибка, возникающая при исключении второй стадии окисления, была настолько большой, чтобы вызвать необходимость в дополнительной операции окисления.

Методика

Прибор (рис. 33) состоит из двух круглодонных колб для проведения стадий окисления, делительной воронки с краном для доавления кислого реагента и системы для поглощения двуокиси углерода, присоединяемой в точке А. Эта система аналогична той, которая показана на рис. 31.

Реагенты. *Раствор трехоксида хрома в фосфорной кислоте.* 4 г трехоксида хрома растворяют в 40 мл сиропообразной фосфорной кислоты.

Реагент, содержащий хромовую кислоту и окись ртути(II). Растворяют 4 г трехоксида хрома и 0,1 г окиси ртути(II) в 40 мл сиропообразной фосфорной кислоты.

Ход анализа. Для пород, содержащих менее 1% углерода, на определение берут навеску 2 г. Для пород, содержащих несколько процентов углерода, величину навески уменьшают до 0,5 г. Навеску переносят в реакционную колбу С и собирают прибор с фосфорной кислотой в воронке (рис. 33). Выполняют определение в пробе двуокиси углерода, разлагая присутствующие карбонаты несколькими миллилитрами фосфорной кислоты, как описано в этой главе в разделе «Весовой метод с применением абсорбционных трубок и кислотного разложения».

Оставляют прибор до охлаждения, вносят во вторую реакционную колбу В 40 мл кислого реагента хромовой кислоты, а в первую реакционную колбу С — 40 мл реагента, содержащего хромовую кислоту и окись ртути(II). Вновь собирают прибор, как показано на рисунке, и пропускают через него воздух со скоростью около двух пузырьков в секунду. Нагревают колбу В и, когда ее содержимое начнет закипать, начинают нагревать колбу С сначала небольшим пламенем. Наиболее быстро окисление протекает при температуре около 70 °С, и может появиться

необходимость прекратить нагревание, чтобы несколько снизить скорость реакции.

Продолжают окисление до тех пор, пока окраска жидкости в колбе С не изменится от оранжево-красной до темно-зеленой, указывающей на полноту перехода хрома(VI) в хром(III). На это может потребоваться около 30 мин, в зависимости от количества присутствующего углерода и скорости нагревания. Оставляют до охлаждения и продолжают пропускать воздух через прибор, чтобы вытеснить двуокись углерода, оставшуюся в обеих реакционных колбах. После этого отключают поглотительную систему и определяют вес абсорбированной двуокиси углерода. Рассчитывают содержание углерода в анализируемом материале.

Необходимо заметить, что темная окраска многих углистых сланцев обманчива и не всегда ука-

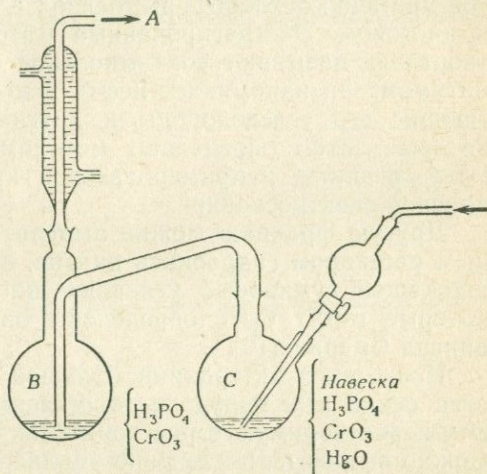


Рис. 33. Прибор для определения общего (органического) углерода.

зывает на высокое содержание углерода. Черные сланцы, часто напоминающие низкосортные угли, могут содержать не более 0,5—1% углерода.

МЕТОДЫ СЖИГАНИЯ В ТРУБКЕ

Прибор (рис. 32), в котором используется трубка для сжигания при определении двуокиси углерода, можно применять и для определения общего углерода в карбонатных породах и минералах. Нагревая анализируемый материал с соответствующим флюсом, таким, как бихромат калия, хромат свинца или пентаокись ванадия, проводят полное окисление и двуокись углерода, выделяемую из карбонатных минералов, а также некарбонатный углерод собирают. Содержание карбонатов определяют отдельно. Присутствующие сульфиды будут окисляться и образовывать двуокись и трехокись серы. Эти соединения удаляют перед тем, как двуокись углерода поступит в поглотительную систему.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Отделение органического материала как из цементированных, так из рыхлых осадочных пород экстракцией органическими растворителями является эмпирическим методом. Такие факторы, как отношение веса пробы к объему растворителя, степень измельчения или растирания пробы, продолжительность экстракции и природа используемого растворителя, могут оказывать существенное влияние на результаты [18]. В качестве экстрагентов применяют хлороформ, бензол и смеси бензола с метанолом и ацетоном. Экстрагированный материал после удаления растворителя называют «битуминозной фракцией» или более часто битумом. Он напоминает нефть и может быть разделен на слагающие его углеводороды и другие органические соединения, которые затем определяют методами, хорошо известными химику-органику, например газовой хроматографией или инфракрасной спектроскопией.

Другую фракцию можно выделить экстракцией остатка водным раствором гидроокиси натрия. Эту фракцию называют «содержащей гуминовый углерод» или «гуминовыми кислотами», которые могут быть определены окислением бихроматом, как описал Смерал [19].

После этих экстракций большая часть органического вещества осадочных пород часто остается в минеральной фракции. Эту нерастворимую в растворителях фракцию, или кероген [20], можно выделить, постепенно удаляя все другие компоненты осадочной породы. Карбонаты удаляют растворением в разбавленной соляной кислоте, а кварц и силикаты — обработкой плавиковой кислотой. В углистых осадочных породах осложнения может вызвать пирит, как наиболее распространенный минерал. Эффективным иногда может оказаться отделение в тяжелой жидкости, если нет, то применяют восстановление цинком с соляной кислотой. Нерастворимая органическая фракция, остающаяся после такой обработки, может быть загрязнена небольшим количеством циркона и другими аналогичными кластическими минералами. Подробно эти методы описаны в работах [20, 21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeffery P. G., Kipping P. J., *Analyst*, 88, 266 (1963).
2. Bear I. J., Thomas R. G., *Nature*, 201, 993 (1964).
3. Jeffery P. G., Kipping P. J., *Analyst*, 87, 379 (1962).
4. Shapiro L., Brannock W. W., *Analyt. Chem.*, 27, 1796 (1955).
5. Fahey J. J., *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 950, 139, 1946.
6. Schrotter A. R., *Ber. Wien. Acad.*, 63, 471 (1871).
7. Borgström L. H., *Zeit. Anal. Chem.*, 53, 685 (1914).
8. Morgan G. T., *J. Chem. Soc.*, 85, 1001 (1904).
9. Watkinson J. H., *Analyst*, 84, 661 (1959).

10. Jeffery P. G., Wilson A. D., *Analyst*, 85, 749 (1960).
11. Riley J. P., *Analyst*, 83, 42 (1958).
12. Carpenter F. G., *Analyt. Chem.*, 34, 66 (1962).
13. Гринберг И. В., Саламин А. А., *ЖАХ*, 18, 1239 (1963).
14. Ellingboe J. L., Wilson J. E., *Analyt. Chem.*, 36, 435 (1964).
15. Dixon B. E., *Analyst*, 59, 739 (1934).
16. Frost I. C., U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 424-C, B-480, 1961.
17. Schollenberger C. J., *Soil Science*, 24, 65 (1927).
18. Tourtelot H. A., Frost I. C., U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 525-D, D-73, 1966.
19. Smeral J., Pr. Vysk. Ustavu CS. Naft. Dolu, Publ., 24, 27 (1965).
20. Forsman J. P., Hunt J. M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 15, 170 (1958).
21. Douglas A. G., Eglinton G., Maxwell J. R., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 579 (1969).

18 ГЛАВА

ХЛОР, БРОМ, ИОД

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Содержание хлора в магматических породах в редких случаях достигает 1% по весу; обычно приводят значения между 0,01 и 0,1%. Селиванов [1] приводит значения содержания хлора и брома в нескольких силикатах, средние значения приведены в табл. 17. Они показывают, что отношение содержаний хлора и брома меняется от 100:1 до 300:1. Эти цифры дают лишь качественное представление о возможном содержании брома в изверженных силикатных породах. Они несколько выше, чем данные для брома ($0,25-0,84 \cdot 10^{-4}\%$), приведенные Филби [2] для серии геохимических стандартов, и ближе к данным Бена [3]. Для иода Голдшмидт [4] приводит сведения Г. Лунде, согласно которым изверженные породы содержат $0,2-0,3 \cdot 10^{-4}\%$ иода. Эти данные в основном совпадают с оценкой Крауча [5] ($0,04-0,2 \cdot 10^{-4}\%$).

Ни бром, ни иод не образуют в силикатных породах самостоятельных

Таблица 17

Содержание хлора и брома в некоторых силикатных породах

Тип пород	Cl, $n \cdot 10^{-4}\%$	Br, $n \cdot 10^{-4}\%$
Гранит	330	1,6
Гранодиорит	540	2,57
Сиенит	400	1,07
Габбро	200	2,00
Базальт	260	2,67

минералов, хотя хорошо известны осадочные месторождения в Чили и в других местах. Имеется небольшое число очень редких рудных минералов, где бром и иод являются основными компонентами, например маршит CuI , бромирит AgBr и эмболит $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$. Хлор встречается в силикатных породах в основном в виде хлорапатита, скаполита, содалита и эвдиалита, а также в металложелезистых (II) рудных месторождениях в виде нескольких редких минералов, таких, как фосгенит, пироморфит и ванадинит. Основными залежами минералов хлора являются эвапоритные месторождения в виде галита NaCl , карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и сильвина KCl . Галит встречается также в некоторых вулканических породах и в выветрившихся силикатах, которые были насыщены солевым раствором.

Присутствие хлористого водорода в газах из вулканических кратеров и трещин и встречающиеся простые хлориды щелочных и других металлов — NaCl , KCl , FeCl_3 и т. д. — указывают на изобилие хлора в поздних стадиях магматической активности. Большой размер иона хлора ($r = 1,80 \text{ \AA}$) создает трудности для размещения его в решетках силикатов; этим и объясняется большая концентрация хлора на поздних стадиях.

ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ХЛОР

Присутствие водорастворимого хлорид-иона в более чем следовых количествах обычно характерно для пород, содержащих галит, калсилит, карналит или другой эвапоритный минерал. Для определения водорастворимого хлорид-иона нагревают соответствующую навеску породы примерно со 100 мл воды до кипения. Кипятят 30 мин, фильтруют через плотный фильтр и промывают остаток теплой водой. Остаток отбрасывают. Добавляют к фильтрату 5 мл концентрированной азотной кислоты и осаждают хлорид-ион раствором нитрата серебра, как описано ниже для кислоторастворимого хлора.

КИСЛОТОРАСТВОРИМЫЙ ХЛОР

Многие из минералов хлора полностью разлагаются при нагревании с разбавленной азотной кислотой. Если петрологический анализ не показал присутствия скаполита и аналогичных минералов, не разлагаемых при нагревании с кислотой, то этот способ можно использовать вместо более длинной процедуры, описанной ниже для случая определения общего хлора. Если кислотность высока или слишком продолжителен нагрев, то хлор теряется.

Методика

Реагенты. Раствор нитрата серебра. 5 г нитрата серебра растворяют в 100 мл воды, содержащей 1 мл концентрированной азотной кислоты.

Ход анализа. Берут точную навеску, 2 г или более, тонкоизмельченной породы в стакан емкостью 150 мл и осторожно добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты и 40 мл воды. Закрывают стакан часовым стеклом и переносят на кипящую водяную баню. После окончания выделения пузырьков кипятят 2 мин, но не дольше, и оставляют до охлаждения. Фильтруют жидкость через плотный фильтр и остаток хорошо промывают горячей водой. Помещают фильтр и промывную жидкость в один и тот же стакан емкостью 400 мл и оставляют для охлаждения до комнатной температуры.

Защищают стакан от света, обернув его плотной коричневой бумагой или покрыв снаружи лаком. Часовое стекло закрывают таким же способом. После этого добавляют небольшой избыток раствора нитрата серебра и помещают стакан на кипящую водяную баню для коагуляции осадка хлорида серебра. Переносят стакан в темный шкаф и оставляют охлаждаться на ночь. Отфильтровывают осадок на маленький, взвешенный, пористый стеклянный тигель средней пористости и промывают холодной 0,16 н. азотной кислотой. Наконец, промывают дважды холодной водой, сушат в электрическом сушильном шкафу при температуре около 150 °С и взвешивают в виде хлорида серебра.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Если количество кислоторастворимого хлора в породе недостаточно для коагуляции хлорида серебра, его можно определить турбидиметрически на спектрофотометре или путем сравнения мутности анализируемого раствора и кислого раствора нитрата серебра, к которому добавляют стандартный раствор хлорида натрия.

2. Тигли с пористым стеклянным дном можно чистить, пропуская через них небольшое количество концентрированного раствора аммиака, затем промывая водой для удаления солей серебра, азотной кислотой для удаления серебряных пятен и, наконец, снова водой для удаления азотной кислоты.

ОБЩИЙ ХЛОР

Для этого определения анализируемый материал сплавляют со щелочным карбонатом и хлорид-ион осаждают в виде хлорида серебра из подкисленного водного экстракта. Это определение можно сочетать с определениями серы, бария, циркония, хрома и ванадия, как описали Беннетт и Пикуп [6].

Добавление нитрата калия к флюсу помогает повысить текучесть плава, а также окислить все железо(II), присутствующее

в пробе. Часть соды можно заменить карбонатом калия, что позволит снизить температуру, необходимую для плавления, а добавка борного стекла поможет разложить трудновскрываемые окисленные минералы.

Методика

Реагенты. *Промывной раствор соды.* 10 г безводного реагента растворяют в 500 мл воды.

Ход анализа. В большой платиновый тигель берут точную навеску, около 2 г, тонкоизмельченной породы и смешивают ее с 0,5 г нитрата калия и 10 г безводной соды. Сплавляют содержимое тигля сначала на горелке Бунзена, а затем на горелке Мекера в общей сложности около 1 ч и затем оставляют до охлаждения. Выщелачивают плав горячей водой, содержащей 2 капли этанола, для восстановления манганата, образовавшегося в процессе сплавления. Оставляют до охлаждения, собирают остаток на плотном фильтре, хорошо промывают его теплым раствором соды. Остаток отбрасывают. Объединяют фильтрат и промывные воды в стакане емкостью 600 мл и разбавляют приблизительно до 400 мл водой.

Добавляют 2—3 капли раствора индикатора метилового красного, 2 н. азотной кислоты до получения красной окраски индикатора и затем 1 мл в избыток. Энергично перемешивают для удаления свободной углекислоты. Осаждают хлорид-ион, находящийся в растворе, и заканчивают определение, как описано выше для кислоторастворимого хлора. Хлорид серебра отфильтровывают, сушат и взвешивают.

ПРИМЕЧАНИЕ

Если проводить осаждение в достаточно большом сосуде и обеспечить лишь слабую кислотность раствора, то кремнезем осаждаться не будет. Если же кремнезем осаждается, то его отфильтровывают вместе с хлоридом серебра. Последний затем растворяют в небольшом количестве горячего разбавленного раствора аммиака, отфильтровывают от кремнезема и вновь осаждают разбавленной азотной кислотой.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА

Трудно собрать и взвесить малые количества хлорида серебра, полученного из пород, содержащих 0,05% или менее хлора. Часто для таких пород можно применять титриметрические методы, но они надежны при содержании ниже 0,01%. Для пород, содержащих малые количества хлора, описано несколько спектрофотометрических методов.

Куроуда и Сендел [7] описали метод, в котором используется образование коллоидной суспензии сульфида серебра в водном

аммиачном растворе. Хлор, присутствующий в силикатной породе, выделяют сплавлением с щелочным карбонатом, плав выщелачивают водой и хлорид-ион, находящийся в фильтрате, осаждают в виде хлорида серебра методом, описанным в предыдущем разделе. Хлорид серебра отфильтровывают через маленький тигель с пористым дном, промывают и растворяют в небольшом объеме водного аммиака. Добавляют сульфид натрия и разбавляют раствор до 10 мл для фотометрического измерения. Этот метод применим к породам с низкими концентрациями хлора, которые можно точно определить в силикатных породах, причем нижний предел концентрации обусловлен невозможностью полного выделения очень малых количеств осажденного хлорида серебра.

Фотометрический метод, который не имеет подобных ограничений, описали Бергман и Саник [8]. Он состоит в добавлении роданида ртути(II) к подкисленному фильтрату, полученному после щелочного сплавления. Присутствующие хлорид-ионы замещают роданид-ионы, которые высвобождаются с образованием роданида железа(III), имеющего интенсивно красную окраску (примечание 1). Усовершенствованный вариант этого метода описали Хуан и Джонс [9]. В нем используется анализируемый раствор, приготовленный для определения фтора (см. гл. 22).

Методика

Реагенты. *Раствор железа.* 12,0 г $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл 9 М азотной кислоты.

Насыщенный раствор роданида ртути(II). Взбалтывают 0,35 г роданида ртути $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ со 100 мл 95%-ного этанола и оставляют на ночь для выпадения осадка.

Стандартный запасной раствор хлорида натрия. Растворяют 0,8242 г высушенного хлорида натрия в 500 мл воды. Этот раствор содержит 1 мг/мл хлорид-иона.

Стандартный рабочий раствор хлорида натрия. Разбавляют 5 мл запасного раствора до 500 мл водой. Этот раствор содержит 10 мкг/мл хлорид-иона.

Ход анализа. Разлагают породу и получают азотнокислый раствор, содержащий хлорид-ион, так же, как описано для фтора в гл. 22. Переносят аликвотную часть 10 или 20 мл в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 2 мл раствора сульфата железа-аммония и 2 мл раствора роданида ртути(II). Раствор перемешивают, доводят до метки и снова перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора против воды в кюветах 1 см на спектрофотометре при длине волны 460 нм. Измеряют также оптическую плотность холостого раствора, приготов-

ленного таким же путем, но без участия анализируемого раствора.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части от 2 до 10 мл стандартного раствора, содержащие от 20 до 100 мкг хлорид-иона, в отдельные мерные колбы емкостью 25 мл, разбавляют содержимое каждой колбы до 20 мл водой. Добавляют 2 мл раствора сульфата железа-аммония и 2 мл раствора роданида ртути(II), доводят до метки и хорошо перемешивают. Измеряют оптическую плотность каждого раствора, как описано выше (примечание 2).

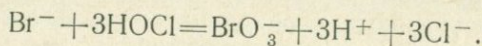
ПРИМЕЧАНИЯ

1. Бром и иод дают аналогичные реакции с роданидом ртути(II), но маловероятно, чтобы они присутствовали в силикатных породах в количествах, достаточных для оказания помех.

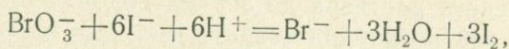
2. Калибровочный график нужно проверять для каждого нового раствора сульфата железа-аммония и роданида ртути(II).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМА

Метод для определения брома в силикатных породах описал Бен [3]. Навеску породы 1—2 г сплавляют с гидроокисью натрия и плав выщелачивают водой. Нерастворимый материал отфильтровывают, фильтрат выпаривают досуха после переведения всего избытка гидроокиси в карбонат и бикарбонат натрия избытком углекислого газа. Сухие соли выщелачивают этанолом, при этом бромид натрия (и иодид) переходит в органический раствор. Спиртовой раствор отделяют фильтрованием от основной массы карбоната натрия и растворитель удаляют выпариванием. Сухой остаток содержит бромид натрия, который переводят в бромат окислением гипохлоритом:



Затем добавляют иодид калия:



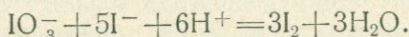
освобождая шесть эквивалентов иода на каждый эквивалент брома (метод Ван дер Мёлена [10]). Освобождающийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии молибдата аммония в качестве катализатора.

Для разложения чаще применяют гидроокись натрия, чем гидроокись калия, так как бромид натрия более растворим в этаноле (11,8 г/л при 30 °С), чем бромид калия (3,2 г/л при 30 °С).

Бен указывает, что из стандартных бромидных растворов можно выделить только 90% брома. Так как метод Ван дер Мёлена количественный, такое явление можно объяснить потерями брома, происходящими на стадии экстракции, хотя это и не подтверждается Беном. Иод реагирует аналогично бром, и полученные данные будут включать и содержание иода в породе. Чувствительность этого метода составляет около 1 мкг брома и, следовательно, недостаточна для силикатов, содержащих менее $1 \cdot 10^{-4}\%$ брома. Для таких пород можно применить более чувствительный нейтронно-активационный метод с чувствительностью $1 \cdot 10^{-7}\%$ брома, описанный Филби [11].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДА

Крауч [5] описал метод определения иода в силикатных породах, основанный на образовании синей окраски свободного иода с крахмалом. Породу разлагают сплавлением с гидроокисью натрия и выделяют иод соосаждением с хлоридом серебра. Для окисления иодид-ионов до иодат-ионов применяют бром. Иодат-ионы затем реагируют с иодидом кадмия с образованием свободного иода согласно уравнению



Предел обнаружения порядка 0,15 мкг иода показывает, что для большинства силикатных пород требуются большие навески.

Другой метод определения иода описали Шнейдер и Миллер [12]. В нем используется каталитическое действие иода на реакцию церия (IV) с мышьяком (III). Кремнезем и марганец должны быть удалены. Чувствительность метода оценивается как $2 \cdot 10^{-5}\%$ иода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селиванов Л. С., Compt. Rend., АН СССР, 28, 809 (1940).
2. Filby R. H., Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 49 (1965).
3. Behne W., Geochim. Cosmochim. Acta, 3, 186 (1953).
4. Goldschmidt V. M., Geochemistry, Oxford, 1954, 605.
5. Crouch W. H., Jr., Analyt. Chem., 34, 1689 (1962).
6. Bennett W. H., Pickup R., Colon. Geol. Min. Res., 3, 171 (1952).
7. Kuroda P. K., Sandell E. B., Analyt. Chem., 22, 1144 (1950).
8. Bergmann J. G., Sanik J., Jr., Analyt. Chem., 29, 241 (1957).
9. Huang W. H., Johns W. D., Anal. Chim. Acta, 37, 508 (1967).
10. Van der Meulen J. H., Chem. Weekblad, 28, 82 (1931).
11. Filby R. H., Anal. Chim. Acta, 31, 434 (1964).
12. Шнейдер Л. А., Миллер А. Д., ЖАХ, 20, 92 (1965).

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Распространенность хрома в силикатных породах изучал Голдшмидт [1]. Он отметил, что хром появляется в большем количестве в магматических породах ранней стадии кристаллизации, т. е. в оливиновых породах, и в меньших количествах в пироксенитах, где содержится от $\sim 0,1$ до $0,5\%$ Cr. В табл. 18 показано последовательно уменьшающееся содержание хрома в поздних стадиях кристаллизации. Фролих [2] показал, что содержание хрома в изверженных породах изменяется обратно пропорционально содержанию кремнезема, хотя отклонения от средней величины в отдельных случаях значительны. Это показано на рис. 34 для 118 образцов изверженных пород Англии, для которых определено содержание хрома [3, 4]. Из 505 полных анализов, приводимых в этих двух работах, содержание хрома в виде «следы», «не обнаружено» или « $0,00\%$ » указано в 79 анализах, относящихся в основном к кислым и другим породам с высоким содержанием кремнезема. В остальных 308 анализах, многие из которых выполнены ранее, содержание хрома не указано.

Основную часть хрома, присутствующего в богатых хромом силикатных породах, находят в виде аксессуарных минералов, особенно таких, как хромит и хромистый магнетит. Другими иногда встречающимися минералами хрома являются уваровит (хромовый гранат), фуксит (хромовая

основная часть хрома, присутствующего в богатых хромом силикатных породах, находят в виде аксессуарных минералов, особенно таких, как хромит и хромистый магнетит. Другими иногда встречающимися минералами хрома являются уваровит (хромовый гранат), фуксит (хромовая

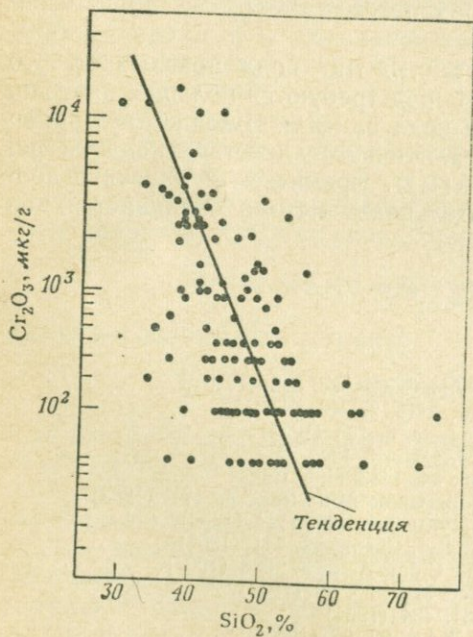


Рис. 34. Содержание хрома в изверженных силикатных породах.

Таблица 18

Содержание хрома в некоторых типах пород

Типы пород	Сг, п. 10^{-4} %
Перидотит	3400
Габбро	340
Диорит	68
Гранит	2
Нефелиновый сие-нит	0,7

слюда) и тавмавит (хромовый эпидот). Сг³⁺ легко замещает Fe³⁺ в минералах, поэтому основное количество хрома, присутствующее в первичных силикатных магмах, находится в ранних железомагнезиальных минералах. Однако, как заметил Рингвуд [5], хром может входить в кристаллическую решетку комплексов и концентрироваться иногда в породах поздних стадий магматической кристаллизации.

Среди осадочных пород высокие содержания хрома были отмечены в некоторых бокситах и осадочных железных рудах. Карбонатные породы содержат очень мало хрома.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА

Ни один из методов не пригоден для всех силикатных пород, так как содержание хрома в них может меняться от менее чем $1 \cdot 10^{-4}$ % до 10% и более, как в некоторых хромсодержащих породах. Для анализов в таком интервале обычно применяют три фотометрических метода, основанных на интенсивности окраски, образующейся с ЭДТА, окраске щелочного хромата и окраске с дифенилкарбазидом. Рабочие интервалы для этих трех методов приведены в табл. 19.

Все три метода зависят от того, как выполнено первоначальное отделение хрома от других элементов, присутствующих в силикатных породах. Эту операцию обычно выполняют сплавлением анализируемого материала с подходящим щелочным флюсом, часто содержащим окислитель, и выщелачиванием плава водой. Для разложения образца рекомендуют соду, соду с нитратом калия, хлорат калия или окись магния, гидроокись калия и перекись натрия. Даже при работе с перекисью натрия

Таблица 19

Выбор фотометрического метода в зависимости от содержания Сг в образце

Метод	Сг, %
ЭДТА	0,5—10
Щелочной хромат	0,001—5
Дифенилкарбазид	0,00005—0,02

может остаться небольшая часть неразложившегося материала, и так как этот остаток может содержать значительную часть хромсодержащих материалов, целесообразно обработку повторить. Если даже проба разложилась полностью, некоторая небольшая часть хрома может остаться с водонерастворимым остатком, несмотря на энергичное промывание остатка разбавленным раствором соды. Эта потеря хрома, обычно порядка 1%, была продемонстрирована [6] на пробе фуксита из Накилоро, Уганда, с общим содержанием хрома 1,57% и на образце антрофиллита из Шотландии с общим содержанием хрома 0,37%. Обе пробы легко разлагались сплавлением с содой и нитратом калия, несмотря на это, после водного выщелачивания остатки содержали количества хрома, эквивалентные соответственно 0,015 и 0,004% анализируемой пробы.

В большинстве случаев достаточно однократного сплавления и экстракции плава водой. Однако на практике обычно бывает необходимо проверить остаток после экстракции и убедиться, что разложились все трудновскрываемые минералы титана.

Прежний метод отделения хрома и ванадия вместе с такими элементами, как молибден и вольфрам, основанный на осаждении нитратом ртути [1], теперь, по-видимому, используется мало.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭДТА

Как этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), так и циклогексаминтетрауксусная кислота (ЦДТА) реагируют с хромом с образованием устойчивых комплексов, имеющих фиолетовую окраску, которые можно использовать для фотометрического определения. Образуемые комплексы имеют аналогичные молярные коэффициенты погашения и максимум поглощения при одной и той же длине волны 540 нм (рис. 35). ЦДТА сравнительно дорогой реагент, и, по-видимому, нет оснований отдавать ему предпочтение по сравнению с более дешевой, более доступной ЭДТА, по крайней мере для массовых определений.

Реакция хрома(III) с ЭДТА особенно полезна, когда хром является основным компонентом в таких минералах, как хромит, но ее с успехом используют также для некоторых пород и силикатных минералов, содержащих 1% и более хрома. Предел, ниже которого необходимо предварительное отделение кремнезема, по-видимому, составляет около 0,2% Сг; при содержании Сг ниже 0,5% лучше пользоваться фотометрическим методом, основанным на измерении интенсивности желтой окраски растворов щелочного хромата.

Все силикатные породы можно разлагать спеканием или сплавлением с перекисью натрия с последующим выщелачива-

нием плава водой. При фильтровании щелочной хромат отделяется от железа и от кобальта, меди и никеля, которые также образуют окрашенные комплексы с ЭДТА. Алюминий и другие элементы, образующие бесцветные комплексы с ЭДТА, не мешают анализу при условии, что комплексон присутствует в избытке. Не создает помех и кремнезем, за исключением случаев выпадения его из раствора. В этих случаях для анализа можно брать не более $\sim 0,3$ г анализируемого материала.

Для сплавления пользуются железными или циркониевыми металлическими тиглями; никелевых тиглей следует избегать,

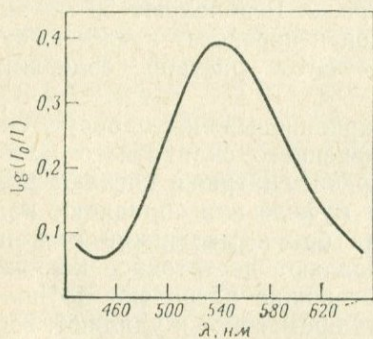


Рис. 35. Спектр поглощения комплекса хрома с ЭДТА (кюветы l 4 см; C_{Cr} 2,5 мг/100 мл).

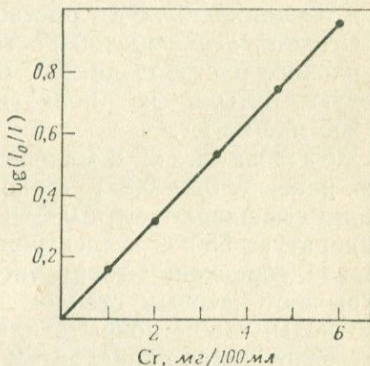


Рис. 36. Калибровочный график для определения хрома с использованием ЭДТА (кюветы l 4 см, λ 540 нм).

так как они всегда содержат заметные количества хрома, часть которого переходит в раствор и приводит к завышенным результатам, особенно если для разложения применялась перекись натрия. Циркониевые тигли также могут содержать небольшое количество хрома, но разрушение тигля очень незначительно, и обычно можно пренебречь хромом, перешедшим в щелочной фильтрат.

Щелочной хромат, образующийся в процессе спекания или сплавления, восстанавливают до хрома(III) при pH 4—5 при помощи сульфита натрия, добавляют ЭДТА, кипятят раствор с избытком реагента не менее 20 мин. Образующийся комплекс очень устойчив, растворы подчиняются закону Ламберта—Бера до концентраций по крайней мере 12 мг C_{Cr} в 100 мл или 120 мкг/мл (рис. 36).

Методика

Реагенты. *Перекись натрия.*

Буферный раствор. 10,5 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 10 мл ледяной уксусной кислоты растворяют в воде и разбавляют до объема 100 мл.

Раствор ЭДТА. Растворяют 1 г динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в 100 мл воды.

Раствор сульфита натрия. 1 г $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл воды. Каждую неделю готовят свежий раствор.

Стандартный запасной раствор хрома. Растворяют в воде 0,3734 г высушенного хромата калия и разбавляют до 100 мл в мерной колбе. Этот раствор содержит 1 мг/мл Сг.

Стандартный рабочий раствор хрома. Разбавляют 50 мл запасного раствора до 250 мл водой и переносят в чистую сухую бутылку из полиэтилена. Этот раствор содержит 200 мкг/мл Сг.

Ход анализа. В маленький циркониевый тигель берут точную навеску 0,2—0,3 г тонкоизмельченного силикатного материала, смешивают его с 0,6—1 г перекиси натрия и спекают при температуре 550° С в электрическом муфеле или сплавляют над газовой горелкой. Ставят тигель на бок в маленький стакан, закрывают часовым стеклом и добавляют достаточное количество воды, чтобы покрыть плава. Осторожно нагревают до полного разрушения плава, затем тигель промывают и удаляют. Кипятят раствор около 10 мин для разложения избытка перекиси и фильтруют на маленький плотный фильтр. Остаток промывают несколько раз небольшими порциями разбавленного раствора соды и фильтрат оставляют.

Остаток смывают обратно в стакан тонкой струей воды из промывалки, добавляют воды до 50 мл и добавляют концентрированную соляную кислоту, нагревают, если необходимо, чтобы перевести весь растворимый материал в раствор. Если первое разложение материала было полным и в растворе нет темноокрашенных песчинок, то этот раствор можно отбросить. Если раствор содержит черные частицы, его фильтруют на маленький фильтр, промывают водой, прокаливают в циркониевом тигле, предварительно использованном для сплавления, и сплавляют с небольшим количеством перекиси натрия. Далее выщелачивают водой, кипятят и фильтруют, как ранее. Объединяют оба щелочных фильтрата и, если необходимо, сокращают объем до 75—80 мл выпариванием.

Пользуясь рН-метром или индикаторной бумагой, устанавливают рН раствора с помощью соляной кислоты в интервале 4—5, добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора, 5 мл раствора ЭДТА и 5 мл раствора сульфита натрия. Добавляют не-

сколько плавленных гранул окиси алюминия, покрывают стакан часовым стеклом и осторожно кипятят около 30 мин. В присутствии хрома раствор постепенно приобретает фиолетовую окраску, обычно в течение первых пяти минут кипячения. После 30 мин раствор охлаждают, разбавляют до метки водой в мерной колбе емкостью 100 мл. Аналогичным образом приготавливают холостой раствор, но без включения анализируемого материала. Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора относительно холостого раствора в кюветах l 4 см на спектрофотометре при 540 нм. Рассчитывают содержание хрома в пробе по калибровочному графику или при помощи коэффициента, так как график прямолинеен.

Построение калибровочного графика. Для построения калибровочного графика берут пипеткой аликвотные части по 5—30 мл стандартного раствора, содержащие 1—6 мг хрома, в отдельные стаканы емкостью 150 мл. Разбавляют содержимое каждого стакана до ~ 50 мл и добавляют растворы ацетатного буфера, ЭДТА, сульфата натрия и выполняют описанную выше процедуру. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации хрома (рис. 36).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В ВИДЕ ЩЕЛОЧНОГО ХРОМАТА

Этот метод имеет то преимущество, что после выполнения отделения в виде щелочного хромата не требуется никаких других химических операций, кроме разбавления до нужного объема. Максимум поглощения света растворами хромата наблюдается при 370 нм (рис. 37), и для концентрации по крайней мере до 12 мкг/мл получается прямая калибровочная линия (рис. 38). При работе с фотометром или абсорбциометром с фиолетовыми фильтрами измерения проводят на границе полосы поглощения. При этом могут получаться криволинейные калибровочные графики. Чувствительность также резко падает.

Аналогичные желтые окраски дают уран и церий, однако лишь в редких случаях эти элементы присутствуют в количествах, способных вызвать помехи. Коллоидный раствор железа может также придавать желтую окраску анализируемому раствору, но эту помеху легко устранить, если выпаривать анализируемый раствор на кипящей водяной бане, оставить его на ночь и фильтровать на холоду. Предполагали, что источником помех может быть и металлическая платина, попадающая в раствор из стенок тигля. Эти помехи можно ограничить путем снижения количества окислителя, добавляемого к щелочному плаву, и использованием по возможности низкой температуры в процессе разложения. Платину, перешедшую в раствор, удаляют выщелачиванием плава водой, содержащей небольшое количество

спирта. Добавка небольшого количества буры к плаву помогает разложению трудновскрывааемых хромсодержащих минералов, таких, как магнетит и хромит.

Некоторые сорта фильтровальной бумаги содержат небольшие количества органического материала, который придает фильтратам желтую окраску при работе со щелочными растворами. Этого легко избежать, промывая перед потреблением каждый фильтр разбавленным раствором щелочного карбоната.

Полное удаление окислителя может привести к заниженным результатам на хром в некоторых силикатных породах, особенно в тех, которые богаты железом(II) [7]. К флюсу обычно добавляют нитрат калия, но щелочной нитрит, образующийся в про-

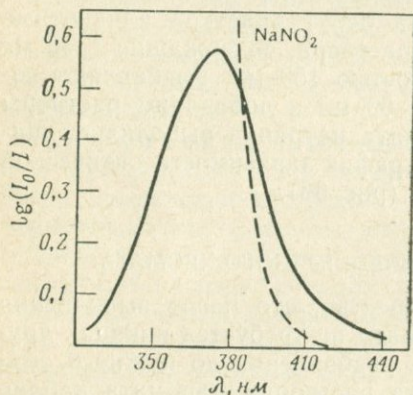


Рис. 37. Спектры поглощения растворов щелочного хромата и нитрита.

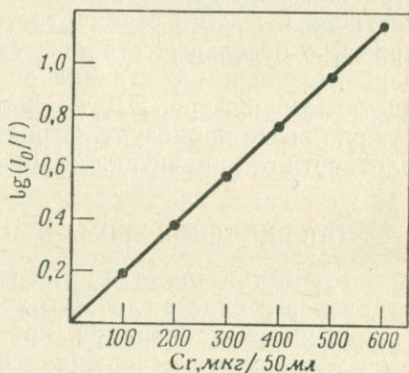


Рис. 38. Калибровочный график для определения хрома в виде щелочного хромата (кюветы l 1 см, λ 370 нм).

цессе сплавления, сильно поглощает при данной длине волны (рис. 37), и если не избавиться от всех следов нитрита, можно получить завышенные значения оптической плотности. Этой помехи от нитрита можно избежать, измеряя растворы на абсорбциометре с фиолетовым желатиновым фильтром (который имеет максимум пропускания при ~ 430 нм), как описали Беннетт и Пикуп [7]. Такие методы гораздо менее чувствительны, чем методы, связанные с измерениями на спектрофотометре при 370 нм. Чтобы избежать влияния нитрита, Радер и Гримальди [8] для полного окисления анализируемой породы применили хлорат калия. Вариант этого метода приведен ниже.

Во многих методах определения хрома используется разложение путем сплавления над газовой горелкой. Однако было замечено, что платиновые тигли заметно проницаемы для газов горелки и полное окисление до хромата не всегда достигается.

По этой причине рекомендуется пользоваться небольшим электрическим муфелем. Необходимо тщательно следить, особенно в начальной стадии разложения, когда выделяется двуокись углерода, за тем, чтобы сплавление не протекало слишком быстро, не терялся материал и не портился муфель. Хорошим признаком полного окисления в процессе сплавления служит зеленая окраска плава после охлаждения (окисление марганца до манганата). Это особенно заметно в случае основных и других пород, содержащих много марганца, а также в случае гранитных и других пород. В тех случаях, когда зеленой окраски не образуется, необходимо ввести дополнительное количество хлората калия и продолжить сплавление.

Методика

Реагенты. *Хлорат калия.*

Стекло борное *, порошкообразное.

Промывной раствор соды. 10 г безводного реагента растворяют в 500 мл воды.

Стандартный рабочий раствор хрома. Разбавляют 20 мл запасного раствора (см. предыдущую методику) до 1 л в мерной колбе и немедленно переносят в чистую сухую бутылку из полиэтилена.

Этот раствор содержит 20 мкг/мл Сг.

Ход анализа. Берут точную навеску 1 г тонкоизмельченной породы в платиновый тигель и смешивают ее с 5 г безводной соды и 0,5 г хлората калия. Если анализируемая порода содержит много хромита или магнетита, добавляют также 0,5 г борного стекла. Покрывают тигель платиновой крышкой и переносят его в холодный электрический муфель. Постепенно поднимают температуру до 900—950°С и выдерживают эту температуру в течение часа. Обращают внимание на возможность механических потерь смеси в начальной стадии сплавления. Оставляют плав, пока он не затвердеет, на стенках тигля в виде тонкого слоя, окрашенного в зеленый цвет. Если такой окраски нет, то продолжают сплавление с дополнительным количеством хлората калия.

Выщелачивают плав водой, добавляют несколько капель этилового спирта и выдерживают на кипящей водяной бане или на горячей плите, чтобы весь растворимый материал перешел в раствор и весь манганат разложился. Разрушают кусочки твердого материала стеклянной палочкой с плоским концом. Отфильтровывают остаток на отвержденный неплотный фильтр, предварительно промытый несколько раз горячим промывным раствором соды, и промывают остаток несколько раз этим промывным

* Плавляная бора.— *Прим. перев.*

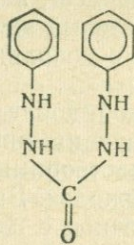
раствором. Собирают фильтрат и промывные воды в стакан и снова выдерживают на кипящей водяной бане или на горячей плите по крайней мере в течение 1 часа. Упаривают до объема 40—45 мл и оставляют до охлаждения. Когда раствор полностью охладится, его отфильтровывают от маленького остатка в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки водой. Приготовливают холостой раствор таким же путем, но без пробы.

Если остаток не используют для определения бария или циркония, его проверяют на полноту разложения навески. Растворяют его в соляной кислоте, при этом должен получаться прозрачный или с незначительным хлопьевидным осадком раствор кремнезема без черных песчинок неразложившегося материала пробы.

Измеряют оптическую плотность раствора относительно холостого раствора в кюветах / 1 см на спектрофотометре при 370 нм и определяют содержание хрома в пробе по калибровочному графику или используя коэффициент калибровочного графика. Если измерение оптической плотности производится на абсорбциометре с фильтрами и прямолинейный график не получается, то калибровочным коэффициентом пользоваться нельзя.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части 5—30 мл стандартного раствора, содержащие 100—600 мкг Cr, в отдельные мерные колбы емкостью 50 мл. Добавляют 5 г безводной соды в каждую колбу, достаточное количество воды для растворения твердого материала и затем разбавляют до метки водой. Измеряют оптическую плотность каждого раствора в кюветах / 1 см при 370 нм, используя в качестве раствора сравнения аналогичный раствор без добавки хрома. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации хрома.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА СИММ-ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ



X

Хром(VI) реагирует с симм-дифенилкарбазидом (X) в разбавленном кислом растворе с образованием красновато-фиолето-

вой окраски, которую можно использовать для фотометрического определения хрома*. Реакция довольно сложна, она включает и окисление реагента и образование комплекса, содержащего хром [9]. Максимум поглощения окрашенного раствора наблюдается при 540 нм (рис. 39), а молярный коэффициент поглощения равен 31 400 [10]. Таким образом, эта реакция высокочувствительна и ее можно использовать для определения нескольких мкг/г хрома — количества, характерного для некоторых силикатных пород. При используемых концентрациях соблюдается закон Ламберта—Бера (рис. 40).

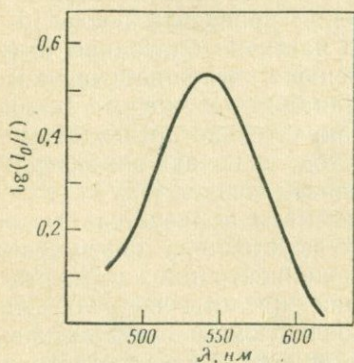


Рис. 39. Спектр поглощения комплекса хрома с дифенилкарбазидом (кюветы l 4 см; Cr 6,4 мкг/25 мл).

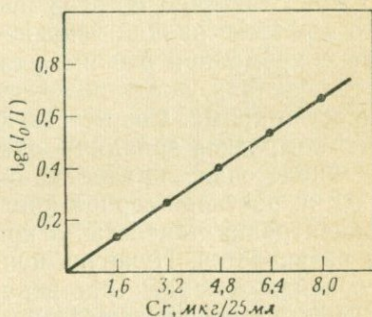


Рис. 40. Калибровочный график для определения хрома дифенилкарбазидом (кюветы l 4 см, λ 540 нм).

К другим элементам, дающим окраску с реагентом, относят молибден, который образует аналогичную фиолетовую окраску, ртуть, которая дает синюю окраску, железо и ванадий — оба дают коричневую окраску. Ртуть вряд ли встречается в силикатных материалах в количествах, достаточных, чтобы оказывать помехи. Реакция дифенилкарбазида с молибденом менее чувствительна, чем реакция с хромом. Так как силикатные породы содержат молибдена меньше, чем хрома, влияние молибдена поэтому также маловероятно. Железо обычно отделяется от хрома в процессе щелочного сплавления. При выщелачивании плава водой в фильтрат переходят только следы железа. Их можно

* В последнее время О. А. Татаев и сотр. провели исследование большого числа органических реагентов для фотометрического определения хрома (III и VI). Некоторые из них представляют интерес, так как позволяют проводить определение без отделения обычно мешающих элементов [Татаев О. А., Абдуллаев Р. Р. и др., ЖАХ, 25, 930 (1970); Зав. лаб., 36, 1173 (1970); 37, 389, 756 (1971)].— Прим. ред.

удалить, пропуская раствор через колонку с катионитом, как описал Фролих [11], но этого обычно не приходится делать, так как большая часть этих следов железа выпадает из раствора при стоянии. Незначительная, не отделившаяся при этом часть железа реагирует с реагентом, но при 540 нм дает лишь слабое поглощение, которым можно пренебречь.

Значительное влияние оказывает ванадий, который не отделяется от хрома в любом из способов, применяемых для разложения анализируемого материала. Комплекс коричневого цвета, образуемый реагентом, неустойчив — окраска его быстро теряет интенсивность, — и почти правильные результаты для хрома можно получить, если измерения проводить после 10—15 мин. Частично по этой причине, а частично благодаря тому, что комплекс ванадия значительно меньше поглощает, чем комплекс хрома при 540 нм, удаление ванадия необходимо только в тех случаях, когда количество его значительно превышает количество хрома. Соответствующий метод, включающий экстракцию комплекса ванадия с оксидом, описал Сендел [12].

Фиолетовая окраска хрома с реагентом образуется быстро в 0,2 н. растворе серной кислоты; она неустойчива при высоких концентрациях кислоты, а при малых концентрациях полностью не развивается. Нужную концентрацию кислоты получают часто нейтрализацией раствора и последующим добавлением к нему измеренного объема серной кислоты. Гроган с сотрудниками [13] предпочитают пользоваться рН-метром, чтобы устанавливать рН раствора в пределах 1,3—1,7.

Другие трудности связаны с тенденцией ионов хрома(VI) адсорбироваться на стенках обычно применяемых стеклянных сосудов, которую наблюдали Чукс и Райли [14], и с потерями хрома, возникающими при выпадении кремнезема из кислых растворов. Этим трудностям можно избежать, работая по возможности в платиновой посуде и посуде из полимеров и удаляя основное количество кремнезема на стадии экстракции [15]. Осуществляют это, добавляя окись магния к соде, применяемой для разложения силикатной породы, которая предохраняет от разрушения тигель и дает нерастворимый силикат магния, остающийся в нерастворимом остатке. Приводимый ниже метод основан на работе [15] и на других работах.

Методика

Реагенты. *Смесь соды и окиси магния.* Тщательно смешивают 12 г безводной соды и 3 г окиси магния. Этого флюса достаточно для 25 определений.

Промывной раствор соды. 5 г безводной соды растворяют в 250 мл воды.

Раствор дифенилкарбазида (симметричного). 0,25 г доброкачественного реагента растворяют в 100 мл ацетона. Этот раствор самопроизвольно медленно разлагается. При появлении заметной коричневой окраски раствор должен быть заменен новым.

Стандартный рабочий раствор хрома. Разбавляют 20 мл свежеприготовленного стандартного раствора, содержащего 20 мкг/мл хрома (см. первую методику этой главы), до 1 л водой и немедленно переносят в чистую, сухую полиэтиленовую бутылку. Этот раствор содержит 0,4 мкг/мл хрома.

Ход анализа. В маленький платиновый тигель берут точную навеску, около 0,1 г, тонкоизмельченной силикатной породы и тщательно смешивают приблизительно с 0,6 г смеси соды и окиси магния. Закрывают тигель платиновой крышкой, переносят его в электрический муфель, нагретый до $\sim 900^\circ\text{C}$, и выдерживают при этой температуре 45 мин. Вынимают тигель из муфеля и оставляют до охлаждения. Добавляют несколько миллиметров воды, 2 мл этанола и нагревают на горячей плите до разрушения плава. Растирают комочки твердого материала палочкой из полиэтилена и, если необходимо, выпаривают воду. Выдерживают на горячей плите 1 час, затем удаляют тигель и оставляют до охлаждения.

Отфильтровывают остаток на плотный фильтр диаметром 9 см, установленный на полиэтиленовой воронке, и несколько раз промывают фильтрат небольшими количествами промывного раствора соды. Фильтрат и промывную жидкость собирают в маленький полиэтиленовый стакан и разбавляют приблизительно до 20 мл водой. Используя рН-метр, устанавливают рН раствора в пределах 1,3—1,7 добавлением 10 н. серной кислоты, взбалтывая его для как можно полного удаления двуокиси углерода. Добавляют 1 мл раствора дифенилкарбазида, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, встряхивают для удаления оставшейся двуокиси углерода и разбавляют до метки водой.

Аналогичным образом приготавливают холостой раствор без пробы материала. Оставляют окрашенные растворы на 15 мин и затем измеряют оптическую плотность относительно воды при 540 нм на спектрофотометре в кюветах 14 см. Измеряют также оптическую плотность холостого раствора.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части по 0—20 мл стандартного раствора, содержащие соответственно по 0—8 мкг Cr, в отдельные мерные колбы емкостью 25 мл. Разбавляют каждый раствор приблизительно до 20 мл водой и добавляют по 1 мл 6 н. серной кислоты и 1 мл раствора дифенилкарбазида. Разбавляют до метки, оставляют на 15 мин и измеряют оптическую плотность каждого

раствора в кювете l 4 см при 540 нм, как описано выше. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации хрома (рис. 40).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goldschmidt V. M.*, J. Chem. Soc., 1937, 665.
2. *Fröhlich F.*, Geochim. Cosmochim. Acta, 20, 215 (1960).
3. *Guppy E. M.*, Chemical Analysis of Igneous Rocks, Metamorphic Rocks and Minerals, Geol. Surv. Gt. Brit., 1931 (для анализов до 1930 г.).
4. *Ibid.* (анализы 1931—1954 гг.), Geol. Surv. Gt. Brit., 1956.
5. *Ringwood A. E.*, Geochim. Cosmochim. Acta, 7, 242 (1955).
6. *Jeffery P. G., Richardson J.*, неопубликованная работа.
7. *Bennett W. H., Pickup R.*, Colon. Geol. Min. Res., 3, 171 (1952).
8. *Rader L. F., Grimaldi F. S.*, U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 391-A, A-10, 1961.
9. *Bose M.*, Anal. Chim. Acta, 10, 201, 209 (1954).
10. *Rowland G. P., Jr.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 442 (1939).
11. *Fröhlich F.*, Zeit. Anal. Chem., 170, 383 (1959).
12. *Sandell E. B.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 336 (1936).
13. *Grogan C. H., Cahmann H. J., Lethco E.*, Analyt. Chem., 27, 983 (1955).
14. *Chuecas L., Riley J. P.*, Anal. Chim. Acta, 35, 240 (1966).
15. *Fuge R.*, Chem. Geol., 2, 289 (1967).

20 ГЛАВА

КОБАЛЬТ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Данные по распространенности кобальта в изверженных породах обобщили Унксов и Лодочникова [1], которые сопоставили соотношение кобальта и никеля с содержанием кремнезема в породах (рис. 41). Это соотношение средних значений нарушается из-за значительного разброса данных по кобальту, особенно в гранитных породах. При изучении геохимии кобальта Карр и Турекиан [2] показали, что содержание кобальта зависит от содержания магния в гранитных породах, то же самое наблюдали ранее Сендел и Голдич [3] для изверженных пород Америки. Для гранитных пород обычны значения содержания Co, меньшие $1 \cdot 10^{-4}\%$. Они увеличиваются до $10 \cdot 10^{-4}\%$ для пород, в которых содержание магния превышает 1%. Для базальтных пород содержание кобальта в среднем составляет $50 \cdot 10^{-4}\%$, причем разброс отдельных значений очень широк.

Минералы кобальта редко встречаются в силикатных породах; такие минералы, как линнеит, $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$ или его разновидность зигенит, ассоциируют с сульфидными минералами. В некоторых районах сульфидные минералы пирит, сфалерит, пирротин,

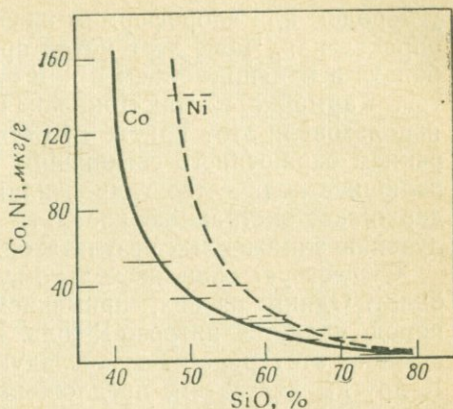


Рис. 41. Содержание кобальта и никеля в силикатных породах.

пентландит, арсенопирит и другие руды мышьяка являются носителями кобальта [4].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА

Для определения кобальта в базальтах и аналогичных породах успешно используют колориметрические методы [5, 6]. Однако в применении их к гранитным породам необходимо соблюдение ряда предосторожностей, особенно в тех случаях, когда содержание кобальта менее $1 \cdot 10^{-4}\%$. Для таких пород Смейл с сотр. [7], а также Турекян и Карр [8] предложили нейтронно-активационные методы, основанные на облучении пород тепловыми нейтронами с последующим химическим разделением перед измерением радиоактивности.

Для определения кобальта в основных породах [9] широкое применение нашли спектрографические методы, однако обнаружение кобальта в гранитных и аналогичных породах, содержащих малые количества Co, этими методами не всегда возможно.

Фотометрические методы определения кобальта

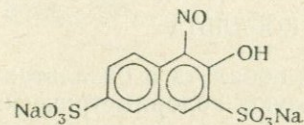
При реакции кобальта с роданидом аммония образуется соединение, окрашенное в синий цвет, которое из водного раствора экстрагируется в изоамиловый спирт и служит для фотометрического определения [10]. Эта реакция с роданидом не достаточно чувствительна для определения кобальта в силикатных или карбонатных породах и минералах, но ее широко используют при анализе сульфидных минералов.

Кобальт образует с дитизоном комплекс, окрашенный в красно-фиолетовый цвет, его экстрагируют четыреххлористым

углеродом или хлороформом и используют для фотометрического определения. Чаще этот метод применяют для концентрации кобальта в меньший объем и для отделения его от других элементов. Кармайкл и Мак Дональд [5] и Радер и Гримальди [11] использовали этот прием, сочетая его с фотометрическим измерением окрашенного соединения. В работе [12] сообщалось, что излишнее количество гидроксиламинхлорида в водной фазе задерживает экстракцию кобальта с дитизоном и приводит к получению заниженных результатов.

Существует лишь несколько чувствительных реагентов на кобальт. Одним из них, применяемым для анализа силикатных пород, является нитрозо-R-соль. Ниже приведен метод, использующий этот реагент с последующей экстракцией дитизоном. К другим реагентам, предложенным для фотометрического определения кобальта в силикатах, относятся ЦДТА, 2-нитрозо-1-нафтол [13] и роданид с три-*n*-бутиламиноном [14].*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА НИТРОЗО-R-СОЛЬЮ [11]



XI

Нитрозо-R-соль, представляющая собой динатриевую соль 1-нитрозо-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислоты (XI), реагирует с кобальтом в кислом растворе с образованием устойчивого окрашенного в красный цвет комплекса, растворимого в водном растворе. Сам реагент имеет интенсивную окраску и создает значительный фон поглощения. Для снижения этого фона предложены методы, использующие обесцвечивание избытка реагента азотной кислотой или бромом, однако приемлемые результаты для силикатных пород можно получить при выборе такой длины волны, при которой влияние фона значительно снижается. Обсуждение возможностей использования соответствующих длин волн можно найти в работе Сендела [15].

* Для фотометрического определения кобальта в последние годы предложены новые аналитические реагенты. Высокой чувствительностью обладают, например, ПААК, $\epsilon=74\ 000$ [Гусев С. И., Шурова Л. М., ЖАХ, 19, 799 (1964)] и ПАР, $\epsilon=55\ 000$ [Бусев А. И., Иванов В. М., ЖАХ, 18, 208 (1963)]. Относительно высокая избирательность характерна, например, для хиолиназо-R, $\epsilon=31\ 000$ [Басаргин Н. Н., Кадомцева А. В., Петрашень В. И., Зав. лаб., 35, 16 (1969); они же ЖАХ, 25, 285 (1970)] и сульф-R-азо, $\epsilon=18\ 000$ [Кузнецов В. И., Арапова Г. А., Методы химического анализа горных пород и минералов, изд-во «Наука», М., 1971, стр. 15), которые перспективны для использования в анализе силикатных пород и сульфидных руд.—Прим. ред.

В приводимом ниже методе [11] комплекс кобальта с реагентом образуется в кипящем цитрат-фосфат-боратном буферном растворе, как описано Мак-Нотом [16]. Присутствующие в породе никель или медь экстрагируются дитизином с образованием окрашенных комплексов с реагентом. Однако эти комплексы разлагаются при кипячении с разбавленной азотной кислотой.

Методика

Реагенты. *Раствор лимонной кислоты.* 50 г чистой кислоты ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) растворяют в воде и разбавляют до 100 мл. *Раствор лимонной кислоты, 0,20 М.* 4,2 г чистой $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ растворяют в воде и разбавляют до 100 мл. *Раствор дитизона.* 0,05 г дифенилтиокарбазона квалификации ч.д.а. растворяют в 100 мл четыреххлористого углерода. Хранят в холодильнике. *Раствор нитрозо-R-соли.* 0,05 г реагента растворяют в 100 мл воды.

Буферный раствор. 6,2 г борной кислоты, 35,6 г $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ и 20 г едкого натра растворяют в воде и разбавляют до 1 л.

Стандартный запасной раствор кобальта. 0,807 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в воде, содержащей 2 мл концентрированной соляной кислоты, и разбавляют до метки в колбе емкостью 1 л. Этот раствор содержит 200 мкг/мл кобальта.

Стандартный рабочий раствор кобальта. 5 мл запасного раствора разбавляют водой до 1 л. Этот раствор содержит 1 мкг/мл кобальта.

Ход анализа. В платиновую чашку берут точную навеску, около 1 г, тонкоизмельченной силикатной породы (примечание 1), смачивают ее водой и добавляют 10 мл плавиковой кислоты, 10 мл азотной кислоты и 4 мл хлорной кислоты. Закрывают чашку платиновой или полипропиленовой крышкой и нагревают на водяной бане 30 мин. Смывают и удаляют крышку, переносят чашку на горячую плиту и выпаривают до появления паров хлорной кислоты. Снова смывают стенки чашки небольшим количеством воды и снова выпаривают до появления паров хлорной кислоты. Смывают стенки чашки, выпаривают на этот раз почти досуха. Избегают перегрева влажных солей. Добавляют к остатку 2—4 мл 6 н. соляной кислоты, затем 10 мл воды. Оставляют на кипящей водяной бане на 1—2 мин, до полного растворения солей. Если остается остаток, его отфильтровывают и разлагают, как указано в примечании 2.

Выпаривают раствор, если необходимо, с таким расчетом, чтобы он поместился в мерную колбу емкостью 25 мл. На этой

стадии могут выкристаллизоваться некоторые количества хлорида натрия или перхлората калия. Дают осадкам осесть, аликвотную часть в 10 мл берут пипеткой в маленький стакан и добавляют 5 мл концентрированного раствора лимонной кислоты. Пользуясь рН-метром, устанавливают рН раствора 9, добавляя водный раствор аммиака. Переносят раствор в делительную воронку емкостью 60 мл и добавляют 5 мл раствора дитизона. Закрывают воронку и энергично встряхивают для экстракции комплекса кобальта в раствор четыреххлористого углерода. Сливают нижний органический слой и экстрагируют водную фазу новыми порциями по 5 мл раствора дитизона до тех пор, пока зеленая окраска органической фазы не сохранится даже после встряхивания в течение 1 мин. Обычно эта операция с 5-мл порциями дитизона требует 3—4-кратного повторения. Водный слой отбрасывают, органические экстракты объединяют.

Возвращают органический раствор в делительную воронку и добавляют 5 мл раствора раз-

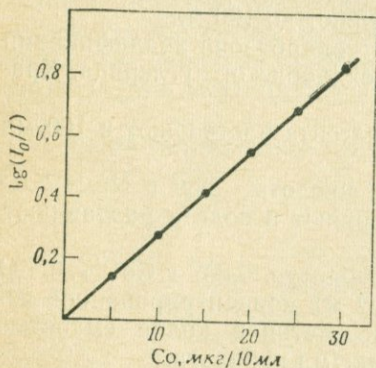


Рис. 42. Калибровочный график для определения кобальта нитрозо-R-солью (куветы 1 см; λ 475 нм).

бавленного аммиака (1:99). Энергично встряхивают в течение 1 мин, оставляют до расслоения и переносят органический раствор в стакан емкостью 50 мл. Водную фракцию отбрасывают. Выпаривают четыреххлористый углерод на водяной бане. Добавляют к остатку 0,5 мл 20 н. серной кислоты и 0,25—0,5 мл хлорной кислоты и выпаривают на горячей плите до обесцвечивания жидкости, затем выпаривают избыток серной и хлорной кислот, включая капли, которые конденсируются на стенках стакана.

Добавляют 1 мл 6 н. соляной кислоты и смачивают этой кислотой внутренние стенки и дно стакана. Споласкивают стенки очень малым количеством воды и выпаривают раствор досуха. Сушку завершают удалением последних следов воды и кислоты в сушильном шкафу при 140° С. Добавляют в стакан 1,0 мл 0,2 М раствора лимонной кислоты, затем 1,2 мл буферного раствора. Добавляют в раствор при помешивании точно 2 мл раствора нитрозо-R-соли. Кипятят 1 мин и затем оставляют до охлаждения.

Добавляют к раствору 1,0 мл азотной кислоты и снова кипятят 1 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 10 мл и доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность этого раствора против холостого раствора на спектрофотометре при 475 нм. Холостой раствор готовят смешением 1,0 мл 0,2 М раствора лимонной кислоты, 1,2 мл буферного раствора и точно 2 мл реагента нитрозо-R-соли, смесь кипятят 1 мин. Этот раствор охлаждают, кипятят еще 1 мин с азотной кислотой, охлаждают и разбавляют до 10 мл в мерной колбе, как описано выше для анализируемого раствора.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части стандартного раствора кобальта 0—30 мл, содержащие 0—30 мкг кобальта в стаканы емкостью 50 мл. Выпаривают на горячей плите досуха для удаления всех следов кислоты и продолжают процедуру, как описано в указанном выше методе, начиная с процесса смешения 1,0 мл 0,2 М лимонной кислоты и 1,2 мл буферного раствора. Строят калибровочный график зависимости оптической плотности этих растворов от содержания в них кобальта (рис. 42).

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Если проба содержит органический материал, то ее перед смачиванием водой несколько минут прокалывают при температуре 700—800° С.
2. Остаток тщательно отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды, сушат, прокалывают и сплавляют с минимальным количеством безводной соды. Плав растворяют в небольшом количестве 6 н. соляной кислоты и добавляют к основной фракции анализируемого раствора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РОДАНИДА И ТРИ-*n*-БУТИЛАМИНА

Этот метод детально разработан Стантоном с сотр. [14] и базируется на опубликованном ранее методе Циглера с сотр. [17]. Он основан на образовании и экстракции три-*n*-бутиламмонийтетрароданидкобальта (III). Несмотря на то что полная экстракция кобальта достигается в интервале рН от 1,0 до 5,2, добавляемый для маскирования железа в водном растворе гексаметафосфат натрия сужает этот интервал значений рН до 4,5—5,2. Медь, присутствующая в анализируемом растворе, восстанавливается гидроксиламинхлоридом, содержащимся в буферном растворе, и не создает помех. Другие металлы, экстрагируемые дитизином, при определении кобальта не мешают, если они находятся в силикатных породах в обычных количествах. В этом интервале концентраций растворы комплекса кобальта подчиняются закону Ламберта—Бера, давая прямолинейный калибровочный график.

Методика

Реагенты. *Буферный раствор.* 100 г цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 5 г гидроксиламинхлорида растворяют в 400 л воды, добавляют разбавленный раствор аммиака до щелочной реакции по тимоловому синему. Экстрагируют последовательно несколькими объемами 0,015%-ного раствора дитизона до тех пор, пока не исчезнет реакция, удаляют дитизон из водной фазы последовательными экстракциями хлороформом. Заканчивают экстрагирование тремя порциями четыреххлористого углерода по 20 мл, устанавливают рН до 10,8—11,0 при помощи водного аммиака и затем разбавляют до 500 мл водой.

Раствор дитизона. 0,015 г дифенилтиокарбазона квалификации ч. д. а. растворяют в 100 мл четыреххлористого углерода. Сохраняют в холодильнике.

Раствор ацетат натрия—роданид калия. 75 г ацетата натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 2,5 г гидроксиламинхлорида растворяют в воде, содержащей 50 мл 6 н. соляной кислоты, и разбавляют до 250 мл водой. Растворяют также 17,5 г роданида калия в воде и разбавляют до 250 мл. По мере надобности смешивают равные объемы этих растворов; рН раствора после смешения должен быть в интервале 4,9—5,1.

Раствор гексаметафосфата натрия. 15 г реагента растворяют в воде и разбавляют до 100 мл.

Раствор три-н-бутиламина. Смешивают бензол, амиловый спирт (примечание 1) и три-н-бутиламин в соотношении 7 : 2 : 1, по мере надобности.

Стандартный рабочий раствор кобальта. Используя 0,2 н. соляную кислоту, разбавляют 25 мл запасного раствора до метки в мерной колбе емкостью 1 л. Этот раствор содержит 5 мкг/мл кобальта.

Ход анализа. В платиновый тигель берут точную навеску, около 1 г, тонкоизмельченной силикатной породы (примечание 2), смачивают водой, добавляют 20 мл плавиковой кислоты и 3 мл хлорной кислоты. Закрывают тигель, оставляя небольшую щель и ставят раствор для выпаривания на ночь на кипящую водяную баню. Переносят на горячую плиту и нагревают, чтобы удалить избыток хлорной кислоты. Остаток нагревают с 3 мл 6 н. соляной кислоты и 10—15 мл воды, переносят раствор с остатком в стакан емкостью 50 мл, оставляют на водяной бане до полного растворения солей, затем охлаждают (примечание 3).

Добавляют 25 мл буферного раствора цитрата натрия и переносят в делительную воронку емкостью 150 мл. Последовательно экстрагируют реагирующие металлы порциями по 5 мл

раствора дитизона до тех пор, пока наблюдается реакция с дитизоном. Собирают экстракты четыреххлористого углерода в другую делительную воронку. Перед отбрасыванием водной фазы проверяют ее pH. Если pH менее 8,9, добавляют аммиак и экстрагируют новой порцией в 5 мл раствора дитизона. Во второй воронке заканчивают отделение экстрактов четыреххлористого углерода от сопутствующей водной фазы перенесением органического слоя в стакан емкостью 100 мл. Промывают делительную воронку четыреххлористым углеродом и собирают промывную жидкость в стакан.

Объединенные экстракты выпаривают досуха на водяной бане и затем добавляют 2 мл серной кислоты и 1 мл хлорной кислоты. Нагревают закрытый стакан на песчаной бане до обесцвечивания жидкости, затем удаляют стекло и выпаривают досуха. Остаток осторожно растворяют, нагревая с 3 мл 6 н. соляной кислоты и переносят в мерную колбу емкостью 10 мл. Разбавляют до метки водой и хорошо перемешивают. Кроме определения кобальта этот раствор можно использовать для определения кадмия, меди, свинца, никеля и цинка [14].

Для определения содержания кобальта переносят 3 мл раствора в пробирку с пробкой емкостью 25 мл или в колбу и добавляют 5 мл раствора ацетат натрия—роданид калия, 1 мл раствора гексаметафосфата натрия и 4 мл раствора три-*n*-бутиламина. Закрывают пробирку или колбу и энергично встряхивают 1 мин. Оставляют до расслоения фаз, отделяют бензольный слой, фильтруют для удаления воды и переносят в кювету l 1 см. Измеряют оптическую плотность экстракта на спектрофотометре относительно чистого бензола при λ 625 нм. Содержание кобальта находят по калибровочному графику (примечание 4). Измеряют также оптическую плотность холостого раствора, приготовленного таким же путем, как и анализируемый.

Построение калибровочного графика. Аликвотные части рабочего стандартного раствора кобальта по 0—10 мл, содержащие по 0—50 мкг кобальта, отбирают пипеткой в отдельные стаканы емкостью 50 мл. Выпаривают растворы досуха, добавляют в каждый стакан по 3 мл 0,2 н. соляной кислоты и нагревают до растворения осадков. Переносят в пробирку или колбы, добавляют по 5 мл раствора ацетат натрия—роданид калия, по 1 мл раствора гексаметафосфата натрия, по 4 мл три-*n*-бутиламина и экстрагируют комплекс кобальта, как описано выше. Измеряют оптические плотности экстрактов при 625 нм в кюветах l 1 см и строят график зависимости оптической плотности от концентрации кобальта обычным путем.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Циглер с сотр. (17) предложил пользоваться «чистым изоамиловым спиртом», однако по данным Стантона и Мак Дональд [18] для определения кобальта в почвах и осадочных породах в полевых условиях можно применять как нормальный амиловый спирт, так и изоамиловый спирт.

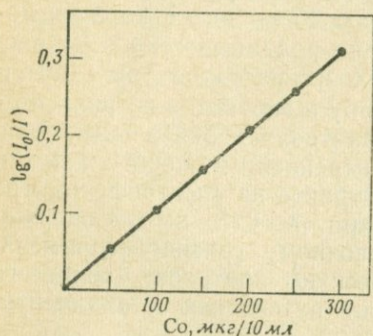
2. Для основных пород берут навеску 0,5 г.

3. Нерастворимый остаток на этой стадии отфильтровывают, промывают водой, прокалывают, сплавляют с небольшим количеством соды, растворяют в разбавленной соляной кислоте и объединяют с основной фракцией анализируемого раствора.

4. Иногда малые количества кобальта можно обнаружить визуально сравнением с серией стандартов, приготовленных в интервале концентраций кобальта от 0,25 до 4,5 мкг. Их готовят, как описано выше, но с использованием 0,5 мл раствора три-*n*-бутиламина.

ИОНООБМЕННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦДТА

Анионообменные смолы рекомендуется использовать для отделения и концентрирования небольшого числа ионов элементов,



встречающихся в силикатных породах. Кобальт является одним из тех элементов, которые можно отделять таким путем; затем он может быть определен фотометрически в виде комплекса кобальта(III) с ЭДТА или ЦДТА по фиолетовой окраске. Закон

Рис. 43. Калибровочный график для определения кобальта с использованием ЦДТА (кюветы 1 2 см, λ 545 нм).

Ламберта—Бера соблюдается для встречающихся концентраций (рис. 43).

Силикатную породу разлагают выпариванием с плавиковой и азотной кислотами обычным путем, а избыток азотной кислоты удаляют выпариванием досуха. Нитраты металлов и окислы переводят в хлориды обработкой соляной кислотой и раствором хлоридов пропускают через короткую колонку, наполненную сильно основным анионитом, таким, как дауэкс 1×8, предварительно промытую 9 М соляной кислотой. Марганец, титан, алюминий, кальций, магний и щелочные металлы вымывают из колонки тремя вмещающимися в колонку объемами 9 М соляной

кислоты. Присутствующий в пробе кобальт вымывают четырьмя объемами 5 М соляной кислоты, равными объему колонки (если есть необходимость, то железо, цинк и кадмий могут быть последовательно вымыты со смолы более разбавленной соляной кислотой).

Элюат, содержащий кобальт, выпаривают досуха и остаток растворяют в ацетатном буферном растворе (максимальные значения оптической плотности были получены в интервале значений рН 1,5—7) [19]. Затем добавляют избыток ЦДТА и с помощью перекиси водорода окисляют Со(II) до Со(III). Для завершения образования комплекса раствор кипятят. После охлаждения раствор разбавляют до 10 мл водой и измеряют оптическую плотность при 545 нм.

Коэффициент молярного погашения комплекса кобальта(III) с ЦДТА равен 305 [19], поэтому имеет значение величина навески: необходимо брать не менее 1 г силикатной породы или даже больше, если она содержит менее 0,005% кобальта, и сохранять минимальный объем конечного раствора при фотометрировании. Этот метод не пригоден для кислых и других пород, содержащих менее 0,001% кобальта. ЭДТА образует с Со(III) аналогичный комплекс, но измерение его проводят при 520 нм [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Унксов В. А., Лодочникова Н. В., *Геохимия*, **9**, 732 (1961).
2. Carr M. H., Turekian K. K., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **23**, 9 (1961).
3. Sandell E. B., Goldich S. S., *J. Geol.*, **51**, 99, 167 (1943).
4. Goldschmidt V. M., *Geochemistry*, Oxford, 1954, 668.
5. Carmichael, McDonald A. J., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **22**, 87 (1961).
6. Лодочникова Н. В., Информационный сборник Всесоюзного научно-исследовательского геологического ин-та (ВСЕГЕИ, Л-д), № 3 (1956).
7. Smales A. A., Mapper D., Wood A. J., *Analyst*, **82**, 75 (1957).
8. Turekian K. K., Carr M. H., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **24**, 1 (1961).
9. Ahrens L. H., Taylor S. R., *Spectrochemical Analysis*, Pergamon, Oxford, 227, 1961.
10. Young R. S., Hall A. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 264 (1946).
11. Rader L. F., Grimaldi F. S., *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 391A, 1961.
12. Carmichael, McDonald A. J., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **25**, 189 (1961).
13. Clark L. J., *Analyt. Chem.*, **30**, 1153 (1958).
14. Stanton R. E., McDonald A. J., Carmichael I., *Analyst*, **87**, 134 (1962).
15. Сендел Е. В., Колориметрические методы определения следов металлов, изд-во «Мир», М., 1964.
16. McNaught K. J., *Analyst*, **67**, 97 (1942).
17. Zeigler M., Glemser O., Preisler E., *Mikrochim. Acta*, 1956, 1526.
18. Stanton R. E., McDonald A. J., *Trans. Inst. Min. Metal.*, **71**, 511 (1961—1962).
19. Jacobsen E., Selmer-Olsen A. R., *Anal. Chim. Acta*, **25**, 476 (1961).
20. Guijfre L., Capizzi F. M., *Ann. Chim. Roma*, **51**, 558 (1961).

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Ассоциация меди с основными изверженными породами отмечалась во многих районах, где кристаллизация сульфидной фазы включает отложение халькопирита, CuFeS_2 . В результате изучения сильного фракционирования основной магмы Вагер и Митчел [1] показали, что медь находится в первичной магме и может накапливаться в остаточной магме до сульфидной фазы кристаллизации. На первый взгляд такое поведение является несколько аномальным, так как ион меди (I) может быть замещен ионом натрия (Cu^+ , $r=0,96 \text{ \AA}$; Na^+ , $r=0,98 \text{ \AA}$), а ион меди (II) — ионом железа (II) (Cu^{2+} , $r=0,72 \text{ \AA}$; Fe^{2+} , $r=0,74 \text{ \AA}$). Анализ минералов Скаргарда ясно показывает, что этого не происходит. Рингвуд [2] полагает, что это аномальное поведение возрастает в результате ослабления связи медь—кислород относительно связей натрий—кислород и железо—кислород. Аренс [3], также комментируя тенденцию меди не входить в мафические (железомагнезиальные) минералы, связывают такое поведение с сильной ковалентной природой связи медь—кислород и тенденцией атома меди образовывать копланарные связи с кислородом.

Сендел и Голдич [4] показали, что содержание меди в магматических породах из США падает с увеличением содержания кремнезема (табл. 20). Опубликованные с тех пор определения (1943 г.) в общем согласуются с этим заключением, хотя ультраосновные породы могут напоминать кислые и содержать только $n \cdot 10^{-4}\%$ меди. Известняки, песчаники и аналогичные породы содержат меди очень мало, но сланцы и глинистые осадочные образования могут содержать $40\text{--}50 \cdot 10^{-4}\%$ Cu.

Таблица 20

Соотношение содержаний меди и кремнезема	
SiO_2 (среднее), $n \cdot 10^{-4} \%$	Cu (среднее), $n \cdot 10^{-4} \%$
48,5	149
62	38
72	16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Экономическое значение минералов меди вызвало широкий интерес к геохимическим методам поисков этого элемента. Для определения меди в почвах и силикатных породах предложено несколько аналитических методов, главным образом основанных на необходимости обеспечения быстрыми, доступными и дешевыми анализами для работы в отдаленных районах. Такими методами обычно определяется только часть присутствующей меди, например та, которая экстрагируется разбавленной серной кислотой [5] или переходит в водный раствор после сплавления с пиросульфатом калия [6]. Хотя эти методы и хороши для определенной цели, они не позволяют определить общее содержание меди в приложении к силикатным породам. Для таких материалов рекомендуется разлагать находящиеся в них силикатные минералы, используя плавиковую кислоту в сочетании с азотной или с серной кислотой, обычным путем [7].

Фотометрические методы

За исключением редких случаев, количество меди, присутствующее в силикатных породах, незначительно для того, чтобы использовать весовые или объемные определения, поэтому обычно применяются фотометрические методы. К обычно используемым для этих целей реагентам относят дифенилдитиокарбазон (дитизон), диэтилдитиокарбамат и дихинолил.

Таблица 21

Наиболее чувствительным из этих реагентов для меди является дитизон (табл. 21), но с ним реагируют также многие другие ионы металлов, кроме меди. Метод, включающий определение с дитизоном с предварительной экстракцией меди, свинца и цинка, описанный Радером и Гримальди [9], подробно приведен ниже.

Реагент	ϵ	λ , нм
Дифенилдитиокарбазон (дитизон)	25 000	580 ^a
Диэтилдитиокарбамат	13 000	436
Дихинолил	5 500	540

^a Шарло [8] приводит также значения $\epsilon = 22\ 000$ при 430 нм и 3500 при 620 нм.

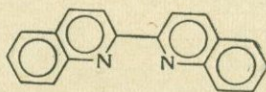
Менее чувствительными, чем дитизон, являются реагенты дитиокарбамата. Лучше известно диэтиловое производное, однако было рекомендовано и дибензолное производное [10]. Эти реагенты тоже реагируют с ионами других металлов. Несмотря на то что дитиокарбаматы обычно используются для определения

меди во многих материалах, они не нашли широкого применения для силикатных пород и минералов, возможно, потому, что третий реагент, дихинолил, является более специфичным. Хотя дихинолил по стоимости и значительно меньшей чувствительности уступает двум другим, он гораздо более избирателен по отношению к меди. Его можно использовать для определения меди в силикатных породах, как описали Райли и Синхасени [7], или после предварительного выделения меди, цинка и свинца, как описали Радер и сотр. [9].

Определение атомно-абсорбционной спектроскопией

Атомно-абсорбционная спектроскопия технически обеспечивает варианты определения меди в силикатных породах [11] с низшим пределом около $5 \cdot 10^{-4}\%$ Cu. Этот метод имеет преимущества, заключающиеся в простоте, скорости и независимости от присутствия других элементов в породе. В нем можно сочетать определение меди наряду с такими элементами, как цинк, марганец, магний и железо. Метод заключается в следующем. Анализируемый материал выпаривают досуха с плавиковой и хлорной кислотами, остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте, нейтрализуют почти до нейтральной реакции аммиаком, разбавляют до необходимого объема и измеряют абсорбцию при 325 нм. Другие подробности этого метода приведены в описании метода определения цинка*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ 2,2'-ДИХИНОЛИЛОМ



XII

Дихинолил (XII), известный также под тривиальным названием «купроин», является одним из специфических реагентов на медь (I), содержащая фрагмент структуры «феррона»; пространственная структура его молекулы препятствует реакции этого реагента с железом (II) вследствие присутствия заместителей в *орто*-положении. 2,9-Диметилфенантролин и другие производные фенантролина хотя и несколько более чувствительны, чем дихинолил, как реагент на медь, но значительно более дороги. Реакция с дихинолилом была впервые использована для

* См. также монографию: Славин В., Атомно-абсорбционная спектроскопия, изд-во «Химия», Л., 1971.— *Прим. ред.*

определения меди Брекенриджем с сотр. [12] и вследствие ее специфичности широко используется для анализа ряда материалов и продуктов. Розовый комплекс, образуемый ионом меди (I) с дихинолилом, экстрагируется в соответствующий спиртовой растворитель при рН 4,5—7,5 [13]. Хоште и сотр. [14] считают, что полная экстракция протекает в интервале рН 2—9, однако Райли и Синхасени [7] нашли, что при рН ниже 2,7 экстрагируется не только медь, и рекомендовали работать в интервале 4,2—5,8.

Для экстракции применяли как нормальный, так и изобутиловый спирты. Однако они заметно растворимы в воде; Райли

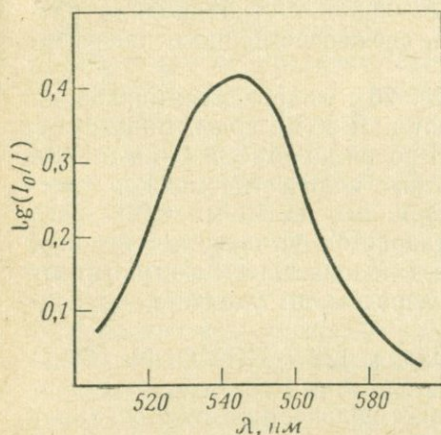


Рис. 44. Спектр поглощения комплекса меди с дихинолилом (кюветы l 2 см; Cu 45 мкг/10 мл).

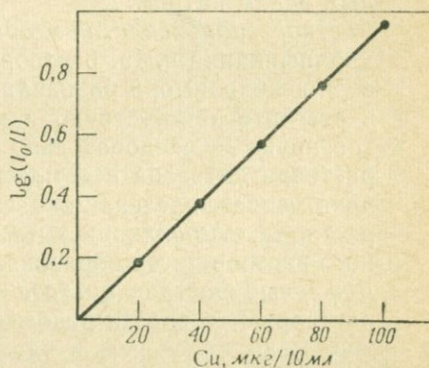


Рис. 45. Калибровочный график для определения меди дихинолилом (кюветы l 2 см; λ 540 нм).

и Синхасени [7] заметили, что можно применить также менее растворимый *n*-гексанол. Для всех предлагаемых растворителей обычно необходим метод очистки. Райли и Синхасени [7] рекомендуют три раза экстрагировать раствор, содержащий медь, с дополнительным введением гидросиламинхлорида для того, чтобы выделить всю медь в одновалентном состоянии. Некоторые исследователи отмечают ослабление окраски медь-дихинолиловых экстрактов, что можно предотвратить добавкой к органическому экстрактам небольшого количества гидрохинона [7].

Экстракты комплекса медь (I) — дихинолил имеют максимум поглощения при 540—545 нм (рис. 44) и подчиняются закону Ламберта—Бера по крайней мере до 10 мкг/мл в органическом экстракте (рис. 45). Это покрывает обычный интервал концентраций, требуемый для анализа горных пород.

Методика

Приводимый ниже метод основан на работе Райли и Синхасени [7]. Все растворы для этого определения должны быть подготовлены на воде, перегнанной в полностью стеклянной или кварцевой аппаратуре или пропущенной через «деминерализующую» ионообменную колонку. Стеклянная посуда, используемая для определения, должна быть тщательно очищена с помощью смеси (1 : 1) концентрированных азотной и серной кислот. Кислотная смесь затем должна быть слита, а посуда несколько раз промыта дистиллированной водой.

Реагенты. *Раствор дихинолила.* 0,03 г 2,2'-дихинолила растворяют в 100 мл *n*-гексанола, свежеперегнанного над твердым едким натром.

Раствор гидроксиламинхлорида. 25 г гидроксиламинхлорида квалификации ч.д.а. растворяют в ~80 мл воды, фильтруют, если необходимо, и разбавляют водой до объема 100 мл. Если в реагенте присутствуют заметные количества меди, их экстрагируют последовательно порциями по 10 мл 0,01%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока меняется зеленая окраска дитизона. Затем экстрагируют раствор четыреххлористым углеродом до удаления из водного раствора всей окраски.

Буферный раствор ацетата натрия. 136 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде и разбавляют до 1 л. Если реагент содержит меди более чем в следовых количествах, его очищают экстракцией 0,01%-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде, так же поступают с раствором гидроксиламинхлорида.

Раствор гидрохинона. 1 г реагента растворяют в 100 мл дважды перегнанного этанола. Готовят по мере надобности.

Стандартный запасной раствор меди. Растворяют точную навеску 0,1 г чистой меди в 3 мл концентрированной азотной кислоты, добавляют 1 мл 20 н. серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Оставляют до охлаждения, остаток растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до объема 500 мл. Этот раствор содержит 200 мкг/мл Cu .

Стандартный рабочий раствор меди. 5 мл запасного раствора разбавляют водой до 250 мл. Этот раствор содержит 4 мкг/мл Cu и может быть использован для построения калибровочного графика в кюветах l 1 см. Для калибровочного графика в кюветах l 4 см разбавляют 5 мл запасного раствора до 1 л водой, чтобы получить раствор с содержанием 1 мкг/мл Cu .

Ход анализа. В платиновый тигель берут точную навеску, около 1 г, тонкоизмельченной породы и добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты и 15 мл концентрированной плавиковой кислоты. Оставляют закрытый тигель на ночь на водяной бане и затем выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 1,5—2,0 г пиросульфата калия при темно-красном калении в течение 5 мин, соблюдая осторожность, так как на начальной стадии прокаливания возможна потеря анализируемого материала вследствие интенсивного выделения газов. Растворяют плав при нагревании на водяной бане в 100 мл воды, содержащей 1,5 мл концентрированной соляной кислоты. После охлаждения переносят раствор в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют до метки водой.

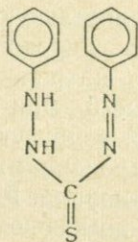
Переносят аликвотную часть раствора 100 мл, содержащую не более 80 мкг меди, в делительную воронку емкостью 250 мл, добавляют 2,5 мл раствора гидроксилламинхлорида и 25 мл буферного раствора ацетата натрия. Встряхивают с 6 мл раствора дихинолила в течение 5 мин и оставляют до разделения фаз. Сливают водный слой в другую делительную воронку, добавляют 2 мл раствора гидроксилламинхлорида и снова экстрагируют 2,5 мл раствора дихинолила. Разделяют фазы и снова экстрагируют водный слой с помощью 2 мл раствора дихинолила. Объединяют три органических экстракта в мерной колбе емкостью 10 мл, содержащей 0,5 мл раствора гидрохинона, и разбавляют раствор до метки *n*-гексанолом. Измеряют оптическую плотность раствора в кюветах *l* 1 или 4 см на спектрофотометре при 540 нм. Измеряют также оптическую плотность холостого раствора, приготовленного таким же путем, как и анализируемый, но без участия пробы.

Построение калибровочного графика. Используют стандартный раствор, содержащий 4 мкг/мл Cu , при построении графика для кювет *l* 1 см, и стандартный раствор, содержащий 1 мкг/мл Cu , при построении графика для кювет *l* 4 см. Переносят аликвотные части 0—25 мл в делительные воронки емкостью 250 мл, добавляют 1,5 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют каждый раствор до 100 мл водой. Добавляют гидроксилламин и буферный раствор, экстрагируют медь раствором дихинолила и измеряют оптические плотности, как описано выше. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации меди в интервале 0—25 мкг Cu для кювет *l* 4 см или 0—100 мкг Cu , для кювет *l* 1 см. Раствор, содержащий 25 мкг Cu в 10 мл органического экстракта, должен иметь оптическую плотность около 0,984 для кювет *l* 4 см или 0,246 — для кювет *l* 1 см.

ПРИМЕЧАНИЕ

Этот метод можно применять для определения меди в карбонатных породах или минералах по следующей прописи. Растворяют навеску карбоната 5 г постепенным добавлением 30 мл 4 н. азотной кислоты. Если в верхней части колбы образуется пена, ее можно удалить путем добавки капли октилового спирта. Осторожно выпаривают раствор досуха на горячей плите; если присутствует органическое вещество, добавляют 10—15 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривание повторяют. Выпаривают остаток дважды досуха с 15 мл концентрированной соляной кислоты для удаления азотной кислоты. Растворяют остаток в 100 мл дистиллированной воды, содержащей 1,5 мл концентрированной соляной кислоты, и разбавляют до 250 мл в мерной колбе. Определяют медь в аликвотной части 100 мл этого раствора, как описано выше.

ЭКСТРАКЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ ДИТИЗОНОМ



XIII

Дифенилдитиокарбазон (XIII), более известный как дитизон, реагирует со многими металлами, образуя соединения красного, оранжевого или коричневого цветов, растворимые в органических растворителях. Обычно применяют четыреххлористый углерод как среду для фотометрических измерений его соединений с этими металлами, однако некоторые исследователи предпочитают использовать хлороформ, который намного лучше экстрагирует и растворяет дитизонаты металлов.

Высокая чувствительность дитизона по отношению к меди не является достоинством при анализе силикатных материалов. В сочетании с недостаточной избирательностью и низкой устойчивостью растворов реагента это заставляет многих исследователей отдавать предпочтение другим методам определения меди. Однако Радер и Гримальди [9] описали применение дитизона для предварительной экстракции некоторых тяжелых металлов, включая медь, с последующим определением или с дихинолилом или с дитизоном.

Выделение меди, свинца и цинка в виде дитизонатов выполняют экстракцией в четыреххлористый углерод из основного цитратного раствора при pH 9. Свинец и цинк удаляют из экстракта встряхиванием с разбавленной кислотой, оставляя дитизонат

меди в органической фазе четыреххлористого углерода. Раствор выпаривают досуха и медь определяют с дитизоном, как описано выше, или с дитизоном последующей экстракцией из водного раствора при рН 3. Висмут и другие тяжелые металлы, которые могут сопутствовать меди в этих экстракциях, обычно не присутствуют в силикатных породах в количествах, оказывающих мешающее влияние.

Методики

Как во всех методах определения следовых количеств тяжелых металлов, для приготовления растворов должна применяться дважды перегнанная в стеклянной или кварцевой аппаратуре вода; можно использовать также воду, пропущенную через деминерализующую ионообменную колонку. Все изделия из стекла перед их использованием должны быть тщательно очищены.

Экстракция меди, свинца и цинка

Реагенты. *Дитизон.* 50 мг очищенного (примечание 1) реагента растворяют в 100 мл дважды перегнанного четыреххлористого углерода. Раствор хранят на холоду, в темном шкафу или лучше в холодильнике.

Четыреххлористый углерод. Пользуясь аппаратурой из стекла пирекс, дважды перегоняют чистый четыреххлористый углерод над окисью кальция.

Раствор лимонной кислоты. 250 г чистого реагента растворяют в ~300 мл воды и разбавляют до 500 мл.

Ход анализа. В платиновую чашку берут точную навеску 0,5—1 г тонкоизмельченной породы. Добавляют 10 мл концентрированной плавиковой кислоты, 5 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл хлорной кислоты. Оставляют чашку на ночь при комнатной температуре или на кипящей водяной бане на 30 мин, затем выпаривают до появления паров хлорной кислоты. Охлаждают, смывают стенки чашки небольшим количеством воды и снова выпаривают до паров; на этот раз продолжают дымление, пока объем кислоты не уменьшится ~до 1 мл. Охлаждают, добавляют 2 мл 6 н. соляной кислоты и 15 мл воды и затем нагревают до полного растворения всего растворимого материала (примечание 2).

Для кислых и промежуточных пород, где содержание меди обычно не превышает $50 \cdot 10^{-4}\%$, весь этот раствор используют для экстракции тяжелых металлов. Раствор, полученный при анализе основных пород, переносят в мерную колбу и берут соответствующую аликвотную часть для выполнения последующих стадий анализа.

К анализируемому раствору или соответствующей аликвотной части его добавляют 10 мл раствора лимонной кислоты в маленький стакан. Используя рН-метр и раствор аммиака, устанавливают значение рН раствора, равное 9. Если соединения железа или алюминия выпадут в осадок, вводят дополнительное количество раствора лимонной кислоты и снова устанавливают рН 9 (примечание 3). Переносят раствор в делительную воронку емкостью 50 мл, добавляют 5 мл раствора дитизона и встряхивают 2 мин. Сливают слой четыреххлористого углерода во вторую делительную воронку. Добавляют к водной фазе еще 5 мл раствора дитизона и снова встряхивают 2 мин и сливают слой четыреххлористого углерода, как ранее. Повторяют экстракцию с новыми порциями по 5 мл раствора дитизона, пока органический слой окрашивается в зеленый цвет. Если требуется более пяти порций, раствор отбрасывают и начинают экстракцию снова с меньшей аликвотной частью анализируемого раствора. После окончания экстракции водный слой отбрасывают, органические экстракты объединяют.

Добавляют к органическому экстракту 5 мл разбавленного раствора аммиака (1 : 99) и встряхивают 2 мин. Разделяют оба слоя. Органический слой оставляют, а водный слой встряхивают с 2 мл раствора дитизона. Затем органический слой сливают и объединяют его с экстрактом четыреххлористого углерода, полученным ранее. Водный слой отбрасывают. Обращают внимание на то, чтобы на этой стадии анализа четыреххлористый углерод не содержал капелек водной фазы.

Добавляют к экстракту четыреххлористого углерода 10 мл 0,02 н. соляной кислоты и встряхивают 2 мин. Если органический слой остается красным, добавляют 1—2 мл раствора дитизона и снова встряхивают. Сливают органический слой в другую делительную воронку и снова ее встряхивают с новой порцией 10 мл 0,02 н. соляной кислоты. Если в экстракте присутствуют цинк и свинец, они перейдут теперь в водные экстракты, которые можно объединить и в случае надобности использовать для определения этих двух элементов.

Переносят слой четыреххлористого углерода в маленький стакан и выпаривают досуха. Добавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и 0,5 мл концентрированной хлорной кислоты, закрывают стакан маленьким часовым стеклом и нагревают на горячей плите до полного обесцвечивания раствора. Охлаждают, промывают стекло и стенки стакана и выпаривают полностью досуха. Охлаждают, добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, 10 мл воды и выдерживают на кипящей водяной бане, пока весь растворимый материал перейдет в раствор. Разбавляют раствор до 50 мл водой в мерной колбе.

Определение меди с использованием дитизона

Реагенты. Дитизон, 0,002%-ный. Приготавливают по мере надобности разбавлением 0,05%-ного раствора дважды перегнанным четыреххлористым углеродом.

Соляная кислота, 0,001 н. Приготавливают разбавлением 1,0 н. соляной кислоты, титр которой предварительно устанавливают титрованием с карбонатом натрия.

Ход анализа. Отбирают пипеткой соответствующую аликвотную часть экстракта, содержащую не более чем 5 мкг меди, в маленький стакан и выпаривают досуха на кипящей водяной бане. Переносят стакан в сушильный шкаф при 120°С и осторожно сушат до полного удаления соляной кислоты. Оставляют стакан до охлаждения, добавляют пипеткой точно 5 мл 0,001 н. соляной кислоты и нагревают до полного растворения всего растворимого материала.

Помещают раствор в сухую делительную воронку, переносят туда пипеткой еще 5 мл 0,001 н. соляной кислоты, чтобы промыть стакан и довести общий объем до 10 мл. Добавляют, снова пипеткой, 10 мл 0,002%-ного раствора дитизона и встряхивают 2 мин. Если экстракт приобретет красную или красно-фиолетовую окраску, то анализируемая аликвотная часть содержит слишком большое количество меди и определение должно быть повторено из меньшей аликвотной части.

Фильтруют раствор четыреххлористого углерода через маленький тампон сухого бумажного фильтра, отбрасывая первые 2 мл и наполняя затем кювету спектрофотометра. Измеряют оптическую плотность относительно 0,002%-ного раствора дитизона. Измеряют также оптическую плотность холостого раствора, приготовленного одновременно и таким же путем, как и анализируемый раствор.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части по 0—5 мл стандартного раствора, содержащие соответственно 0—5 мкг меди, в маленькие стаканы и поступают так же, как описано выше, выпаривая досуха и высушивая в сушильном шкафу. Как при построении графика, так и при выполнении определения имеет значение полное удаление кислоты перед растворением остатка в 0,001 н. соляной кислоте, а последующая экстракция должна проводиться точно из объема раствора, равного 10 мл. Измеряют оптические плотности экстрактов и строят график зависимости их от концентрации меди.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Для очистки дитизона поступают следующим образом. Растворяют около 0,5 г реагента в 50 мл хлороформа и фильтруют раствор через пористый, сухой стеклянный тигель для удаления нерастворимого материала. Переносят раствор в делительную воронку емкостью 250 мл и встряхивают после-

довательно с четырьмя порциями по 50—75 мл разбавленного (1 : 99) раствора аммиака. Отбрасывают органический слой, а аммиачные экстракты объединяют. Фильтруют этот раствор через маленький ватный тампон для удаления капелек хлороформа. Добавляют по каплям к фильтрату соляной кислоты, пока фильтрат не будет кислым и реагент не начнет осаждаться.

Добавляют 15 мл хлороформа и встряхивают для извлечения дитизона. Отделяют органический слой и добавляют к водной фазе новые порции хлороформа и снова встряхивают до полной экстракции.

Хлороформные экстракты объединяют и встряхивают с равным объемом воды. Переносят раствор хлороформа в маленький стакан и выпаривают при температуре не выше 50° С. Полученный реагент сушат в эксикаторе и сохраняют на холоду в темном шкафу или, лучше, в холодильнике.

2. Нерастворимый остаток должен быть отфильтрован на маленький фильтр, промыт небольшим количеством воды, высушен, сожжен и сплавлен с небольшим количеством безводной соды. Затем плав разрушают небольшим количеством воды, добавляют небольшой избыток соляной кислоты и объединяют с основной фракцией анализируемого раствора.

3. Если это определение сочетается также с определением свинца, то стадия, включающая установку рН до значения 9 с помощью буферного раствора, и последующая стадия экстракции тяжелых металлов при этом рН должны выполняться насколько возможно быстро. В противном случае, из проб, содержащих значительные количества кальция и фосфатов, может выделиться осадок фосфата кальция, который окклюдирует свинец, что ведет к получению заниженных результатов на этот элемент.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wager L. R., Mitchell R. L., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1**, 129 (1951).
2. Ringwood A. E., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **7**, 189 (1955).
3. Ahrens L. H., *Physics and Chemistry of the Earth*, **5**, 44 (1964).
4. Sandell E. B., Goldich S. B., *J. Geol.*, **51**, 99, 167 (1943).
5. Almond H., Morris H. T., *Econ. Geol.*, **46**, 608 (1951).
6. Almond H., *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1036-A, 1955.
7. Riley J. P., Sinhaseni P., *Analyst*, **83**, 299 (1958).
8. Charlot G., *Colorimetric Determination of Elements*, Elsevier, 1964.
9. Rader L. F., Grimaldi F. S., *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 391-A, 1961.
10. Martens R. I., Githens R. E., Jr., *Analyt. Chem.*, **24**, 991 (1952).
11. Belt C. B., Jr., *Econ. Geol.*, **59**, 240 (1964).
12. Breckenridge J. G., Lewis R. W., *Quick L.*, *Can. J. Res.*, **B17**, 258 (1939).
13. Guest R. J., *Analyt. Chem.*, **25**, 1484 (1953).
14. Hoste J., Eeckhout J., Gillis J., *Anal. Chim.*, **9**, 263 (1953).

22 ГЛАВА

ФТОР

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

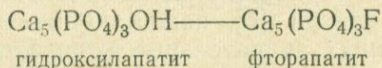
При проверке опубликованных анализов оказалось, что хотя фтор и является одним из наиболее интересных для петролога и минералога элементов, его исследовали или определяли при

анализе пород нерегулярно. Главная причина этого заключалась в сложности, трудоемкости, неточности и нечувствительности методов, предложенных для анализа на фтор. Однако в настоящее время, по-видимому, нет веских оснований исключать фтор из большинства «полных анализов».

Содержание фтора в магматических породах возрастает с увеличением содержания кремнезема до $\sim 0,02-0,03\%$ в основных породах и до $0,06-0,1\%$ для многих гранитов и нефелиновых сиенитов. В общем в гранитах поздней стадии может содержаться до 1% фтора; пегматиты могут содержать фтора еще больше, а также могут содержать несколько минералов фтора — флюорит, амблигонит, топаз, турмалин и более редкий криолит, а также слюды и амфиболы с высоким содержанием фтора [1].

Отложение карбонатитов также иногда происходит в условиях, при которых концентрируется фтор с образованием карбонатных пород, богатых фтором и содержащих флюорит с фторсодержащими разновидностями слюды, амфибола, апатита и пирохлора. Апатит, слюда и амфибол являются основными фторсодержащими минералами в обычных силикатных породах, турмалин — в более кислых силикатах. Содержание фтора в сланцах аналогично содержанию в изверженных породах ($0,02-0,09\%$), в то время как карбонатные породы, исключая карбонатиты, содержат фтора несколько меньше ($0,02-0,03\%$).

Фтор существует в виде простого однозарядного иона F^- в таких минералах, как флюорит CaF_2 , или входит в состав комплексных ионов AlF_6^{3-} , BF_4^- и т. д., например в криолите Na_3AlF_6 или авогадрите KBF_4 . Близость ионных радиусов иона фтора ($r=1,33 \text{ \AA}$) и гидроксил-иона ($r=1,40 \text{ \AA}$) объясняет возможность замещения в таких минералах, как некоторые апатиты:



Различие в величинах ионных радиусов иона фтора и ионов остальных галогенидов ($Cl^- r=1,80 \text{ \AA}$; $Br^- r=1,96 \text{ \AA}$; $I^- r=2,20 \text{ \AA}$) обуславливает подавление замещения фтора в минералах хлора, брома и иода и наоборот. Даже в хорошо известном хлорапатите атомы хлора, как полагают, занимают иные положения [2] по сравнению с положениями, занимаемыми атомами фтора во фторапатите.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА

Наиболее старым методом определения фтора был, по-видимому, метод Берцелиуса [3], заключающийся в разложении

силикатной породы сплавлением с карбонатом щелочного металла, удалении кремнезема и окиси алюминия осаждением карбонатами аммония и цинка, отделении фосфата и хромата осаждением раствором нитрата серебра и, наконец, осаждении фтора в виде фторида кальция из ацетатного раствора. Метод трудоемок, кропотлив и требовал определенного опыта аналитика. Однако метод имел и значительные преимущества: во-первых, в то время он был единственным надежным и доступным методом и, во-вторых, он позволял выделять кремнезем из осадков после осаждения карбонатами аммония и цинка, давая способ — тогда единственно доступный — определения кремнезема во фторсодержащих материалах. Точность метода составляла $\sim 0,05\%$ F [4].

Значительным усовершенствованием метода было введение отгонки фтора из серноокислого или хлорноокислого раствора, описанной Уиллардом и Винтером [5]. К сожалению, присутствие больших количеств кремнезема или алюминия мешает отгонке фтора, поэтому малые количества этого элемента трудно выделить, выполняя осаждение карбонатами аммония и цинка на необходимой предварительной стадии этого метода. Фтор в дистилляте определяют титриметрически с применением в качестве титранта нитрата тория и цирконализаринового лака как индикатора. Розовая окраска обесцвечивается фтором в дистилляте, но восстанавливается в конечной точке титрования нитратом тория. Титр раствора нитрата тория устанавливают титрованием известных количеств фтора. Конечная точка титрования выражена не отчетливо, поэтому необходимо сопоставлять окраску с контрольным раствором и тщательно следить за освещением в тех случаях, когда фтор присутствует в количествах, больших чем несколько миллиграммов.

Весовые и титриметрические методы, основанные на осаждении хлорфторида свинца [6], нашли применение для анализа образцов, содержащих значительные количества флюорита, но к обычным силикатным и карбонатным породам они не применимы. Для образцов с содержанием фтора от 1 до 20% и ниже приводится детальное описание титриметрического метода. Был описан также метод, состоящий в осаждении бромфторида свинца [7].

Одним из первых колориметрических методов, использованных для определения фтора, был метод Стайгера [8], основанный на обесцвечивании фтором желтой окраски соединения титана с перекисью водорода. Усовершенствованный Мервином [9] метод Стайгера более чувствителен, чем весовой метод Берцелиуса, однако еще «не достаточно чувствителен, чтобы с уверенностью определять 0,01% фтора». Необходимо также удалить кремнезем и алюминий осаждением карбонатом аммония.

Более поздние спектрофотометрические методы основаны на обесцвечивании окрашенных растворов комплексов циркония и тория. Один из таких методов, предложенный Мегреганом [10] и затем детально изученный Сарма [11], приведен ниже в редакции Эванса и Сержанта [12]. Другие спектрофотометрические методы основаны на реакции фтора с ализариновым комплексом и раствором церия(III) или лантана [13, 14]. Эта реакция — первая (прямая) цветная реакция на фторид-ион — не может быть использована без предварительного отделения алюминия и железа [15], хотя после предварительного отделения карбонатами аммония и цинка она применима к анализу силикатных пород [16]. Метод требует строгого контроля как pH, так и концентрации буфера фторидного раствора.

Если содержание фтора превышает $\sim 0,5\%$ (например, в некоторых пегматитах и концентратах минералов), рекомендуется применять пирогидролитический метод. Этот метод прост, не занимает много времени, не требует предварительного отделения, определение фтора в дистилляте осуществляется сравнительно простым титриметрическим методом. Более подробно этот метод описан ниже.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРФТОРИДОМ СВИНЦА

После отделения с карбонатом цинка хлорфторид свинца осаждают из раствора, забуферированного ацетатом натрия, отделяют, промывают и растворяют в разбавленной азотной кислоте. Присутствующий хлор осаждают раствором нитрата серебра, избыток которого определяют титрованием стандартным раствором роданида калия.

Методика

Реагенты. Карбонат калия.

Нитрат свинца.

Ацетат натрия, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Азотная кислота, 1,6 н.

Раствор нитрата цинка. Растворяют 5 г окиси цинка в минимальном количестве 1,6 н. азотной кислоты и разбавляют водой до 100 мл.

Раствор едкого натра. Растворяют 10 г реагента в 100 мл воды.

Раствор нитрата серебра, 0,2 н. стандартный раствор.

Раствор роданида калия, $\sim 0,2$ н. Растворяют 20 г реагента в 1 л воды.

Раствор хлорида натрия. Растворяют 10 г реагента в 100 мл воды.

Промывной раствор хлорфторида свинца. Растворяют 10 г нитрата свинца в 200 мл воды. Смешивают его с вторым раствором, содержащим 1 г фторида натрия и 2 мл концентрированной соляной кислоты в 100 мл воды. Промывают осадок декантацией порциями воды по 200 мл пять раз. Добавляют к осадку 1 л воды, периодически помешивая, оставляют стоять на 1 ч и перед применением фильтруют через плотный фильтр.

Индикаторный раствор железа. Растворяют 14 г железо (III)-алюминиевых квасцов в воде, содержащей 5 мл концентрированной азотной кислоты, и раствор разбавляют водой до 100 мл.

Ход анализа. Берут навеску анализируемого материала, содержащую от 0,01 до 0,1 г фтора, в чистый платиновый тигель и добавляют 6 г карбоната калия. Смесь сплавляют, дают остыть и выщелачивают плав 100 мл воды в стакане емкостью 250 мл. Раствор кипятят в течение 10 мин и затем фильтруют через плотный фильтр в стакан емкостью 400 мл. Остаток на фильтре тщательно промывают горячей водой и отбрасывают. Объединяют фильтрат и промывную жидкость, нагревают до кипения и добавляют 20 мл раствора нитрата цинка. Непрерывно помешивая, кипятят 1 мин. Фильтруют через неплотный фильтр в чистый стакан емкостью 400 мл. Осадок на фильтре тщательно промывают горячей водой и отбрасывают.

Объединяют фильтрат и промывную жидкость, добавляют несколько капель раствора индикатора бромфенолового синего и 3 мл раствора хлорида натрия и разбавляют раствор до объема ~250 мл. Затем добавляют 1,6 н. азотную кислоту до тех пор, пока окраска индикатора не перейдет в желтую, после чего восстанавливают синюю окраску раствором едкого натра, прибавляя его по каплям. Приливают 1 мл концентрированной соляной кислоты и добавляют 5 г кристаллического нитрата свинца. Когда соль свинца полностью растворится, загружают 5 г ацетата натрия и перемешивают. Белый осадок хлорфторида свинца указывает на присутствие фтора.

Помещают стакан на кипящую водяную баню и оставляют на 30 мин, периодически помешивая смесь. Затем ее снимают с бани и оставляют на 4 ч или предпочтительнее на ночь. Отфильтровывают осадок на плотный фильтр и промывают его 1 раз холодной водой, 4—5 раз холодным насыщенным промывным раствором хлорфторида свинца и, наконец, еще раз холодной водой. Фильтр с осадком переносят в стакан, где проводилось осаждение, наливают 100 мл 1,6 н. азотной кислоты, измельчают фильтр в пуху и помещают стакан на кипящую водяную баню на 5 мин.

Пипеткой добавляют к раствору 25 мл стандартного раствора

нитрата серебра и одновременно вторую порцию 25 мл в отдельный стакан. Стакан с анализируемым раствором снова выдерживают на кипящей водяной бане в течение 30 мин и затем охлаждают в темном месте. После охлаждения отфильтровывают хлорид серебра на неплотный фильтр, а фильтрат собирают в коническую колбу емкостью 500 мл. Осадок тщательно промывают холодной водой и отбрасывают. Объединяют фильтрат и промывную жидкость в конической колбе, добавляют 2 мл индикаторного раствора железа и титруют раствором роданида аммония. Появляющаяся от каждой капли раствора красновато-коричневая окраска исчезает при взбалтывании. К концу титрования осадок становится хлопьевидным и легко осаждается. Наконец, от очередной капли реагента появляется бледно-коричневая окраска, не исчезающая при взбалтывании. Так же титруют вторую порцию раствора нитрата серебра, подкисляя 100 мл 1,6 н. азотной кислоты и разбавляя до ~ 200 мл водой. Рассчитывают содержание хлора в осадке хлорфторида свинца ($PbClF$) и затем содержание фтора в анализируемом материале.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

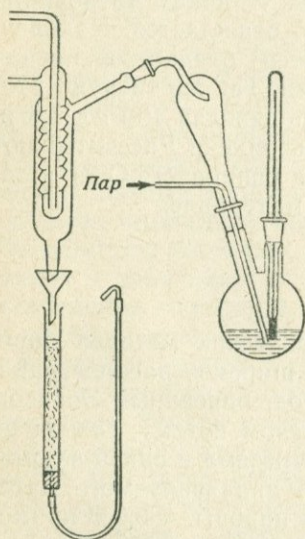
Известно несколько спектрофотометрических методов определения фтора, часть которых получила широкое распространение в практике. Приведенный ниже метод, описанный Эвансом и Сержантом [12], выбран главным образом потому, что он не требует предварительного отделения кремнезема и окиси алюминия при работе с малыми количествами анализируемого материала. Для выделения фтора из навески породы $\sim 0,2$ г применяется отделение по Вилларду и Винтеру отгонкой кремнефтористоводородной кислоты. Как и в других методах, включающих отгонку, достигается выделение фтора на уровне 95%. Дистиллят пропускают непосредственно через колонку с анионитом, который служит для концентрирования фтора; вымывают фтор небольшим количеством раствора ацетата аммония. Конечное определение проводят спектрофотометрически с эриохромцианином Р.

Этот фотометрический метод основан на обесцвечивающем действии фтора на окрашенный комплекс, образуемый цирконием и эриохромцианином Р. Условия для этой реакции изучались более детально Сарма [11], но для данного частного применения они были несколько изменены. В интервале содержаний фтора от 2 до 54 мкг \sim в 100 мл раствора получается отрицательный калибровочный график. Холостые пробы, содержащие около 3 мкг F, соответствуют $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}\%$.

Методика

Прибор для дистилляции и ионообменная колонка показаны на рис. 46. Колонку наполняют ионообменной смолой (De Acidite FF) в ОН-форме, что достигается обработкой 5 мл 1 н. раствора едкого натра с последующим удалением избытка щелочи промыванием 50 мл воды. После использования смолу можно регенерировать тем же путем. Колонки с ~750 мг смолы достаточно примерно для 40 определений, после чего необходима регенерация смолы.

Реагенты. *Раствор ацетата натрия*, 0,1 М.



Раствор цирконилхлорида. Растворяют 0,1325 г цирконилхлорида $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в небольшом количестве воды, добавляют 600 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют до 1 л водой.

Раствор эриохромцианина Р. Растворяют 0,8 г кристаллического реагента в 1 л воды. Различные партии этого реагента могут содержать переменные количества сульфата натрия. Его можно удалить, растворяя краситель в метаноле, фильтруя и выпаривая раствор досуха при пониженном давлении. Очищенный реагент хранят в эксикаторе.

Рис. 46. Прибор для отделения и регенерации фтора.

Стандартный запасной раствор фтора. Растворяют 0,1106 г фторида натрия в воде и разбавляют до 500 мл. Раствор содержит 100 мкг/мл F. Хранят в полиэтиленовой бутылки.

Стандартный рабочий раствор фтора. Разбавляют 10 мл запасного раствора водой до 500 мл. Раствор содержит 2 мкг/мл F. Хранят в полиэтиленовой бутылки.

Ход анализа. Берут точную навеску (0,2 г) тонкоизмельченной силикатной породы в платиновый тигель, добавляют 1 г безводного карбоната натрия и сплавляют в пламени горелки Мекера в течение 15—20 мин. Оставляют до охлаждения, медленно приливают 10 мл 2 н. серной кислоты и оставляют смесь на 30 мин; затем переносят содержимое тигля в дистилляционную колбу. Смыть тигель и крышку 45 мл и 18 н. серной кислоты и вливают эту кислоту в дистилляционную колбу. Собирают прибор, как показано на рис. 46. Пускают в колбу пар

после того, как температура поднимется до 125° С. Температуру дистилляции поддерживают в интервале 145—150° С, скорость дистилляции 6—8 мл/мин. Эти условия достигаются соответствующей регулировкой нагрева и подачей пара. В оригинальной работе для контроля нагрева применялся контактный термометр.

Пропускают через колонку с анионитом 300—400 мл дистиллята и затем вымывают абсорбированный фтор с колонки 25 мл 0,1 М раствора ацетата натрия, собирая элюат в мерную колбу емкостью 100 мл. Разбавляют водой до метки.

Отбирают пипеткой аликвотную часть этого раствора с содержанием фтора не более 50 мкг, переносят в чистую мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до ~70 мл. Добавляют 10 мл раствора цирконилхлорида, затем 10 мл раствора эриохромцианина Р, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. Оставляют раствор стоять на 30 мин и затем измеряют оптическую плотность в кюветах l 1 см на спектрофотометре при 525 нм. Раствор сравнения готовят из 70 мл воды, 6 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл раствора эриохромцианина Р с последующим разбавлением до 100 мл, как для анализируемого раствора.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части 5—25 мл стандартного раствора, содержащие 10—50 мкг фтора, в отдельные мерные колбы емкостью 100 мл и разбавляют содержимое каждой колбы водой до 70 мл. Добавляют растворы цирконилхлорида и эриохромцианина Р, как описано выше, разбавляют до метки водой и измеряют оптическую плотность относительно раствора сравнения, как для анализируемой пробы. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации фтора.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЗ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Хуанг и Джонс [17] применили также спектрофотометрический метод, основанный на работах Мегрегяна [10] и Сарма [11]. Эти авторы обнаружили, что, вводя окись цинка в щелочной флюс, используемый для разложения пробы, можно полностью исключить стадию дистилляции. После выщелачивания водой железо и фосфат полностью остаются в осадке. Алюминий частично экстрагируется, однако, подщелачивая раствор и выдерживая окрашенный раствор в течение 60—90 мин перед фотометрическим измерением, содержанием алюминия можно пренебречь. Сульфаты реагируют аналогично фтору, но количество их в большинстве пород слишком незначительно, чтобы оказать серьезные помехи.

Ход анализа. В большом платиновом тигле смешивают 0,5 г тонкоизмельченной породы, 3,5 г безводного карбоната натрия и 0,6 г окиси цинка и сплавляют в электрическом муфеле при температуре около 900° С в течение 20—25 мин. Оставляют до охлаждения, добавляют 10 мл воды и 3 капли спирта для восстановления манганата, образовавшегося при сплавлении, и нагревают на горячей плите для разрушения плава. Кипятят 1 мин и оставляют до охлаждения. Фильтруют раствор через плотный фильтр, собирая фильтрат в полиэтиленовый стакан емкостью 100 мл. Остаток промывают пять раз декантацией горячей водой порциями по 2 мл и отбрасывают его.

Добавляют 4,1 мл концентрированной азотной кислоты для получения слабокислого раствора и перемешивают для удаления основной массы двуокиси углерода. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки водой (примечание 1). Для определения фтора используют аликвотные части этого раствора по 5 мл. Добавляют 6 капель 6 М раствора едкого натра, тщательно перемешивают и приливают 3 мл раствора эриохромцианина Р (примечание 2), затем 3 мл раствора цирконилхлорида, разбавляют до метки водой, тщательно перемешивают и оставляют стоять на 60—90 мин перед тем, как провести фотометрическое определение.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Этот раствор можно также использовать для определения хлора.
2. Растворы цирконилхлорида и эриохромцианина Р должны содержать вдвое больше (по весу) реагента, чем растворы, применяемые Эвансом и Сержантом [12].

ПИРОГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

При нагревании фторсодержащих минералов в токе влажного воздуха происходит гидролиз и выделяется фтор — вероятно, в виде фтористого водорода. Полного выделения фтора можно достичь при использовании соответствующего флюса и ускорителя. В качестве флюса предложена смесь окислов висмута и ванадия с добавкой в качестве ускорителя окиси вольфрама. Применение этой смеси позволяет применять сравнительно низкую температуру (655—665 °С). Выделяющийся фтористый водород поглощают раствором едкого натра и определяют титриметрически методом с Се(III) — ЭДТА.

Методика

Прибор показан на рис. 47. Он состоит из горизонтальной трубчатой печи с камерой длиной 30 см и диаметром 4 см и реак-

ционной кварцевой трубки с боковым отводом меньшего диаметра, охлаждаемым водой.

Для реакции используются кварцевые лодочки размером $75 \times 15 \times 12$ мм. Одна из обычных причин неполного выделения фтора — слишком низкая температура, поэтому температуру необходимо периодически контролировать, наблюдая за плавлением сульфата серебра (т. пл. 652°C), находящегося в лодочке в самой горячей части печи.

Реагенты. *Пятиокись ванадия.*

Трехокись висмута.

Висмутат натрия (примечание 1).

Окись вольфрама.

Раствор едкого натра. Растворяют 50 г реагента в 1 л воды.

Раствор индикатора п-нитрофенола. Растворяют 0,3 г кри-

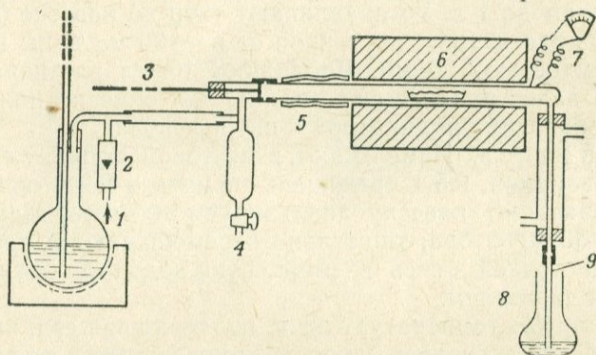


Рис. 47. Прибор для регенерации фтора пиролизом.

1 — подача воздуха; 2 — измеритель скорости потока; 3 — стержень для ввода пробы; 4 — паровой сифон; 5 — изоляция из асбестовой бумаги; 6 — печь; 7 — термопара; 8 — мерная колба емкостью 100 мл; 9 — отводная трубка, погруженная в раствор.

сталлического индикатора в воде и раствор разбавляют до 100 мл.

Раствор хлорацетатного буфера с рН 2,7. Растворяют 9,45 г монохлоруксусной кислоты в 50 мл воды. Пользуясь рН-метром, устанавливают рН раствора до 2,7, добавляя раствор едкого натра и затем разбавляя его водой до 100 мл.

Раствор индикатора ксиленолового оранжевого. Растворяют 0,067 г кристаллического реагента в смеси 25 мл воды с 25 мл спирта, разбавляют до 100 мл водой и, если необходимо, фильтруют. Каждые несколько дней готовят свежий раствор.

Порошкообразная желатина.

Раствор ацетатного буфера с рН 6. Растворяют 46 г ацетата аммония и 18 г ацетата натрия ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в 1 л воды. Пользуясь рН-метром, с помощью ледяной уксусной кислоты устанавливают рН раствора до 6.

Раствор нитрата церия(III), 0,05 М. Растворяют 21,7 г нитрата церия(III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в воде и разбавляют до 1 л.
Раствор индикатора арсеназо III. Растворяют 0,02 г кристаллического реагента в 100 мл воды, содержащей 2 капли раствора едкого натра.

Фторид натрия, чистый. Растворяют 2,5 г соды ч. д. а. в 25 мл воды в платиновой чашке емкостью 50 мл. Осторожно нейтрализуют, добавляя 40%-ную плавиковую кислоту ч. д. а. до выделения пузырьков газа плюс 1 мл в избыток. Выпаривают досуха на кипящей водяной бане, сушат в электрическом сушильном шкафу и прокаливают до постоянного веса при 500 °С.

Раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты, 0,025 М. Растворяют 9,31 г динатриевой соли ЭДТА (с $2\text{H}_2\text{O}$) в воде и разбавляют до 1 л. Устанавливают титр по навеске 0,1 г чистого фторида натрия, растворяя ее в ~ 30 мл воды в мерной колбе емкостью 100 мл. Добавляют 10 мл раствора едкого натра и далее продолжают анализ, как описано ниже, начиная с добавления индикатора *n*-нитрофенола.

Ход анализа. Измельчают в агатовой ступке смесь 1,5 г пятиоксида ванадия, 0,5 г трехоксида висмута и 0,2 г окиси вольфрама. Добавляют навеску анализируемого материала, содержащую 1—30 мг фтора, тщательно перемешивают и растирают. Сметают кисточкой смесь в кварцевую лодочку и уплотняют содержимое шпателем.

Контролируют температуру печи, поддерживая ее в интервале 655—665 °С. Регулируют скорость тока воздуха в интервале 100—110 л/ч и скорость подачи пара так, чтобы количество конденсата составляло 0,5 мл в 1 мин. Удаляют вводную трубку, по которой поступили пар и воздух, из реакционной колбы и вытирают ее досуха. Вливают в мерную колбу 10 мл раствора едкого натра и присоединяют ее к холодильнику, как показано на рис. 46. Помещают лодочку с пробой в конец реакционной трубки, вновь опускают в колбу трубку для подачи воздуха и пара и продвигают лодочку внутрь печи. Лодочку продвигают со скоростью приблизительно 4 см/мин, пока она не окажется в горячей зоне печи, при этом каждый раз возвращают стержень, которым проталкивают лодочку в холодную часть трубки. Пирогидролитическое разложение ведут в течение 30 мин после того, как печь будет нагрета до своей первоначальной температуры.

Отсоединяют сливную трубку, промывают ее не более чем 5 мл воды и промывные воды сливают в колбу. Добавляют 1 каплю раствора индикатора *n*-нитрофенола и нейтрализуют 5 н. азотной кислотой. Добавляют 0,5 мл хлорацетатного буфера и две или три капли раствора индикатора ксиленолового oran-

жевого. Если раствор окрашен в красный цвет, титруют раствором ЭДТА до появления желтой окраски, чтобы связать следовые количества соединений металлов, которые могли отогнаться из минерала или были внесены извне. Добавляют 5—10 мг желатин и точно 20 мл раствора нитрата церия (III) и нагревают приблизительно до 40 °С на водяной бане в течение 5 мин. Приливают 10 мл ~0,1 н. азотной кислоты, разбавляют до метки водой и фильтруют через сухой неплотный фильтр. Отбирают пипеткой 50 мл фильтрата в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 10 мл раствора ацетатного буфера и 1—2 мл раствора индикатора арсеназо III. Титруют раствором ЭДТА до появления красной окраски.

Проводят холостое определение, начиная с добавления в мерную колбу 10 мл раствора едкого натра.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. В присутствии значительных количеств свинца или бария для полного выделения фтора может оказаться необходимым увеличить время пирогидролиза до 40 мин. В таких случаях, а также в случае анализа сульфидных минералов 0,3 г трехокси висмута заменяют эквивалентным количеством висмута натрия. Это предотвращает отгонку соединений серы.

2. 1 мл 0,05 М раствора нитрата церия(III) эквивалентен 2,85 мг фтора. Поскольку титруется только половина гидролизата, каждый миллилитр 0,025 М ЭДТА эквивалентен 2,85 мг фтора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rankama K., Sahama Th. G., *Geochemistry*, Univ. Chicago Press, 1949, 759.
2. Goldschmidt V. M., *Geochemistry*, Oxford, 1954, 572.
3. Berzelius J. J., см. [4].
4. Hillebrand W. F., *The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks*, U. S. Geol. Surv. Bull. 700, 225, 1919.
5. Willard H. H., Winter O. B., *Ind Eng. Chem., Anal. Ed.*, 5, 7 (1933).
6. Hoffman J. I., Lundell G. E. F., *Bur. Stds. J. Res.*, 3, 581 (1929).
7. Чебуркова Е. Е., *Зав. лаб.*, 16, 1009 (1950).
8. Steiger G., *J. Am. Chem. Soc.*, 30, 219 (1908).
9. Mervin H. E., *Amer. J. Sci., 4th Ser.*, 28, 119 (1908).
10. Megregian S., *Analyt. Chem.*, 26, 1161 (1954).
11. Sarma P. L., *Analyt. Chem.*, 36, 1684 (1964).
12. Evans W. H., Sergeant G. A., *Analyst*, 92, 690 (1967).
13. Belcher R., Leonard M. A., West T. S., *J. Chem. Soc.*, 2577 (1959).
14. Belcher R., Leonard M. A., West T. S., *Talanta*, 2, 92 (1959).
15. Jeffery P. G., Williams D., *Analyst*, 86, 590 (1961).
16. Jeffery P. G., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 1355 (1962).
17. Huang W. H., Johns W. D., *Anal. Chim. Acta*, 37, 508 (1967).

23 ГЛАВА

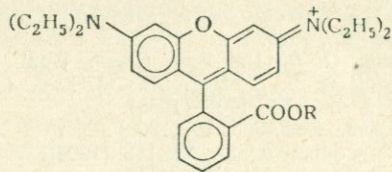
ГАЛЛИЙ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Галлий встречается в большинстве силикатных пород и минералов в концентрациях $n \cdot 10^{-4}\%$, но он, как правило, маскируется алюминием, так как эти элементы имеют близкие ионные радиусы и потенциалы ионизации (Ga^{3+} , $r=0,62 \text{ \AA}$; Al^{3+} , $r=0,51 \text{ \AA}$ [1]). Пользуясь флуориметрическим методом, Сендел [2] установил, что в верхних слоях литосферы содержится $15 \times 10^{-4}\%$ галлия; данные Сендела [2] хорошо согласуются с результатами спектрографических [3] и спектрофотометрических [4] определений.

Оливиновые и пироксеновые породы, осажденные ранее по магматической последовательности, бедны и алюминием, и галлием. Оба элемента присутствуют в больших концентрациях в поздних кристаллизатах — так, гранитные пегматиты могут содержать до $\sim 60 \cdot 10^{-4}\%$ галлия. Образцы мусковита, флогопита, лепидолита, проанализированные Бертоном с сотр. [4], содержали более $0,01\%$ галлия. Карбонатные породы и минералы, эвапориты и сульфидные минералы содержат лишь очень малые количества галлия, хотя Бертон с сотр. [4] приводят данные о необычном образце сфалерита, содержавшем $0,0111\%$ галлия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ



XIV

Чаще всего для определения галлия применяется родамин Б (XIV, $R=H$). Однако Кузнецов и Большакова [5] отметили неблагоприятное влияние карбоксильной группы на растворимость комплекса родамин и предложили использовать бутиловый эфир ($R=n$ -бутил), называемый бутилродамином. Этот реагент был применен [6] для определения галлия в необожженной свин-

цовой пыли, бокситах, медно-цинковых рудах и грейзенах кварца-топаза.

Если для определения галлия используется родамин Б, образованное с анионом хлорогаллата окрашенное в красный цвет соединение экстрагируется органическим растворителем, после чего измеряется оптическая плотность полученного раствора. Ониши и Сендел [7] показали, что экстракцию бензолом лучше всего проводить из 6 н. раствора соляной кислоты, содержащего 0,036% родамин Б. При этих условиях коэффициент распределения $Ga_{\text{бензол}}/Ga_{\text{вода}}$ при $\sim 25^\circ\text{C}$ равен примерно 0,57. Эффективность экстракции можно повысить, если к раствору добавить

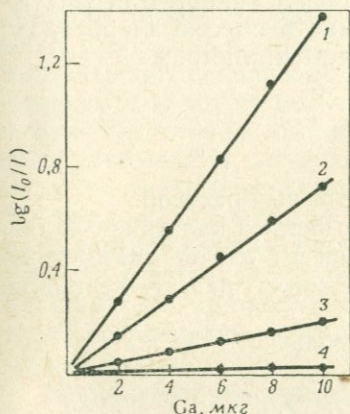


Рис. 48. Калибровочные графики для определения галлия.

Растворители: 1 — хлорбензол+четыреххлористый углерод+ацетон; 2 — бензол+ацетон; 3 — хлорбензол+четыреххлористый углерод; 4 — бензол.

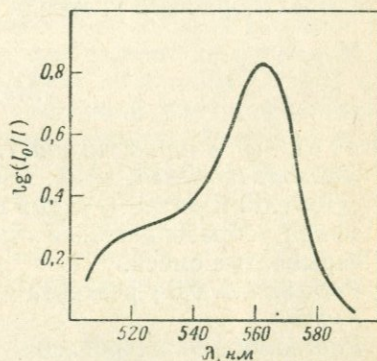


Рис. 49. Спектр поглощения хлорогаллата родамин Б (Ga 6 мкг, смесь хлорбензола, четыреххлористого углерода и ацетона).

ацетон (как рекомендуют Кузнецов и Тананаев [8]) или заменить бензол смесью хлорбензола и четыреххлористого углерода (Калкин и Райли [9]), или проделать и то и другое.

Для этих четырех методов получены калибровочные графики, показанные на рис. 48. В каждом случае галлий экстрагировали 10 мл органического растворителя из 25 мл раствора в 6 н. соляной кислоте. При этих концентрациях соблюдается закон Ламберта—Бера, и калибровочные графики прямолинейны.

Состав хлорогаллата родамин Б, согласно данным работы [10], выражается формулой $[(\text{RH})\text{GaCl}_4]$, где R — родамин Б. Спектр поглощения хлорогаллата в растворе хлорбензол — четыреххлористый углерод показан на рис. 49. Максимум поглощения наблюдается при 562 нм.

В условиях, используемых для экстракции хлорогаллата, родамин Б дает окрашенные органические экстракты с сурьмой (III), золотом (III), галлием (III) и железом (III). Кузнецов и Тананаев [8] перед экстракцией галлия восстанавливают все эти элементы до низших валентностей хлоридом титана (III). Ониши и Сендел [7] отделяют галлий от мешающих элементов предварительной экстракцией диизопропиловым эфиром. Этот же прием отделения используют и Бертон с сотр. [4], после отделения галлия они отделяют германий экстракцией четыреххлористым углеродом; этот метод применяют для определения галлия и германия из одной навески. Приводимый ниже метод состоит в отделении галлия диизопропиловым эфиром с последующей экстракцией хлорогаллата родамина Б смесью хлорбензола и четыреххлористого углерода в присутствии ацетона.

Методика

Реагенты. *Хлорид титана (III)*, ~15%-ный раствор.

Диизопропиловый эфир. Свежеперегнаный над кристаллическим едким натром, т. кип 68 °С. Как и в случае диэтилового эфира, образовавшаяся перекись может давать нестойкие взрывчатые смеси.

Родамин Б. 0,5 г реагента в 100 мл воды.

Ацетон.

Растворитель: хлорбензол — четыреххлористый углерод.

К 375 мл монохлорбензола добавляют 125 мл четыреххлористого углерода.

Стандартный запасной раствор галлия. 0,5 г чистого галлия растворяют в 50 мл 6 н. соляной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют 60 мл концентрированной соляной кислоты и доводят до метки водой. Полученный 1 н. раствор соляной кислоты содержит 0,5 мг/мл Ga.

Стандартный рабочий раствор галлия. Путем последовательного разбавления запасного раствора 1 н. соляной кислотой приготавливают раствор, содержащий 1 мкг/мл Ga.

Ход анализа. В маленький платиновый тигель берут точную навеску примерно 0,2 г тонкоизмельченной породы, добавляют 2 мл 20 н. серной кислоты; 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл фтористоводородной кислоты и нагревают на горячей плите или песчаной бане до момента появления обильных паров серной кислоты. После этого смесь охлаждают, смывают стенки тигля небольшим количеством воды и снова выпаривают, на этот раз досуха. Остаток растворяют приблизительно в 25 мл 6 н. соляной кислоты и раствор переносят в делительную воронку емкостью 100 мл.

Добавляют по каплям 15%-ный раствор хлорида титана (III) до тех пор, пока желтый раствор [окраска вызвана присутствием железа (III)] полностью не обесцветится, и добавляют несколько капель избытка. К обесцвеченному раствору приливают 10 мл диизопропилового эфира и встряхивают 20—30 с. Водную фазу сливают в другую делительную воронку, а оставшийся раствор снова встряхивают с 5 мл диизопропилового эфира. Экстракцию повторяют с новой порцией (5 мл) эфира, водный слой отбрасывают, органические экстракты объединяют в стакане емкостью 50 мл.

Эфир выпаривают в вытяжном шкафу и к сухому остатку добавляют 15 мл 6 н. соляной кислоты. Раствор осторожно нагревают и переносят в плоскодонную колбу емкостью 100 мл. Стакан смывают небольшим количеством 6 н. соляной кислоты, добавляют в колбу промывные воды, разбавляют до объема 25 мл также 6 н. соляной кислотой, добавляют по каплям раствор хлорида титана (III) до появления устойчивой бледно-фиолетовой окраски, указывающей на присутствие избытка хлорида титана, и оставляют стоять на 10 мин. После этого добавляют 2 мл водного раствора родамина Б, затем 5 мл ацетона, хорошо перемешивают и оставляют стоять на 1 ч. Добавляют пипеткой 10 мл растворителя (хлорбензол — четыреххлористый углерод) и энергично встряхивают, чтобы хлорогаллат экстрагировался органической фазой.

После того как произойдет полное разделение фаз, нижний органический слой переносят в кювету l 1 см и измеряют на спектрофотометре оптическую плотность при 562 нм. Одновременно измеряют оптическую плотность холостого раствора, приготовленного таким же образом.

Построение калибровочного графика. В отдельные плоскодонные колбы емкостью 100 мл переносят аликвотные (0—10 мл) части стандартного раствора галлия, содержащие 0—10 мкг галлия, и доводят содержимое каждой колбы до 25 мл 6 н. соляной кислотой. Экстрагируют галлий как хлорогаллат (см. выше) и измеряют оптические плотности полученных растворов указанным выше способом. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации галлия (рис. 48).

ПРИМЕЧАНИЕ

Если растворители не доброкачественные, то экстракты хлорогаллата могут заметно обесцвечиваться. Чтобы избежать этого, смесь растворителей оставляют стоять над концентрированной кислотой на несколько дней, отделяют органический слой, встряхивают его сначала с водным раствором едкого натра и затем с водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahrens L. H., Geochim. Cosmochim. Acta, 2, 155 (1952).
2. Sandell E. B., Amer. J. Sci., 247, 40 (1949).
3. Goldschmidt V. M., Peters C., Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, Maths. Phys. Kl. III, 31, 141 (1931).
4. Burton J. D., Culkin F., Riley J. P., Geochim. Cosmochim. Acta, 16, 151 (1959).
5. Кузнецов В. И., Большакова Л. И., ЖАХ, 15, 523 (1960).
6. Скробкова Л. М., ЖАХ, 16, 422 (1961).
7. Onishi H., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 13, 159 (1955).
8. Кузнецов В. К., Тананаев Н. А., Известия высш. учебных заведений, химия и хим. технология, 2, 840 (1959).
9. Culkin F., Riley J. P., Analyst, 83, 208 (1958).
10. Culkin F., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 24, 413 (1961).

24 ГЛАВА

ГЕРМАНИЙ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Различия в содержании германия в разных типах изверженных силикатных пород очень незначительны; большинство силикатов содержат $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ % германия.

Ониши [1] приводит средние значения концентрации германия в силикатных породах, в основном Японии (табл. 22). Подобные, хотя и несколько завышенные данные приводят Бертон Калкин и Райли [2] и несколько заниженные данные для изверженных пород, главным образом США, приводит Вардани [3]. Содержание германия в сланцах и аналогичных осадочных породах сопоставимо с его содержанием в изверженных силикатных породах [4]. Карбонатные породы содержат очень мало германия. Сульфидные минералы также содержат всего около $1 \cdot 10^{-4}$ % германия, хотя Бертон с сотр. [2] для одного об-

Таблица 22

Содержание германия
в некоторых изверженных породах

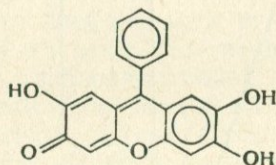
Тип породы	Ge, $\mu \cdot 10^{-4}$ %
Граниты	1,3
Породы промежуточного состава	1,5
Базальты и диабазы	1,3
Габбро	1,2
Ультраосновные	1,0

различных породах сопоставимо с его содержанием в изверженных силикатных породах [4]. Карбонатные породы содержат очень мало германия. Сульфидные минералы также содержат всего около $1 \cdot 10^{-4}$ % германия, хотя Бертон с сотр. [2] для одного об-

разца сфалерита из Дербишира приводит значение $116 \cdot 10^{-4}\%$, а Бруэр, Кокс и Моррис [5] сообщают о содержании в сфалеритах нескольких районов (главным образом Англии) до $670 \cdot 10^{-4}\%$ германия. Отмечено концентрирование германия в угле отдельных пластов — было обнаружено, что содержание германия в золе достигает 1%.

Известно несколько очень редких минералов, содержащих германий, например германит, сульфид меди, германия и мышьяка, и аргиродит Ag_8GeSe_6 , с которыми едва ли придется встретиться при анализе силикатных пород. Многие силикатные минералы содержат до 0,01% германия, возможно благодаря замещению Si^{4+} ($r=0,39 \text{ \AA}$) на Ge^{4+} ($r=0,44 \text{ \AA}$).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ*



XV

Интерес к свойствам германия привел к появлению значительного количества работ, касающихся его определения. Предложен ряд реагентов для спектрофотометрического определения германия; среди них наиболее популярным является фенилфлуорон — 9-фенил-2,3,7-триокси-6-флуорон, или 2,3,7-триокси-9-фенилксантенон-6 (XV). Фенилфлуорон был предложен Гиллисом, Хосте и Клейесом [6] как реагент для качественной пробы на германий. Позднее Клули [7, 8] изучил возможность его применения для определения германия в присутствии широкого круга других элементов**. Комплекс, образуемый германием с фенилфлуороном, имеет максимум оптической плотности при 504 нм (рис. 50), и растворы этого комплекса подчиняются закону Ламберта—Бера при концентрациях германия, характерных для силикатных пород (рис. 51).

* См. монографию Назаренко В. А., Аналитическая химия германия, изд-во «Наука», М., 1973.

** О применении фенилфлуорона для фотометрического определения германия см. также Назаренко В. А., и др., Методы определения и анализа редких элементов, Изд-во АН СССР, М., 1961, стр. 428, и монографию Назаренко В. А., Антонович В. А., Триоксифлуороны, изд-во «Наука», М., 1973.— Прим. ред.

Хотя автор работы [9] считает, что в предварительном отделении германия нет необходимости, большинство авторов рекомендуют или дистилляцию, или экстракцию германия из раствора соляной кислоты как способ отделения от других элементов. Дистилляция позволяет также сконцентрировать германий в малом объеме и освободиться от всех элементов, за исключением некоторых количеств серы, мышьяка, сурьмы и олова, присутствующих в анализируемой породе. Обычно эти элементы присутствуют в силикатных породах в таком небольшом количестве, что не мешают определению.

Метод экстракции, описанный Шнейдером и Сенделом [10], также обычно выполняют в среде соляной кислоты. Для обычно встречающихся количеств германия достаточно однократной экс-

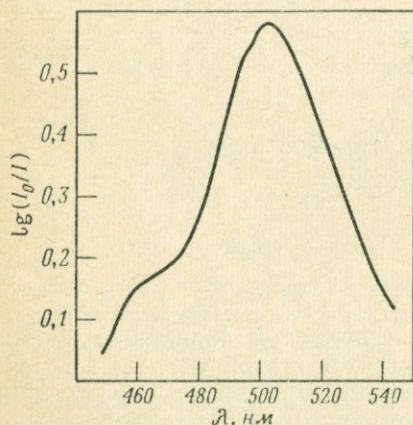


Рис. 50. Спектр поглощения комплекса германия с фенилфлуороном (кюветы l 1 см, Ge 5 мкг/мл).

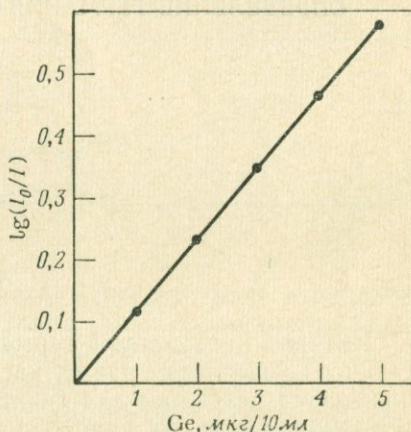


Рис. 51. Калибровочный график для определения германия фенилфлуороном (кюветы l 1 см; λ 504 нм).

тракции равным объемом четыреххлористого углерода. Однако позднее Бертон с сотр. [2] установили, что за одну операцию экстрагируется только 85—90% германия, и рекомендовали проводить три последовательные экстракции. Чтобы предотвратить экстракцию других элементов четыреххлористым углеродом, рекомендуется добавлять ЭДТА [11].

Силикатные породы и минералы разлагают выпариванием со смесью серной, азотной и плавиковой кислот. После удаления избытка серной кислоты остаток растворяют в соляной кислоте. Хиббинетт и Сендел [12] показали, что этот метод разложения можно применить для проб, содержащих вплоть до 0,05% хлора, не опасаясь потери германия вследствие образования летучего

тетрахлорида германия. По-видимому, в указанных условиях образуется нелетучая фторогерманиевая кислота.

Методика

Реагенты. *Четыреххлористый углерод.*

Раствор ЭДТА. 1 г динатриевой соли растворяют в воде и разбавляют до 200 мл.

Раствор гуммиарабика. 0,1 г гуммиарабика растворяют примерно в 80 мл кипящей воды, фильтруют и разбавляют до 100 мл водой.

Раствор фенолфталеина. 0,05 г твердого реагента растворяют в 75 мл этанола и 5 мл 5 н. серной кислоты при нагревании на кипящей водяной бане, затем охлаждают и разбавляют до 100 мл водой.

Стандартный запасной раствор германия. 0,036 чистой окиси германия помещают в маленький стакан, добавляют 0,5 г едкого натра и 20 мл воды. Полученный раствор переносят в мерную колбу и разбавляют водой до объема 250 мл; конечная концентрация германия 100 мкг/мл.

Стандартный рабочий раствор германия. 10 мл запасного раствора разбавляют в мерной колбе до объема 1 л; концентрация германия в растворе 1 мкг/мл.

Ход анализа. В платиновую чашку берут точную навеску примерно 0,5 г тонкоизмельченной силикатной породы и разлагают нагреванием с 3 мл 20 н. серной кислоты, 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл концентрированной плавиковой кислоты, дают ему охладиться, смывают стенки чашки небольшим количеством воды и вновь нагревают до появления паров. При разложении образца следует избегать продолжительного и интенсивного дымления серной кислоты. К охлажденному образцу добавляют 5 мл воды и в течение нескольких минут нагревают почти до кипения, чтобы разрушить остаток. Охлажденную смесь переносят в делительную воронку, выполняя эту операцию при помощи 5 мл концентрированной соляной кислоты. Воронку закрывают и оставляют стоять, периодически помешивая, пока не растворится весь твердый материал, если остаток не растворяется, выдержка должна составлять 30 мин. При выпаривании материалов, содержащих много кальция или бария, образуются нерастворимые сульфаты, но они не мешают определению.

К полученному раствору добавляют такое количество соляной кислоты, чтобы конечная концентрация ее составила 9 моль/л, хорошо перемешивают и охлаждают до температуры ниже 25 °С. После этого добавляют 10 мл четыреххлористого углерода и энергично встряхивают в течение 2 мин. Органический слой

сливают в маленький стакан и проводят еще две последовательные экстракции двумя порциями четыреххлористого углерода по 10 мл каждая. Органические экстракты объединяют в делительной воронке, добавляют *точно* 5 мл воды, содержащей 1—2 капли 0,01 М раствора едкого натра, и встряхивают 2 мин. Органическую фазу отбрасывают, водный раствор переносят в мерную колбу емкостью 10 мл, добавляют 1 мл 10 н. серной кислоты, 0,4 мл раствора ЭДТА, 2,4 мл этанола, 0,4 мл раствора гуммиарабика и 0,6 мл раствора фенолфталеона. Прибавляя воду, доводят объем раствора до метки, перемешивают, оставляют стоять в течение 1 ч при 25 °С и ниже. Измеряют оптическую плотность раствора относительно воды в кювете l 1 см на спектрофотометре при 504 нм. Если температура раствора превышает 25 °С, колбу помещают на 30 мин в водяную баню с температурой 20 °С и, прежде чем вести измерения, оставляют стоять при комнатной температуре на 30 мин. Параллельно измеряют оптическую плотность холостого раствора, приготовленного аналогичным образом.

Построение калибровочного графика. Аликвотные части (1—5 мл) стандартного раствора, содержащие 1—5 мкг германия, переносят в мерные колбы емкостью 10 мл каждая. Добавляют, как описано выше, в каждую колбу 10 н. серную кислоту, раствор ЭДТА, этанол, гуммиарабик и раствор фенолфталеона. Разбавляют полученные растворы водой до объема 10 мл и после выдержки измеряют оптическую плотность при 504 нм так же, как и анализируемого раствора. По полученным данным строят график зависимости оптической плотности раствора от концентрации германия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Onishi H.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 686 (1956).
2. *Burton J. D., Culkin F., Riley J. P.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **16**, 151 (1959).
3. *El Wardani S. A.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **13**, 5 (1957).
4. *Heide F., Koerner D.*, Chem. Erde, **23**, 104 (1963).
5. *Brewer F. M., Cox J. D., Morris D. F. C.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **8**, 131 (1955).
6. *Gillis J., Hoste J., Claeys A.*, Anal. Chim. Acta, **1**, 302 (1947).
7. *Cluley H. J.*, Analyst, **76**, 523 (1951).
8. *Cluley H. J.*, *ibid.*, **76**, 530 (1951).
9. *Дехтрикян С. А.*, Известия АН Армянской ССР, Науки о Земле, **19**, 97 (1966).
10. *Schneider W. A., Sandell E. B.*, Mikrochim. Acta, **1954**, 263.
11. *Burton J. D., Riley J. P.*, Mikrochim. Acta, **1959**, 586.
12. *Hybbinette A. G., Sandell E. B.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 715 (1942).

ВОДОРОД

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

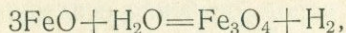
Водород в силикатных породах встречается в различных формах: в виде свободного, или элементного, водорода, органически связанного, адсорбированной влаги, кристаллизационной воды, «связанной воды» и в виде гидроксильных групп, присутствующих в решетке многих минералов. Некоторые из этих форм не всегда удается различить, особенно если силикатные минералы подверглись процессам разрушения и представлены новыми, более гидратированными образцами.

СВОБОДНЫЙ ВОДОРОД

Несмотря на то что силикатные породы при прокаливании выделяют заметные объемы водорода, отнюдь не всегда водород присутствует в породе в свободной, или элементной, форме.

Проведя анализ нескольких образцов изверженных пород, Джеффри и Киппинг [1] заметили, что количества выделяющегося водорода были меньше тех, которые могли бы образоваться при восстановлении присутствовавшей в минерале воды, и что воспроизводимость результатов была весьма приблизительной (табл. 23).

Тохтуев и Французова [2] показали, что свободный водород, встречающийся в метаморфических породах, выделяется в процессе измельчения образца под вакуумом без нагревания (метод Елинсон [3]). Присутствие водорода можно объяснить образованием магнетита в процессе метаморфизма



хотя такое допущение едва ли реально, так как водород мог выделиться из силикатов, содержащих незначительное количество магнетита или не содержащих его. Шорохова [4] также указывает на широкое распространение свободного водорода в осадочных породах.

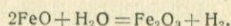
Методы, обычно применяемые для определения свободного водорода в силикатных породах, предусматривают нагревание проб или измельчение их в вакууме. Кроме водорода, при этом выделяются и другие газы. Полученные смеси газов анализи-

Таблица 23

**Газообразный водород, образующийся при прокаливании
некоторых изверженных пород**

Анализируемый материал	Содержание водорода		
	найдено		вычислено ^а
	объемн. %	вес. %	вес. %
Гранит R 117, Шетландские острова	55,0	0,0019	0,005
	65,0	0,0022	
Гранит R 138, Корнуэлл	720	0,025	0,030
	700	0,024	
Гранит G-1, Уэстрели, Род-Айленд	122	0,0042	0,014
	125	0,0043	
Диабаз W-1, Сентервилл, Вирджиния	127	0,0045	0,122
	260	0,0087	
	210	0,0068	

^а Зная содержание FeO, количество образующегося водорода рассчитывают по реакции



руются с помощью газоанализатора; для этой цели можно использовать приборы для измерения давления или объема, приборы, позволяющие перевести водород в воду (образующаяся вода поглощается и взвешивается), или более совершенный прибор типа используемого в газовой хроматографии [5].

ОРГАНИЧЕСКИЙ ВОДОРОД

Органический материал является существенным компонентом многих силикатных пород, особенно осадочного происхождения, где часто содержится до 5% «углефицированного вещества». Для экстракции части органического материала, обычно не превышающей 5—15% общего его количества, часто применяют органические растворители; по составу и свойствам такая органическая фракция минерала напоминает нефть, и ее анализируют соответствующими методами. Другую часть органического вещества, известного как «гуминовые кислоты», можно экстрагировать водной щелочью. Оставшуюся часть, известную как нерастворимый органический материал, или «кероген», выделяют кислотным выщелачиванием (соляной и плавиковой кис-

лотами для удаления карбонатов и силикатов) [6]. Этот метод описан более подробно на стр. 178. Нерастворимый органический материал переводят в углекислый газ сжиганием в токе кислорода, затем поглощают и взвешивают.

ВОДА, ВЫДЕЛЯЮЩАЯСЯ ПРИ 105 °С

«Гигроскопическая вода», «влага», «вода, выделяющаяся при 105 °С», «несвязанная вода» — все эти термины применяют при описании потери веса измельченного образца породы при нагревании до постоянного веса при 105 °С. Результаты такого опре-

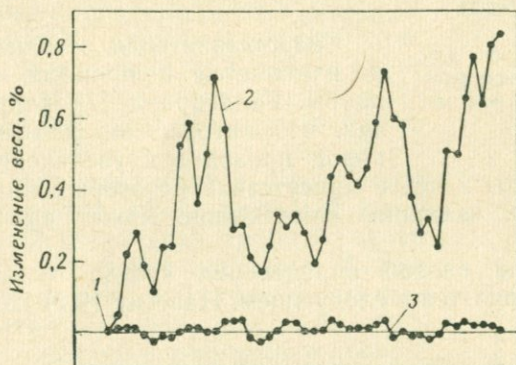


Рис. 52. Изменение веса двух измельченных силикатных пород при выдерживании на воздухе.

1 — измельченный материал; 2 — хлоритизированный базальт; 3 — гранит.

деления используют для того, чтобы получить данные о содержании «свободной» (в отличие от «связанной») воды. Но эти результаты нельзя считать вполне достоверными, поскольку при анализе легко разлагаемых минералов (таких, как цеолиты) вместе со свободной водой выделяется и некоторое количество связанной воды, в то время как при разложении других минералов свободная вода выделяется не полностью. Однако такое определение всегда включают в перечень тринадцати компонентов — необходимого минимума при полном анализе любой силикатной породы.

В практике некоторых лабораторий принято удалять эту «влагоу» или «гигроскопическую воду» просушиванием измельченной породы при температурах 105—110 °С и указывать в результатах, что «материал высушен при 105 °С». Этот метод не следует применять, если анализируемый образец содержит большое количество хлорита, так как такой высушенный материал будет, вероятно, очень гигроскопичен. Вес проб часто

заметно изменяется в течение нескольких дней, даже если эти пробы предварительно не высушивались. Так, приведенные на рис. 52 кривые показывают, что хлоритизированный базальт меняет свой вес на 0,73% в сравнении с первоначальным, а гранит, измельченный и оставленный на воздухе на то же время, что и измельченный базальт, меняет вес только на 0,03%. При анализе хлоритизированных пород желательнее одновременно брать все навески, необходимые для определения «гигроскопической воды», общей воды и для основных компонентов.

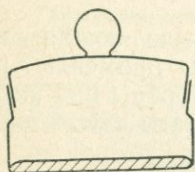


Рис. 53. Прибор для определения потери веса в результате нагревания при 105° С.

Содержание воды в силикатной породе изменяется в процессе измельчения пробы. Гиллебранд [7], например, показал, что интенсивное измельчение ряда пород приводит к увеличению содержания в них воды и что в присутствии некоторых минералов, например гипса, излишнее измельчение может вызвать потерю воды.

Простейший способ определения «воды, выделяемой при 105° С», заключается в следующем. Навеску (2 г) измельченного

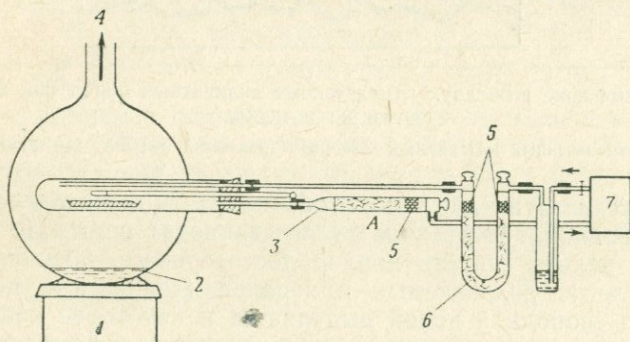


Рис. 54. Прибор для прямого определения воды, выделяемой нагреванием при 105° С.

1 — горячая плита; 2 — изобутиловый спирт; 3 — бумажная спираль; 4 — холодильник; 5 — стеклянная вата; 6 — безводный перхлорат магния; 7 — насос.

образца высушивают при нагревании в электрическом сушильном шкафу 2—3 ч (и более) до получения постоянного веса и определяют потерю веса. Ранее для этой цели использовались толуоловые бани, теперь их не применяют. Некоторые породы, содержащие много закисного железа, не удается высушить до постоянного веса, так как при температуре высушивания происходит их непрерывное медленное окисление. Многие породы по-

сле полного высушивания становятся гигроскопичными, поэтому их взвешивают в плотно закрытых бюксах (рис. 53).

Трудностей, связанных со взвешиванием очень гигроскопичного материала и с присутствием большого количества легко окисляемого закисного железа, можно избежать, проводя прямое определение выделяемой воды.

Для этой цели можно использовать показанную на рис. 54 установку, предложенную Джеффри и Вильсоном [8]. В установке имеется закрытая циркуляционная система, включающая маленький электрический насос, камеру для нагрева, где с помощью кипящего изобутилового спирта поддерживается температура 104—105 °С (термостатический контроль блока нагревания при 105 °С более удобен), две адсорбционные трубки и содержащий ортофосфорную кислоту барботер, используемый для определения скорости тока воздуха через прибор. Прежде чем поместить в прибор пробу, трубку А заменяют короткой стеклянной трубкой, включают насос и в течение примерно 30 мин сушат в системе воздух. Трубку А взвешивают, вставляют в прибор, помещают в прибор лодочку с пробой и непрерывно пропускают через установку воздух, пока вся вода, выделившаяся из пробы, не адсорбируется

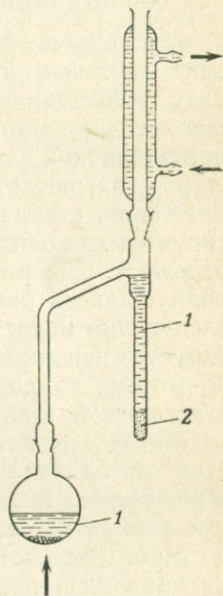


Рис. 55. Прибор Дина и Старка для определения содержания воды.

1 — толуол; 2 — вода.

ся в трубке А. Практически прибор находится в работе около 2 ч; этого достаточно, чтобы выделить из пробы всю воду, включая и конденсат, который может осесть на холодных частях камеры для нагрева.

При проведении холостого опыта вес трубки А не должен увеличиться более чем на 0,1 мг. В трубку А, которую применяют вместо более удобной U-образной трубки, помещают бумажную спираль, чтобы предотвратить засорение перхлоратом магния при адсорбции больших количеств воды. Открытый конец трубки во время взвешивания закрывают стеклянной пробкой. Полностью подготовленная трубка вместе с пробкой весит 20—25 г.

Метод Дина и Старка. Сланцы и некоторые выветренные изверженные породы, содержащие несколько процентов влаги,

часто теряют часть этой воды в процессе подготовки пробы. Для таких материалов и для глин, которые нельзя подготовить к химическому анализу без сушки, приблизительное содержание влаги можно определить методом Дина и Старка [9]. Навеску (20—50 г) грубоизмельченного и колотого материала кипятят с толуолом в специальном приборе с обратным холодильником (рис. 55). Выделяющуюся при 105 °С влагу собирают в боковую трубку, калиброванную непосредственно в миллилитрах.

ОБЩАЯ ВОДА

При определении общей воды анализируемую пробу нагревают при высокой температуре, собирают всю выделившуюся воду и взвешивают ее. Один из первых методов определения общего содержания воды предложен Пенфильдом [10]. Пробу, помещенную в выдутый на конце тугоплавкой стеклянной трубки шарик, нагревают при температуре немного ниже температуры плавления стекла. После того как выделившаяся вода сконденсируется на холодной части трубки, нагревавшуюся часть трубки отрезают. Содержание воды в пробе определяют, взвешивая холодную часть трубки до и после просушивания. Метод имеет следующие недостатки: во-первых, выделяющаяся вода конденсируется неполностью, особенно в условиях низкой влажности, и, во-вторых, трудно добиться полного удаления всей воды, присутствующей в образце, при выбранной температуре.

Метод Пенфильда, однако, имеет ряд достоинств: это простой метод анализа, провести который можно достаточно быстро, именно поэтому были разработаны его усовершенствованные варианты (см., например, работы [11—13]).

Метод Курвилля—Пенфильда [11]. Как и в первоначальном методе Пенфильда, помещенную в стеклянный шарик пробу после нагревания отрезают, а оставшуюся часть стеклянной трубки взвешивают до и после сушки. Чтобы повысить эффективность выделения воды из пробы, образец предварительно смешивают с окисью свинца (глетом). Смесь сплавляют при нагревании и трубку при этом осторожно вращают. Если в пробе присутствуют такие летучие компоненты, как фтор, необходимы дополнительные меры предосторожности.

Аналогичный метод для работы с микроколичествами веществ описан ранее Сенделом [14]. Образец весом 20—30 мг перед прокаливанием смешивают с глетом, если в породе присутствует фтор или другие летучие вещества, либо с известью, если при нагревании выделяются трехокись серы или хлористый водород.

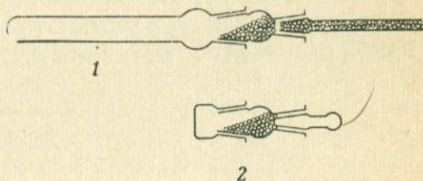
Метод Шапиро—Браннока—Пенфильда [12]. Этот метод используется как часть схемы быстрого полного анализа сили-

катных пород. Пробу нагревают с вольфраматом натрия в трубке из стекла пирекс, выделившуюся воду собирают кусочком фильтровальной бумаги и взвешивают. Фильтровальная бумага удерживает не всю воду, поэтому необходимо вводить эмпирическую поправку. Если выделено менее 20 мг воды, вес ее увеличивают на 10%, если же выделено более 20 мг воды, то вес воды увеличивают на 2 мг.

Метод Харвея—Пенфильда [13]. Пробу помещают в кварцевую трубку и выделяющуюся при нагревании воду адсорбируют безводным хлористым кальцием; трубка с хлористым кальцием непосредственно примыкает к камере для нагревания. Вильсон [15] усовершенствовал первоначальный вариант метода Харвея. Он применил безводный перхлорат магния и заменил в приборе стеклянные колпачки гильзами из тефлона (рис. 56). Используя

Рис. 56. Прибор Вильсона для определения содержания общей воды в силикатных породах.

1 — в собранном для работы виде; 2 — в собранном для взвешивания виде.



такие гильзы, можно проводить нагрев при более высоких температурах. Нагревание проводят в течение 1 ч, хотя в некоторых случаях достаточно и 10 мин. До прокаливания и после него адсорбционную трубку закрывают крышкой и пробкой для взвешивания.

Однако в условиях метода Пенфильда и его модифицированных вариантов многие минералы разлагаются неполностью и при нагревании этих минералов при более высоких температурах можно получить добавочное количество воды. Именно так ведут себя тальк, топаз, ставролит, кордиерит и эпидот. Кроме того, как уже указывалось ранее, выделившуюся воду не всегда удается собрать полностью, в то же время такие летучие компоненты, как сера и фтор, иногда адсорбируются и взвешиваются вместе с водой. Совершенно другой метод определения общего содержания воды описан Гровсом [16]. Анализируемый материал помещают в лодочку из окиси алюминия или платины и нагревают до температуры 1000° С в кварцевой трубке на газовой горелке или в электрической печи и выделяющуюся воду собирают в трубке, заполненной адсорбентом, например перхлоратом магния. Трубку с адсорбентом взвешивают до и после прокаливания. Этим методом можно одновременно определять содержание других летучих компонентов, в частности фтор, серу и окислы серы [16]. Если проводить нагрев в платиновой лодочке и смешивать образцы с флюсом, например вольфраматом

натрия, разложение даже таких трудновскрываемых минералов, как ставролит, заканчивается в приемлемое время. В качестве флюсов можно использовать также соду и метафторборат. При использовании флюсов в холостых опытах наблюдается сравнительно большое увеличение веса.

Пытаясь уменьшить величину холостых опытов, Джеффери и Вильсон [8] применили «замкнутую циркуляционную систему» и в методе прокаливания, описанном Гровсом, и при простом сплавлении смеси равных весовых частей вольфрамата натрия и борного стекла. В холостом опыте вес трубки с адсорбентом в каждом отдельном случае не должен увеличиваться более чем на 0,1 мг, если применяется замкнутая циркуляционная система. Если воздух пропускать через прибор, как описано Гровсом [16], на начальной стадии работы вес трубки с адсорбентом в холостом опыте увеличивается на несколько миллиграммов, но через несколько дней работы это увеличение снижается до $\sim 0,5$ —1 мг и становится постоянным.

Методика

Оборудование. Пробу в лодочке из окиси алюминия или неглазурованного фарфора помещают в кварцевую трубку, лодочку предварительно прокаливают до 1000 °С. Ток воздуха от маленького циркуляционного электрического насоса проходит через трубку, заполненную адсорбентом — перхлоратом магния и асбестом (пропитанным содой), над пробой, через слой основного хромата свинца и далее через предварительно взвешенную адсорбционную трубку, содержащую безводный перхлорат магния. После этого воздух проходит через барботер с ортофосфорной кислотой (с помощью барботера определяется скорость циркуляции воздуха через прибор), и далее система замыкается на насос. Слой основного хромата свинца, удерживаемый на месте при помощи медных спиралей, нагревают до температуры 300—400 °С, чтобы обеспечить поглощение окислов серы [17]. Для этой цели можно использовать также медную проволоку и пемзу, насыщенную серебром, но этот адсорбент нагревают до 700—750 °С. Широкий конец кварцевой трубки закрывают силиконовой резиновой пробкой.

Адсорбционную трубку заменяют короткой стеклянной трубкой и в течение часа сушат воздух внутри аппарата циркуляцией. В течение этого времени набивку нагревают до рабочей температуры. Затем трубку взвешивают и заменяют. Навеску, помещенную в лодочку из инертного материала, вводят в печь, которую после этого нагревают до максимальной температуры и поддерживают эту температуру в течение 1 ч. Трубку А от-

соединяют от прибора, помещают в шкаф весов на 45 мин и взвешивают.

Основной недостаток методов типа описанного Гровсом заключается в том, что в течение одного дня можно выполнить не более трех определений, так как следующее определение можно проводить только после того, как трубчатая печь остынет. Чтобы повысить пропускную способность установки, Райли [18] предложил постепенно вводить пробу в горячую зону печи, где поддерживается высокая температура, достаточная для того, чтобы выделить всю воду в течение приблизительно 20 мин (рис. 32). Этот прием позволяет выполнить за один рабочий день двенадцать определений. Большинство пород выделяет всю воду полностью при 1100 °С, при анализе труднорастворимых минералов, например топаза, эпидота, ставролита и т. д., температуру повышают до 1200 °С. При такой высокой температуре можно также определять содержание углекислого газа, присутствующего в анализируемом материале; с этой целью в адсорбционную цепь включают трубку, наполненную пропитанным содой асбестом. Чтобы избежать влияния серы, в адсорбционную цепь помещают трубку с пемзой, пропитанной серебром, и барботер с насыщенным раствором трехоксида хрома в ортофосфорной кислоте. В качестве газа-носителя используют азот из баллона. В холостом опыте при определении воды увеличение веса составляет 0,1 мг/ч и при определении углекислого газа — 0,2 мг/ч.

На стр. 171 подробно рассматривается определение углекислого газа и воды указанным методом.

«ПОТЕРЯ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ»

При прокаливании измельченной породы до температуры 1000 °С и выше выделяется водород и другие газы, вместе с адсорбированной и кристаллизационной водой удаляется часть (или вся) связанной воды. Карбонатные минералы разлагаются более или менее полно. При этом выделяется углекислый газ, испаряются некоторые, но отнюдь не все щелочные металлы, возможны потери фтора и серы, окисляется часть закисного железа и серы. Арифметическую сумму весовых изменений принимают за «потерю при прокаливании». Лишь в редких случаях эта величина характеризует содержание общей воды в материале, поэтому этот анализ не заменяет определения воды. Данные о «потере при прокаливании» не представляют собой ценности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeffery P. G., Kipping P. J., Analyst, 88, 266 (1963).
2. Тохтуев Г. В., Французова Т. А., Геохимия, 1963, 961.
3. Елинсон М. М., Известия АН СССР, отд. техн. наук, 2 (1949).

4. *Шорохов Н. Р.*, Труды (Союзная геологопоисковая контора), вып. 1, 1960.
5. *Jeffery P. G., Kipping P. J.*, *Cas Analysis by Gas Chromatography*, Pergamon, Oxford, 1964.
6. *Forsman J. P., Hunt J. M.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 15, 170 (1958).
7. *Hillebrand W. F.*, *U. S. Geol. Surv. Bull.* 700, 1919.
8. *Jeffery P. G., Wilson A. D.*, *Analyst*, 85, 749 (1960).
9. Согласно Британского стандарта 756 : 1952.
10. *Penfield S. L.*, *Am. J. Sci. 3rd Ser.*, 48, 31 (1894).
11. *Courville S.*, *Canad. Mineral.*, 7, 326 (1962).
12. *Shapiro L., Brannock W. W.*, *Analyt. Chem.*, 27, 560 (1955).
13. *Harvey C. O.*, *Bull. Geol. Surv. Gt. Brit.*, (1), 8 (1939).
14. *Sandell E. B.*, *Mikrochim. Acta*, 38, 487 (1951).
15. *Wilson A. D.*, *Analyst*, 87, 598 (1962).
16. *Groves A. W.*, *Silicate Analysis*, Allen & Unwin, 2nd ed., 95, 1951.
17. *Rood R. de*, *Amer. Chem. J.*, 12, 226 (1890).
18. *Riley J. P.*, *Analyst*, 83, 42 (1958).

26 ГЛАВА

ИНДИЙ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Данные о содержании индия в изверженных породах приведены лишь в немногих работах, а результаты определения содержания индия в силикатных породах из различных районов весьма противоречивы (табл. 24).

Определение индия наиболее целесообразно проводить методом нейтронной активации [5], так как для определения индия требуется высокая чувствительность, которой трудно добиться при использовании методов эмиссионной спектрографии или спектрофотометрии.

В работе [8] кратко описан предложенный Розбианской* спектрофотометрический метод определения индия из больших навесок. Навеску силикатного материала (5 г) растворяют в смеси серной и плавиковой кислот, а нерастворимый материал сплавляют с бисульфатом калия. Железо, титан и другие элементы, включая индий, осаждают аммиаком и после растворения в 5 н. бромистоводородной кислоте извлекают индий экстрак-

* См. определение индия в касситерите из навески 0,1—0,2 г (*Розбианская А. А.*, Труды института минералогии, геохимии и кристаллографии редких элементов, вып. 6, М., 1961, стр. 138).— *Прим. ред.*

Таблица 24

Содержание индия в некоторых силикатных породах
(г/т или $n \cdot 10^{-4}\%$)

Граниты	Породы промежуточного состава	Базальты	Габбро	Ультраосновные породы	Литература
0,05			а		1
0,12					2
2,0			0,3		3
0,26		0,22	0,015	0,013	4
0,026 (G-1)		0,064 (W-1)			5
(0,09) ^б			0,054—0,18		6
0,07			0,12	0,33	7
Основные породы					
0,17	0,05		0,07	0,04	8

а Ниже предела обнаружения.

б Кислый гранофир или микрогранит, 75% SiO₂.

цией эфиром. Из раствора в эфире индий вновь переводят в водную фазу, экстрагируя 6 н. соляной кислотой, содержащей перекись водорода.

В 2 н. бромистоводородной кислоте, содержащей аскорбиновую кислоту, индий образует комплекс с родамином С и его экстрагируют смесью бензола и эфира (3:1). Определение заканчивают визуальным сравнением с экстрактами, приготовленными из стандартного раствора индия. Если содержание индия превышает 2 мкг/мл, растворы сравнивают в проходящем свете, если же концентрация индия не достигает 2 мкг/мл, сравнивают по флуоресценции в ультрафиолетовом свете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боровик С. А., Прокопенко Н. М., Покровская Т. Л., ДАН СССР, 25, 620 (1939).
2. Виноградов А. П., Геохимия, 1, 6 (1956).
3. Preuse F., Zeit. angew. Mineral., 3, 8 (1940).
4. Shaw D. M., Geochim. Cosmochim. Acta, 2, 185 (1952).
5. Smales A. A., Smit J. van R., Irving H. M., Analyst, 82, 539 (1957).
6. Wager L. R., Smit J. van R., Irving H. M., Geochim. Cosmochim. Acta, 13, 81 (1958).
7. Brooks R. R., Ahrens L. H., Geochim. Cosmochim. Acta, 23, 145 (1961).
8. Иванов В. В., Геохимия, 12, 1101 (1963).

27 ГЛАВА

ЖЕЛЕЗО

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Железо является одним из наиболее распространенных элементов, его содержание в земной коре составляет примерно 5%; по распространенности оно занимает четвертое место после кислорода, кремния и алюминия. Хотя самородное железо встречается редко (все же несколько таких районов известно), другие железосодержащие минералы широко распространены (табл. 25). Силикатные минералы, а следовательно, и силикатные породы значительно отличаются по содержанию железа. Гортонолит и подобные ему основные породы могут содержать 35—40% железа (в расчете на FeO), в то время как многие кислые породы содержат не более 1% суммы окислов железа (в расчете на $FeO + Fe_2O_3$).

Таблица 25

Содержание железа в некоторых породах и минералах

Fe, %	Окислы	Карбонаты	Силикаты	Сульфиды
100	Магнетит Гематит			
75				
50	Гётит Лимонит	Сидерит	Фаялит	Пирротин Пирит
25	Ильменит	Анкерит	(многие силикатные минералы)	Арсенопирит
0				

В данных анализа силикатных пород обычно указывается содержание как закисного, так и окисного железа (в виде окислов). Окисное железо часто связано с алюминием, а закисное железо — с магнием. Эта последняя ассоциация наблюдается в минералах, которые по составу и свойствам занимают проме-

жуточное положение между чисто железистым и чисто магнезиальными конечными членами. Простейший ряд таких минералов представляют ортосиликаты группы оливина, конечными членами которого являются форстерит Mg_2SiO_4 и фаялит Fe_2SiO_4 . Общая формула оливина $(Mg, Fe)_2SiO_4$. Встречаются другие ряды породобразующих минералов, в которых также наблюдается непрерывное замещение одного элемента другим. Это, например, пироксены, где железо- и магниевые замещения образуют ряд экстагита — гиперстена, а кальций-, железо- и магниевые замещения образуют ряд диопсида — геденбергита. Процессы замещения также распространены в минералах группы амфиболов и слюд. Так как Mg^{2+} имеет несколько меньший ионный радиус, чем Fe^{2+} (Mg^{2+} , $r=0,66 \text{ \AA}$; Fe^{2+} , $r=0,74 \text{ \AA}$), первыми из магмы кристаллизуются те минералы, которые обогащены магнием; концентрация железа повышается в более поздних кристаллизатах.

Большое значение имеют сульфидные минералы, содержащие железо. Эти минералы встречаются как в изверженных, так и в осадочных породах и затрудняют определение закисного железа, если присутствуют в количествах более чем следовых. Определить содержание окисного железа трудно также в присутствии углефицированного материала (а это характерно для аргиллитов, мергелей и сланцев) и самородного или «тяжелого» железа.

МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ЖЕЛЕЗО

Самородное железо встречается как в сплошных выделениях, так и в виде мелкокрапленных зерен, как в базальтах Ирландии (Giant's Causeway). Приведенный ниже метод анализа представляет собой вариант метода анализа металлической фазы хондритовых метеоритов [1]. Его можно использовать и для силикатных пород, если образец измельчен достаточно тонко (≤ 200 меш) для отделения металлической фазы.

Метод основан на извлечении металла нагреванием пробы с водным раствором хлоридов ртути(II) и аммония [2]. В схеме анализа, предложенной Эстоном и Лаверингом [1], для отделения ионов железа, кобальта и никеля друг от друга и от избытка ртути(II) применяется анионообменная смола. Этот метод отделения используется и для силикатных пород, но процесс вымывания никеля и кобальта опущен.

Методика

Оборудование. Колонка с анионообменной смолой дауэкс 1×4 (100—150 меш) или другим аналогичным сильно основным анионом. Высота слоя анионита 12 см, диаметр 2 см. Перед

работой колонку последовательно промывают 100 мл 6 н. соляной кислоты, 150 мл 0,5 н. соляной кислоты и 100 мл 6 н. соляной кислоты.

Реагенты. Хлорид ртути(II).

Хлорид аммония.

Раствор гидроксилламинхлорида. 10 г реагента растворяют в 100 мл воды.

Раствор 1,10-фенантролина. 0,2 г кристаллического реагента растворяют в 200 мл воды.

Раствор цитрата натрия. 10 г реагента растворяют в 100 мл воды.

Стандартный запасной раствор железа. 0,100 г чистой железной проволоки растворяют в 10 мл 6 н. соляной кислоты и разбавляют водой до объема 500 мл. В полученном растворе концентрация Fe составляет 0,2 мг/мл.

Стандартный рабочий раствор железа. 25 мл запасного раствора разбавляют водой до объема 250 мл.

Концентрация Fe в полученном растворе составляет 20 мкг/мл. Ход анализа. Берут точную навеску примерно 0,5 г тонкоизмельченной (200 меш) пробы в мерную колбу емкостью 100 мл с притертой пробкой, добавляют 0,6 г хлорида ртути (II), 0,6 г хлорида аммония и примерно 70 мл теплой воды. Вращая колбу, взбалтывают смесь, заворачивают колбу в фольгу, чтобы прекратить доступ света, и ставят на нагретую водяную баню на 4—5 дней. По окончании выдержки смесь фильтруют через крупнопористый бумажный фильтр, нерастворившийся остаток промывают несколько раз водой, чтобы полностью удалить все растворимые соли.

Фильтрат и промывную жидкость сливают вместе и выпаривают досуха на кипящей водяной бане, остаток растворяют в минимальном количестве 6 н. соляной кислоты, переносят раствор в анионообменную колонку и трижды промывают 6 н. соляной кислотой (объем кислоты при каждой промывке равен объему колонки). Элюат отбрасывают. Оставшееся железо вымывают четырьмя промывками 0,5 М соляной кислоты; объем кислоты при каждой промывке равен объему колонки. Избыток хлорида ртути(II), оставшийся на анионите, вымывают и отбрасывают. Раствор, содержащий элюированное железо, переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют до метки водой.

Аликвотную часть полученного раствора, содержащую не более 500 мкг железа, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют до объема примерно 25 мл, добавляют 5 мл раствора гидроксилламинхлорида и оставляют стоять на 5 мин. После этого добавляют 10 мл раствора 1,10-фенантролина и 10 мл раствора цитрата натрия, разбавляют до метки водой, хорошо перемешивают и оставляют стоять на 2 ч, затем с помощью спектро-

фотометра измеряют оптическую плотность в кюветах l 1 см при 508 нм. Пользуясь калибровочным графиком, определяют концентрацию железа в растворе и рассчитывают содержание металлического железа в пробе.

Построение калибровочного графика. Аликвотные части (0—25 мл) стандартного раствора, содержащие соответственно 0—500 мкг железа, переносят в отдельные мерные колбы емкостью 100 мл и разбавляют каждый раствор до 25 мл водой. Добавляют растворы гидроксиламинхлорида, 1,10-фенантролина, цитрата натрия и измеряют оптические плотности, как описано выше. Изображают графически зависимость оптической плотности от концентрации металлического железа (эта зависимость имеет вид прямой).

СУЛЬФАТНОЕ ЖЕЛЕЗО

Широко распространенные минералы пирит и марказит имеют одинаковый состав FeS_2 . В «зоне окисления» месторождений, содержащих эти минералы, можно встретить минерал мелантерит $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Это неустойчивый минерал, выщелачиваемый водой и окисляющийся на сухом воздухе с образованием основного сульфата железа (III). Все сульфатное железо, присутствующее в рыхлых сильно выветренных породах, содержащих мелантерит, и образующиеся из него минеральные концентраты можно легко экстрагировать водой, подкисленной несколькими каплями разбавленной серной кислоты, и определить содержание железа титрованием раствором бихромата калия (см. конец данной главы). Карбонатные минералы не сохраняются в кислой среде, характерной для мелантерита.

КАРБОНАТНОЕ ЖЕЛЕЗО

Сидерит, или халибит, FeCO_3 , анкерит (смешанный карбонат железа, кальция и магния) и другие карбонатные минералы, содержащие железо, при комнатной температуре лишь слабо растворимы в разбавленной соляной кислоте, при нагревании их растворимость повышается. Железо, которое переходит в раствор, можно определить титрованием раствором бихромата калия (стр. 272). Другие присутствующие минералы железа могут частично или полностью разложиться, и в процессе растворения из обычных силикатных минералов может выщелачиться некоторое количество железа. Минералогическое исследование образца породы может показать, насколько приемлем такой способ анализа для определения содержания карбонатного железа.

СУЛЬФИДНОЕ ЖЕЛЕЗО

В следующем разделе мы более подробно рассмотрим те трудности, с которыми приходится сталкиваться при определении закисного железа в присутствии пирита и пирротина. Те же трудности встречается при попытках определить содержание железа в сульфидных минералах, так как некоторое количество сульфида окисляется в процессе измельчения породы, а сера и сероводород, освобождающиеся при разложении сульфидных минералов, оказывают влияние на валентное состояние железа из других минералов. Когда железо перейдет в раствор, уже нельзя будет сказать, выделено ли оно из сульфида или какого-либо другого минерала. Кроме того, сульфидное железо присутствует в таких минералах, которые значительно отличаются по составу и химической устойчивости.

И в этом случае минералогический анализ может помочь интерпретировать результаты анализа или выбрать соответствующий метод. Многие породы содержат лишь малые количества пирита. Приблизительные данные о содержании сульфидного железа в таких породах можно получить, определив содержание в породе серы, растворимой в азотной кислоте.

Трусов [3] описал метод прямого определения сульфидного железа в породах, содержащих пирит, где используется устойчивость пирита действию плавиковой и серной кислот. Любой остаток закисного или окисного железа, а это возможно, если в породе содержатся такие минералы, как хромит и магнетит, будет принят за сульфидное железо и даст «положительную» ошибку, которую, правда, можно в некоторой степени компенсировать «отрицательной» ошибкой, вызванной окислением пирита. Описание этого метода приведено ниже. Он неприменим к породам, содержащим минерал пирротин, который растворим в используемом кислотном растворе.

Ход анализа. Образец (0,5—1 г) не слишком тонкоизмельченной породы разлагают выпариванием со смесью 10 мл 20 н. серной и 10 мл плавиковой кислот в платиновой или тефлоновой чашке. После охлаждения выливают смесь в 80 мл насыщенного раствора борной кислоты. Фильтруют раствор через неплотный бумажный фильтр. На фильтре остается нерастворимый остаток, содержащий пирит, который первоначально присутствовал в породе. Осадок хорошо промывают водой, пока промывные воды уже не будут окрашиваться при прибавлении роданида аммония. Фильтрат и промывные воды отбрасывают.

Фильтр с осадком переносят в кварцевый тигель и прокаливают примерно при 800 °С. Остаток сплавляют с минимальным количеством пиросульфата калия и сплав растворяют в разбавленной серной кислоте. При этом должен получиться прозрачный

раствор, хотя иногда на дне стакана может наблюдаться небольшой кристаллический осадок нерастворимых сульфатов. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу и разбавляют до метки водой. Присутствующее в растворе железо определяют одним из приведенных ниже методов и указывают его содержание в виде сульфида железа.

ЗАКИСНОЕ ЖЕЛЕЗО

Хорошо известно, что закисное железо на воздухе легко переходит в окисное, поэтому процесс подготовки породы к анализу и сам анализ следует проводить так, чтобы свести возможность такого окисления до минимума. Гиллебранд показал, что частичное окисление закисного железа в породе может произойти во время измельчения пробы, и по этой причине рекомендует, чтобы пробы с высоким содержанием закисного железа измельчались только до частиц размером ≤ 70 меш. При использовании механических ступок вероятность чрезмерного измельчения проб увеличивается, и если окисление нежелательно, измельчаемую породу необходимо довольно часто просеивать. В особых случаях измельчение можно заканчивать под абсолютным спиртом.

Присутствие значительного количества разлагаемых кислотами сульфидов мешает определению закисного железа, хотя часто цитироваться могут приблизительные данные. Смесь плавиковой и серной кислот, используемая для разложения силикатных пород, слабо действует на пирит, но другие сульфиды, такие, как пирротин, разлагаются под действием этой смеси значительно сильнее. При этом выделяется сероводород, который восстанавливает часть окисного железа, содержащегося в породе. В результаты определения закисного и окисного железа в породе, содержащей пирротин, можно ввести поправку, но такие поправки редко имеют существенное значение, так как некоторое количество серы обычно теряется, а разложение материала часто бывает неполным.

На результатах определения закисного железа в силикатных породах сказывается также влияние двуокиси марганца, которая встречается в некоторых осадочных породах, ванадия, который окисляется до пятивалентного ванадия в процессе титрования (если известно содержание в породе трехвалентного ванадия, то можно ввести поправку) и органического вещества. Сам графит, по-видимому, не оказывает влияния на результаты определения закисного железа, но другие формы органического вещества могут полностью исказить их.

Обычно применяемый для определения закисного железа метод известен в некоторых лабораториях как «метод Пратта». В настоящее время известно несколько вариантов этого метода,

но первым его описал Пратт [4], и принцип метода остался без изменений. Для определения применяется «тигель Пратта» — платиновый или платиноиридиевый тигель емкостью приблизительно 80 мл (рис. 57). Породу разлагают в этом тигле, нагревая ее со смесью плавиковой и серной кислот при температуре кипения. Тигель с содержимым погружают в раствор борной кислоты и, титруя окислителем, определяют содержание закисного железа, выделившегося в процессе кислотного разложения. Вначале титрование проводили перманганатом калия, но в присутствии плавиковой кислоты конечная точка титрования очень нечеткая и неустойчивая. Более удовлетворительный переход получается с бихроматом калия и при использовании в качестве индикатора бариевой соли дифениламинсульфокислоты.

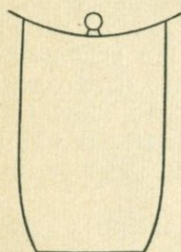


Рис. 57. Платиновый тигель, применяемый для определения закисного железа («тигель Пратта»).

В усовершенствованных вариантах метода Пратта предполагается проводить разложение образца в атмосфере инертного газа. Так, Гаррис [5] рекомендует использовать медный прибор, а Тредвелл [6] — свинцовый бокс, заполненные углекислым газом.

Другим методом титриметрического определения закисного железа в силикатных минералах и породах является метод Вильсона [7, 8]. Этот автор рекомендует проводить разложение пород при комнатной температуре в присутствии избытка раствора ванадата. Избыток окислителя определяют титрованием

закисным железом. Содержащийся в породе трехвалентный ванадий влияния не оказывает, но органическое вещество, двуокись марганца и «кислоторазлагаемые сульфиды» будут искажать результаты.

Рейхен и Фейи [9] также использовали присутствие добавленного окислителя — в данном случае бихромата калия — для предотвращения атмосферного окисления закиси железа, выделяемого серной и плавиковой кислотами. Однако бихромат реагирует с плавиковой кислотой и степень протекания этой реакции, по-видимому, пропорциональна количеству избыточного бихромата. Поэтому следует отдать предпочтение методу Вильсона, где используется реакция с ванадатом аммония.

Когда в породе присутствуют трудновскрываемые минералы, содержащие закисное железо, в частности хромит или ставролит, кислотное разложение следует заменить сплавлением с фторидом натрия и борным ангидридом в запаянной трубке [10]. В работах [11, 12] описываются усовершенствованные варианты этого метода.

Колориметрические методы определения закисного железа в малых навесках с использованием 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила рассматриваются соответственно в работах [13] и [8]. В методе Вильсона для связывания фторид-ионов в комплекс применяют растворы бериллия, обладающие высокой токсичностью; метод, приводимый ниже, основан на работе Шапиро, который для этой цели применяет борную кислоту.

«Метод Пратта»

Реагенты. Насыщенный раствор борной кислоты.

Раствор бариевой соли дифениламинсульфокислоты. 0,15 г реагента растворяют в 50 мл воды.

Стандартный раствор бихромата калия. 3,268 г чистого высушенного бихромата калия растворяют в 2 л воды. Для большинства целей этот раствор можно считать стандартным 1/30 н., но для точной работы титр его следует установить по раствору железа, приготовленному из чистой железной проволоки.

Ход анализа. В платиновый тигель Пратта берут точную навеску 0,5 г тонкоизмельченной породы, смачивают небольшим количеством свежeproкипяченной воды, добавляют 10 мл 20 н. серной кислоты, затем свежeproкипяченной дистиллированной воды, пока тигель не наполнится приблизительно наполовину. Закрывают тигель платиновой крышкой. Устанавливают тигель на треугольник над слабым пламенем, предохраняя от сквозняка, и быстро доводят содержимое до кипения. Немного приподняв крышку, добавляют 10 мл концентрированной плавиковой кислоты, закрывают крышкой, быстро доводят до кипения и кипятят 7—10 мин. В процессе кипячения из-под крышки тигля должен постоянно выходить пар, полностью исключая доступ кислорода из атмосферы. Если проба заметно разлагается под действием одной серной кислоты, перед добавлением кислоты тигель следует заполнить углекислым газом из маленького генератора.

По истечении 7—10 мин тигель снимают с пламени и погружают в раствор борной кислоты, приготовленной добавлением 30 мл насыщенного раствора борной кислоты к 150 мл холодной, свежeproкипяченной дистиллированной воды. Тигель и крышку промывают и вынимают из раствора. Добавляют 10 мл сиропообразной фосфорной кислоты и 5 капель раствора бариевой соли дифениламинсульфокислоты и немедленно титруют закисное железо раствором бихромата калия. После окончания титрования оставляют стакан стоять и затем декантируют водный раствор. Если в стакане остались частицы, окрашенные в серый или темный цвет (это говорит о неполном разложении породы), их

отфильтровывают и снова анализируют описанным методом. Если после продолжительного кипячения остается заметное количество неразложившейся породы, перед повторным разложением она должна быть измельчена более тонко.

Индикатор в отсутствие закисного железа не меняет окраски, и холостое определение не дает перехода в конечной точке. Поэтому к холостому раствору перед титрованием необходимо добавить небольшое количество стандартного раствора соли Мора и внести соответствующую поправку к пошедшему на титрование объему бихромата калия.

«Метод Вильсона»

Оборудование. Полиэтиленовый сосуд (рис. 58) емкостью 75—100 мл с плотно подогнанной крышкой (сосуд можно изготовить из полипропилена или поликарбоната).

Реагенты. Раствор ванадата аммония. 5 г метаванадата аммония и 2 г едкого натра растворяют в 100 мл воды.

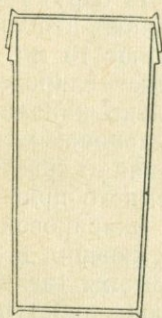


Рис. 58. Полиэтиленовый сосуд, применяемый для определения закисного железа методом Вильсона.

Ход анализа. В полиэтиленовый сосуд берут точную навеску примерно 0,5 г тонкоизмельченной породы, добавляют из пипетки 2 мл раствора ванадата и из мерного цилиндра 10 мл концентрированной плавиковой кислоты. Сосуд плотно закрывают крышкой и оставляют смесь до полного разложения измельченной породы, о чем свидетельствует отсутствие песчинок. Не следует путать неразложившийся материал с белым осадком фторидов, который обычно выделяется при стоянии. Большинство пород разлагается примерно за 12—36 ч; лишь в немногих случаях необходима более длительная выдержка.

Когда разложение закончилось, в сосуд добавляют 30 мл 10 н. серной кислоты и затем выливают содержимое сосуда в стакан (емкостью 800 мл) с 250 мл насыщенного раствора борной кислоты. Добавляют 5 капель раствора бариевой соли дифениламинсульфокислоты, перемешивают, чтобы большая часть осадка фторидов растворилась и титруют стандартным раствором закиси железа. Титруют также холостую пробу, приготовленную аналогичным образом, и отдельно титруют аликвотную часть 2 мл раствора ванадата аммония. Этого количества ванадата аммония (0,1 г) достаточно для пород, содержащих до 12% закисного железа;

если анализируемая порода содержит больше или меньше закисного железа, это количество ванадата аммония соответственно увеличивают или уменьшают.

Фотометрическое определение закисного железа

В титриметрическом методе Вильсона закисное железо освобождается при растворении силикатной породы в плавиковой кислоте и немедленно удаляется из раствора, вступая в реакцию с ванадатом аммония. Другим методом удаления освободившегося закисного железа является связывание его соответствующим комплексообразующим реагентом. Для этой цели можно использовать 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил или какой-либо другой подобный реагент; применяя эти реагенты, можно по изменению оптической плотности окрашенного раствора судить о том, какое количество железа (II) участвует в образовании комплекса (а следовательно, определить содержание закисного железа в образце породы). Описанный ниже метод взят из работы [13], где он рекомендуется для анализа пород, содержащих окисляемый материал, такой, как органическое вещество или сульфидные минералы, для которых надежные результаты иначе нельзя получить.

Многие породы при разложении дают мутные растворы, что объясняется присутствием нерастворимых фторидов и сульфатов. Степень мутности растворов определяют, измеряя оптическую плотность при второй, более длинной волне и вычитая полученное значение из оптической плотности, относящейся к более короткой волне.

Образующийся при кипячении на водяной бане комплекс железа (II) с фенантролином недостаточно устойчив — уже по истечении 3 мин интенсивность окраски снижается примерно на 1%. Слишком короткий период обработки пробы на бане может привести к неполному разложению, а слишком длительный — к значительному снижению чувствительности, поэтому наиболее целесообразным считается 30-минутный период. Чтобы избежать ошибки, вызванной обесцвечиванием раствора, для калибровки используют силикатную породу с известным содержанием закисного железа.

Методика

Оборудование. Полиэтиленовые бутылки емкостью примерно 25 мл.

Реагенты. 1,10-Фенантролин. Измельченный кристаллический реагент.

Борная кислота. 5 г реагента растворяют в 100 мл горячей воды и оставляют до охлаждения.

Раствор цитрата натрия. 50 г $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 500 мл воды и, если необходимо, фильтруют.

Образец силикатной породы для сравнения. Выбирают силикатную породу с известным содержанием закисного железа, по составу аналогичную анализируемым пробам.

Ход анализа. В сухую полиэтиленовую бутылку берут точную навеску примерно 10 мг тонкоизмельченного силикатного материала и во вторую бутылку взвешивают такое же количество силикатной породы для сравнения. Третью бутылку используют для приготовления холостого раствора. В каждую бутылку добавляют приблизительно 20 мг 1,10-фенантролина, затем по 3 мл 4 н. серной кислоты и по 0,5 мл концентрированной плавиковой кислоты. В определенном порядке переносят бутылки на кипящую водяную баню, оставляют на 30 мин и в том же порядке снимают.

В то время пока бутылки находятся на кипящей водяной бане, в серию мерных колб емкостью 100 мл каждая вносят по 5 мл раствора борной кислоты. В том же порядке, как и ранее, снимают бутылки с кипящей водяной бани и возможно быстрее добавляют в каждую бутылку по 20 мл раствора цитрата натрия и выдерживают некоторое, по возможности одинаковое, время на бане. Переносят содержимое каждой бутылки в одну из мерных колб емкостью 100 мл, споласкивая бутылки водой. Разбавляют каждый раствор до метки водой и хорошо перемешивают.

Оптические плотности растворов измеряют на спектрофотометре при 555 и 640 нм. В качестве раствора сравнения применяют холостой раствор. Для каждого раствора вычитают значение оптической плотности при 640 нм из значения оптической плотности при 555 нм и определяют содержание закисного железа в пробе, сравнивая с разностью оптической плотности, полученной для силикатной породы с известным содержанием закисного железа.

Определение закисного железа в углистых сланцах

Метод определения содержания закисного железа в углистых сланцах при содержании углерода до 4% предложен Николлсом [14]. Сланец разлагают нагреванием с плавиковой и серной кислотами, а избыток фторида связывают борной кислотой обычным путем. Закисное железо реагирует с монохлоридом иода, освободившийся иод титруют стандартным раствором иодата калия. Этот метод определения предложен Хейсигом [15] в 1928 г. и позднее применялся Хейем [16] для определения закисного железа в силикатных породах. Ниже метод описан в деталях. Как в других методах определения закисного железа, в которых образец породы разлагается под действием плавиковой и серной кислот, сульфидные минералы мешают определению.

Методика

Реагенты. *Четыреххлористый углерод.*

Раствор монохлорида иода. 10 г иодида калия и 6,44 г иодата калия растворяют в 150 мл 6 н. соляной кислоты. *Стандартный 0,025М раствор иодата калия.* 5,350 г сухого чистого иодата калия растворяют в воде в колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Ход анализа. В платиновый тигель берут точную навеску примерно 0,5 г тонкоизмельченного сланца, смачивают водой и добавляют 10 мл 20 н. серной кислоты и 5 мл концентрированной плавиковой кислоты. Закрывают тигель крышкой, осторожно кипятят 5 мин или до тех пор, пока образец полностью не разложится, и выливают в стакан емкостью 100 мл, куда предварительно помещают 2 г кристаллической борной кислоты. Платиновый тигель и крышку споласкивают холодной дистиллированной водой, добавляют воду в стакан, доводя общий объем раствора примерно до 50 мл.

Выливают этот раствор в бутылку емкостью 200—250 мл, содержащую 75 мл концентрированной соляной кислоты и 6 мл приготовленного раствора монохлорида иода. Споласкивают стакан, добавляя промывную воду в бутылку, и разбавляют раствор приблизительно до 150 мл. Затем добавляют 10 мл четыреххлористого углерода, закрывают бутылку и взбалтывают 20 с. На этой стадии четыреххлористый углерод должен быть окрашен в темно-фиолетовый цвет, так как он экстрагирует из водной фазы выделившийся иод. Окраска может частично маскироваться присутствием углистого вещества, которое обычно скапливается на поверхности. Раствор титруют из бюретки стандартным раствором иодата калия, встряхивая периодически бутылку; титрование заканчивают в тот момент, когда вначале фиолетовый органический слой почти полностью обесцвечивается. После этого добавляют новую порцию 10 мл четыреххлористого углерода, чтобы у дна бутылки образовалась зона, свободная от углистого материала. По изменению окраски этой зоны (полное обесцвечивание фиолетового раствора) легко определить конечную точку. При приближении к концу титрования содержимое бутылки перемешивают после добавления каждой капли раствора иодата калия.

ОКИСНОЕ ЖЕЛЕЗО

При проведении анализа силикатных пород прямое определение окисного железа редко является необходимым, так как адекватное значение обычно получают, вычитая содержание закисного железа из определенного особо содержания общего железа,

выраженного в виде Fe_2O_3 . Как уже говорилось в предыдущем разделе, присутствующие сульфидные минералы или углефицированный материал могут восстановить трехвалентное железо и значительно снизить точность определения закисного железа, что в свою очередь отразится на результатах расчета содержания окисного железа. Иногда предполагают, что если в породе присутствуют сульфидные минералы, они не растворяются в смеси плавиковой и серной кислот, используемой для определения закисного железа, и поэтому не влияют на результаты определения последнего. Такое предположение в принципе допустимо, но не полностью допустимо в случае пирита FeS_2 — сульфидного минерала, часто встречающегося в силикатных породах. Для тех пород, которые содержат более чем следовые количества пирита, железо рассчитывают в виде Fe_2O_3 и добавляют к закисному железу (рассчитанному также в виде Fe_2O_3) перед расчетом окисного железа. Пирротин и некоторые другие сульфидные минералы заметно растворимы в кислотной смеси, используемой при определении закисного железа.

При необходимости прямое определение окисного железа можно осуществить непосредственным титрованием раствора анализируемого образца без добавления азотной кислоты или других окислителей, пользуясь в качестве титранта хлоридом или сульфатом титана(III).

ОБЩЕЕ ЖЕЛЕЗО

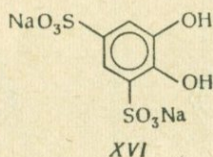
Существует целый ряд методов определения общего содержания железа в силикатных и карбонатных породах. Материалы, содержащие лишь малые количества железа, чаще всего анализируют фотометрическими методами, но они широко применяются для определения железа даже там, где оно является основным компонентом. Мерци и Маундерс [17], однако, считают более ценными титриметрические, а не фотометрические методы, хотя различия, замеченные ими, совсем незначительны. Сравнение данных двух титриметрических и трех фотометрических методов показало, что результаты определения титриметрическими методами совпадают, но несколько отличаются от результатов фотометрического определения, хотя все пять методов дали приблизительно одинаковые средние значения.

Методов выделения железа из раствора известно много. Простейшим является осаждение водным раствором аммиака — полученный раствор отфильтровывают и растворяют в разбавленной соляной кислоте. Титан, ванадий, хром, фосфор, большая часть алюминия и некоторое количество марганца сопровождают железо. Чтобы отделить весь кальций и магний от железа, необходимо провести повторное осаждение. Для определения же-

леза применяются также катионообменные и анионообменные методы; так, последний метод используют для отделения железа от алюминия, титана, марганца и других металлов.

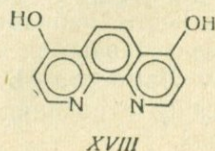
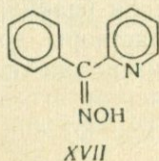
Методы жидкостной экстракции редко применяются для определения железа в силикатных породах, однако Кисс [18] в схеме определения нескольких основных компонентов использовал хорошо известный прием отделения, основанный на экстракции хлорферрат-иона (FeCl_4^-) из 7 М раствора соляной кислоты в метилизобутилкетон. Железо из органического экстракта выделяют встряхиванием экстракта с водой.

Фотометрические реагенты для определения железа

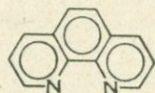


В реагентах, дающих цветные реакции с железом и предложенных для его определения в силикатных и карбонатных породах, недостатка нет. Для определения железа и титана в одном растворе предложен тайрон (динатриевая соль пирокатехин-3,5-дисульфокислоты) (XVI) [19].

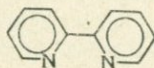
Раствор комплекса железа имеет фиолетовую окраску с максимумом поглощения при 560 нм. Под действием тиосульфата натрия железо восстанавливается и фиолетовое окрашивание исчезает, раствор при этом сохраняет желтую окраску, которую ему придает комплекс тайрона с титаном. Он имеет максимум поглощения при 430 нм и не поглощает свет при длине волны 560 нм, используемой для определения железа. Существуют разногласия по поводу оптимального значения рН, необходимого для этого определения [20, 21]. По этой причине, а также из-за заметной неустойчивости восстановителя, приводящей к образованию коллоидальной серы, указанный метод определения железа и особенно титана имеет очень мало преимуществ.



Оба реагента — и фенил-2-пиридилкетоксим (XVII) [22, 23] и 4,7-диокси-1,10-фенантролин [24] (реагент Снидера, XVIII) — взаимодействуют с закисным железом в щелочном растворе, давая окрашенные соединения, которые используют для определения железа в силикатных материалах. Последний реагент очень дорого стоит, и применение его дает мало или вообще не дает преимуществ по сравнению с XVII. Неопубликованная работа автора [25] показала, что выигрыш во времени при работе с силикатными породами в щелочном растворе окупает время, необходимое для удаления железа из его сплава с платиной, при использовании платиновых тиглей. В этом случае теряются значительные, причем самые разные количества железа.



XIX



XX

1,10-фенантролин (XIX) и 2,2'-дипиридил (XX) — два реагента, чаще всего используемые для определения железа. Оба легко образуют с закисным железом окрашенные в красный цвет комплексы, устойчивые в широком интервале концентрации солей и температуры. Точный контроль pH не обязателен, а влияние других элементов незначительно. Оба реагента устойчивы в кристаллическом состоянии. Комплексы с закисным железом образуются быстро, они устойчивы в водном растворе. Поглощение таких растворов происходит в соответствии с законом Ламберта—Бера. Далее рассматривается метод определения железа с помощью 1,10-фенантролина; методика определения железа с 2,2'-дипиридилом такая же.

В последнее время для фотометрического определения железа широко применяется роданид аммония NH_4CNS , но этот метод имеет ряд недостатков. Оптические плотности растворов роданида железа зависят от условий проведения реакции (температура, кислотность, избыток реагента), растворы до некоторой степени обесцвечиваются, и поглощение их не вполне соответствует закону Ламберта—Бера. Отклонения от этого закона не очень серьезны, и роданид аммония применяют еще во многих лабораториях.

Помимо указанных реагентов, для фотометрического определения железа в силикатных материалах применяют салициловую кислоту, ЭДТА и перекись водорода, ацетилацетон и сульфосалициловую кислоту*.

Фотометрическое определение железа в силикатных породах

Для разложения силикатных пород и минералов и отгонки кремнезема некоторые исследователи рекомендуют использовать смесь хлорной и плавиковой кислот. Применение хлорной кис-

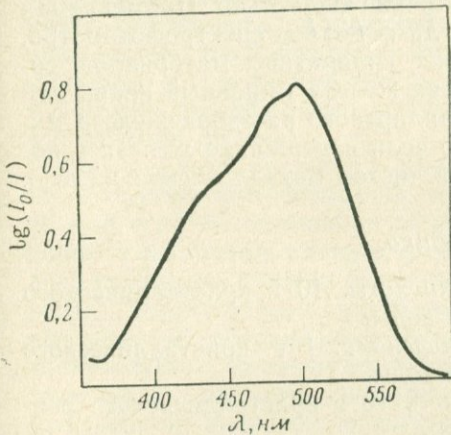


Рис. 59. Спектр поглощения комплекса железа с 1,10-фенантролином (кюветы l 1 см; Fe 0,6 мкг/100 мл).

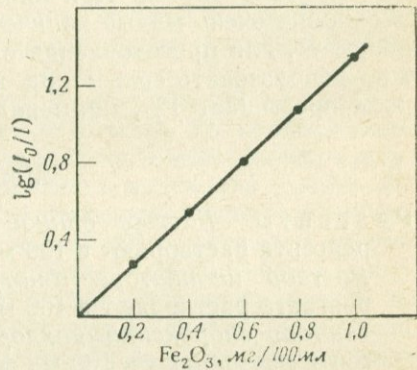


Рис. 60. Калибровочный график для определения железа 1,10-фенантролином (кюветы l 1 см; λ 508 нм).

лоты является идеальным там, где проба содержит только легко разлагаемые минералы, такие, как полевой шпат. Применяя серную кислоту, можно несколько повысить температуру разложения, поэтому серную кислоту используют при общем анализе силикатных пород, где обычно присутствует ряд аксессуарных минералов. Даже при работе с серной кислотой часто остается небольшой неразложившийся остаток, содержащий такие минералы, как турмалин, циркон, ильменит и рутил вместе с осажденным в виде сульфата барием. Железо, присутствующее в этом остатке, выделяют последующим сплавлением с содой и добав-

* Для фотометрического определения железа(III) применяют также 2,7-дихлорхромотроповую кислоту. Избирательность метода при этом выше, чем при использовании тайрона, салициловой, сульфосалициловой и хромотроповой кислот [Басаргин Н. Н., Немцева Ж. И., ЖАХ, 20, 966 (1965); Басаргин Н. Н., ЖАХ, 22, 1445 (1967)]. — Прим. ред.

ляют к раствору пробы. Если необходимо знать содержание ба-
рия в пробе, его определяют в этом нерастворимом остатке.

Железо, присутствующее в соответствующей аликвотной ча-
сти анализируемого раствора, под действием гидросиламинхлор-
ида восстанавливается до Fe(II). В буферном растворе тарт-
рата аммония закисное железо образует с 1,10-фенантролином
комплекс, окрашенный в красный цвет с максимумом поглоще-
ния при 508 нм (рис. 59). На рис. 60 показан калибровочный
график.

Все применяемые для этого определения реагенты содержат
небольшие количества железа, и поэтому раствор холостой
пробы должен быть приготовлен очень тщательно. Применяемая
посуда, особенно платиновые тигли и кюветы спектрофотометра,
должна быть чистой. При анализе силикатных материалов, со-
держащих очень малые количества железа (жильный кварц или
кварцит), для приготовления стандартного раствора железа мо-
жно использовать соль Мора, но если содержание железа в по-
роде превышает 1%, применяют чистое металлическое железо.

Методика

Реагенты. *Раствор винной кислоты.* 10 г кристаллического
реагента растворяют в 100 мл воды.

Раствор индикатора п-нитрофенола. 1 г кристаллического
реагента растворяют в 100 мл воды.

Раствор гидросиламинхлорида. 10 г кристаллического реа-
гента растворяют в 100 мл воды.

Раствор 1,10-фенантролина. 0,1 г реагента растворяют
в 100 мл воды.

Стандартный запасной раствор железа. В маленький стакан
берут точную навеску 0,112 г чистой железной проволоки, до-
бавляют 20 мл воды и 5 мл 20 н. серной кислоты. Осторожно
нагревают до полного растворения металла и затем разбав-
ляют водой до 1 л. Полученный раствор содержит 160 мкг/мл
Fe₂O₃.

Стандартный рабочий раствор железа. В мерную колбу емко-
стью 100 мл берут пипеткой 25 мл запасного раствора и раз-
бавляют до метки водой. Этот раствор содержит 40 мкг/мл
Fe₂O₃.

Ход анализа. В чистый платиновый тигель берут точную
навеску примерно 1 г тонкоизмельченной породы и добавляют
0,5 мл 20 н. серной кислоты (примечание!), несколько капель
концентрированной азотной кислоты и 10 мл плавиковой кис-
лоты. Переносят тигель на горячую плиту и выпаривают до пар-
ов серной кислоты. Снимают тигель, дают ему охладиться,
добавляют еще 5 мл плавиковой кислоты, снова выпаривают

до паров серной кислоты и снова оставляют до охлаждения. Стенки тигля смывают небольшим количеством воды, добавляют еще 2 мл воды, разрушают образовавшийся твердый пек при помощи маленькой платиновой палочки и снова выпаривают на горячей плите, на этот раз до появления обильных паров серной кислоты, и оставляют тигель до охлаждения.

Смывают стенки тигля и добавляют воды еще приблизительно половину тигля и оставляют на несколько минут на горячей плите, чтобы остаток разрушился и перешел частично в раствор. Сливают раствор с осадком в стакан емкостью 250 мл, тигель отставляют, а раствор нагревают до полного растворения растворимого материала. Отфильтровывают оставшийся нерастворимый материал на маленький плотный фильтр, хорошо промывают сильно разбавленной серной кислотой и переносят фильтр с осадком в платиновый тигель, использованный ранее. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 250 мл и оставляют стоять.

Высушивают и сжигают фильтр, остаток сплавляют с небольшим количеством безводной соды в течение по крайней мере 30 мин и затем оставляют до охлаждения. Выщелачивают плав водой и выливают раствор с остатком в маленький стакан. На этой стадии не должно оставаться неразложившихся частиц породы. Единственным осадком может быть сульфат бария, который мог образоваться при условии содержания в пробе значительного количества бария. Отфильтровывают осадок на маленький плотный фильтр, промывают сильно разбавленной серной кислотой и отбрасывают его. Добавляют сернокислый раствор и промывные воды от сульфата бария к раствору в мерной колбе емкостью 250 мл и разбавляют до метки водой.

Берут пипеткой соответствующую аликвотную часть этого раствора в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют раствор винной кислоты и каплю раствора индикатора *n*-нитрофенола, а затем до появления желтого окрашивания — концентрированный аммиак. Добавляют по каплям разбавленную соляную кислоту, пока раствор не обесцветится. Охлаждают раствор до комнатной температуры, добавляют 2 мл раствора гидроксил-аминхлорида, 10 мл раствора 1,10-фенантролина и разбавляют до метки водой. Хорошо перемешивают, оставляют стоять на 1 ч и измеряют оптическую плотность при 509 нм относительно холостого раствора.

Построение калибровочного графика. При построении калибровочного графика для кювет l 1 см берут пипеткой аликвотные части 0—25 мл стандартного раствора, содержащие 0—1 мг железа, в отдельные мерные колбы емкостью по 100 мл и добавляют в каждую по 10 мл раствора винной

кислоты и по 1 капле раствора индикатора *п*-нитрофенола. Установливают рН, добавляя водный аммиак и соляную кислоту, как описано выше, добавляют растворы гидроксиламинхлорида, 1,10-фенантролина и разбавляют до метки водой. После стояния измеряют оптические плотности этих растворов при 508 нм и откладывают полученные значения относительно концентрации железа (рис. 60).

ПРИМЕЧАНИЕ

Этого количества серной кислоты достаточно для материала с высоким содержанием кремнезема (>96% SiO₂); для пород, содержащих много меньшие количества кремнезема и пропорционально большие количества железа, алюминия и других элементов, количество серной кислоты следует увеличить до 10 мл.

Титриметрическое определение общего железа

Титриметрическое определение общего железа предусматривает перевод всего имеющегося в образце железа в одно и то же валентное состояние и последующее титрование, в процессе которого валентность железа меняется. Титрование окисных ионов железа никогда не было общераспространенным, и наиболее широко используются методы, в которых закисное железо при титровании переходит в окисное.

Титрование закисного железа. Для этого определения успешно применяется лишь небольшое число окислителей и рекомендуются бихромат калия или сульфат церия(IV). Перманганат калия может окислять хлорид-ион, и применения его в случае использования солянокислых растворов следует избегать.

Для восстановления окисного железа был предложен ряд восстановителей, однако некоторые из них далеко не идеальны. Например, сернистый газ и сероводород хотя и являются эффективными восстановителями, но добавляются в избытке, который затем трудно удалить. Для этого рекомендуется продолжительное кипячение, однако некоторые следы серусодержащих соединений обычно остаются. Рекомендуется также использовать сульфат и хлорид титана(III), но их растворы неустойчивы и не могут сохраняться продолжительное время. Они не имеют преимуществ перед более удобным восстановителем — раствором хлорида олова(II). Большого избытка хлорида олова(II) следует избегать, в противном случае хлорид ртути(II), добавляемый для удаления избытка хлорида олова(II), будет восстанавливаться до металлического состояния.

Хьюм и Колтгоф [26] описали другой метод, в котором также проводится восстановление хлоридом олова(II) и для обнару-

жения небольшого избытка хлорида олова(II) добавляется какотелин. Избыток хлорида олова(II) оттитровывают раствором сульфата церия(IV), а затем этим же реагентом титруют закисное железо.

Метод, основанный на восстановлении хлоридом олова(II)

В этом методе для восстановления находящегося в растворе трехвалентного железа до двухвалентного применяют хлорид олова(II). Ниже детально рассматривается метод, в котором избыток хлорида олова(II) удаляют титрованием стандартным раствором сульфата церия(IV), и старый метод определения железа восстановлением хлоридом ртути(II), для которого описано титрование бихроматом.

Методика

Реагенты. *Раствор хлорида олова(II).* 7,5 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл 6 н. соляной кислоты. Часто готовят свежий раствор.

Стандартный 0,03 н. раствор сульфата церия(IV). 10 г сульфата церия(IV) растворяют в воде, содержащей 50 мл 20 н. серной кислоты, и разбавляют до 1 л в мерной колбе. Титр раствора устанавливают по раствору чистого железа или лучше по чистой окиси мышьяка(III) в присутствии OsO_4 в качестве катализатора.

Какотелин. 0,5 г кристаллического реагента растирают вместе с 0,5 мл воды и добавляют 50 мл воды. Перед употреблением взбалтывают.

Раствор индикатора ферроина. 0,742 г 1,10-фенантролина (моногидрата) растворяют в 50 мл раствора, содержащего 6,95 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 1 л.

Раствор хлорида ртути(II), насыщенный.

Стандартный 0,03 н. раствор бихромата калия. Небольшое количество чистого реагента сушат в течение 4 ч при температуре 150 °С. Приблизительно 1,5 г реагента растворяют в воде и разбавляют до метки в мерной колбе емкостью 1 л. Титр этого раствора можно рассчитать, исходя из веса взятого реагента, но для большей точности его устанавливают титрованием стандартного раствора железа.

Раствор индикатора дифениламина. 10 мг натриевой соли дифениламинсульфокислоты растворяют в смеси 50 мл воды и 50 мл сиропообразной фосфорной кислоты.

Ход анализа. В платиновую чашку берут точную навеску примерно 1 г (примечание 1) тонкоизмельченной силикатной

породы, смачивают ее водой, добавляют 5 мл концентрированной хлорной кислоты и 10 мл концентрированной плавиковой кислоты. Переносят чашку на горячую плиту и выпаривают сначала до паров хлорной кислоты, а затем досуха и дают охладиться. Сухой остаток смачивают небольшим количеством хлорной кислоты и снова выпаривают досуха на горячей плите. Добавляют к остатку 5 мл воды и 5 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают до перехода всего растворимого материала в раствор. Одни силикатные породы на этой стадии растворяются полностью, другие дают небольшой остаток, не растворимый в соляной кислоте. Этот остаток отфильтровывают на маленький фильтр, промывают водой, сушат и прокалывают в маленьком кварцевом тигле. Добавляют к остатку небольшое количество пиросульфата калия и сплавляют при темно-красном калении до получения однородного плава. Охлажденный плав выщелачивают небольшим количеством разбавленной соляной кислоты и добавляют к основной фракции анализируемого раствора (примечание 2).

Разбавляют раствор приблизительно до 75 мл, добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают почти до кипения и добавляют по каплям раствор хлорида олова (II), пока желтый вначале раствор полностью не обесцветится, добавляют еще одну каплю раствора хлорида олова (II) в избыток и оставляют до охлаждения. Затем к раствору добавляют 5 капель суспензии какотелина, после чего он становится темно-фиолетовым. Титруют этот раствор по каплям раствором сульфата церия (IV), пока фиолетовая окраска не перейдет сначала в коричневую, а затем в чисто желтую. Вблизи конечной точки титрования иногда необходимо добавить 2—3 капли суспензии индикатора какотелина.

Добавляют 125 мл воды, 6 мл 20 н. серной кислоты и 3 капли раствора индикатора ферронна и титруют стандартным раствором сульфата церия (IV) до обесцвечивания красной окраски, образуемой индикатором с закисным железом. Перед расчетом общего содержания железа проводят холостое титрование и из объема раствора сульфата церия (IV), пошедшего на титрование закисного железа, вычитают объем раствора сульфата церия (IV), пошедший на холостое титрование.

Избыток хлорида олова (II) можно также удалить следующим образом. Добавляют 5 мл раствора хлорида ртути (II), затем выдерживают раствор 5 мин, лучше в атмосфере инертного газа, такого, как азот или углекислый газ. После этого добавляют 50 мл воды и 10 мл раствора индикатора дифениламина и титруют 0,03 н. раствором бихромата калия до появления бледно-фиолетовой окраски.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Титрование такой навески анализируемого материала может потребовать примерно 30 мл 0,03 н. раствора окислителя, если содержание железа в образце составляет 6%. Для основных и других богатых железом пород навеску необходимо уменьшить. Возможно также применение 0,1 н. раствора окислителя.

2. Большинство минералов железа при такой обработке разлагается. Если остается остаток, его отфильтровывают, сплавляют с небольшим количеством едкого натра, плав выщелачивают водой, слегка подкисленной соляной кислотой, и добавляют раствор к основной фракции анализируемого раствора.

3. Содержание общего железа в карбонатных породах можно определить таким же методом, который применяется при определении железа в силикатах, только на начальной стадии разложения достаточно выпаривания пробы досуха с соляной кислотой. Растворив остаток в разбавленной соляной кислоте, можно выделить нерастворимый материал и разложить его сплавлением с небольшим количеством безводной соды.

Методы, основанные на восстановлении металлами

Несмотря на то что окисное железо восстанавливается до закисного под действием многих металлов, лишь два из них, цинк и серебро, нашли широкое применение в анализе силикатных пород. Редуктор Джонса с амальгмированным цинком менее пригоден для этой цели, так как определению железа мешает титан, который восстанавливается до Ti^{3+} . Хром и ванадий, которые могут присутствовать в меньших количествах, восстанавливаются соответственно до Cr^{2+} и V^{2+} . Многие другие элементы тоже восстанавливаются в редукторе, но едва ли они присутствуют в обычных силикатных породах в таких количествах, чтобы влиять на результаты.

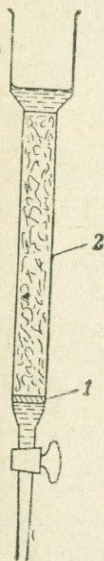
Ни титан, ни хром (Cr^{3+}) не восстанавливаются при прохождении через серебряный редуктор, в то время как ванадий (V^{5+}) восстанавливается до V^{4+} . Миллер и Чалмерс [27] заметили, что в серебряных редукторах образуется перекись водорода и что это препятствует полному восстановлению окисного железа. Эта проблема была решена после того, как были применены растворы, насыщенные углекислым газом. Платина, попадающая от применяемой посуды, в серебряном редукторе восстанавливается (Pt^{4+} до Pt^{2+}) и также может оказывать влияние при титровании железа, катализируя восстановление титана. Попадание платины можно избежать, если проводить сплавление в золотых или серебряных тиглях.

Методика

В основу детально рассмотренного ниже метода положена работа Мерци и Саундерса [17]. Этот метод предусматривает восстановление в серебряном редукторе и титрование стандартным

раствором бихромата калия. Силикатную породу разлагают сплавлением со смесью соды и борного стекла* в серебряном тигле.

Оборудование. *Тигли серебряные*, емкостью около 40 мл с серебряными крышками. Серебро плавится при температуре 960 °С, поэтому в процессе сплавления нужно соблюдать осторожность и ни в коем случае не нагревать тигли над полным пламенем газовой горелки. Чтобы очистить тигли, в них плавят небольшое количество едкого натра и выщелачивают плавной кислотой. После удаления экстракта тигли кипятят с 6 н. соляной кислотой.



Серебряный редуктор (рис. 61) состоит из стеклянной колонки длиной примерно 15 см и диаметром 1,5 см с краном и резервуаром. Металлическое серебро получают осаждением из раствора нитрата серебра металлической медью, переносят в колонку и промывают несколько раз 1 н. соляной кислотой, насыщенной углекислым газом. Металлическое серебро должно все время находиться под кислотой, нельзя допускать, чтобы оно высыхало. Перед работой через редуктор пропускают раствор, содержащий около 5 мг сульфата железа(II), растворенного приблизительно в 50 мл 1 н. соляной кислоты. Таким путем удается удалить с колонки все следы перекиси водорода. Затем колонку промывают приблизительно 120 мл 1 н. соляной кислоты, насыщенной углекислым газом.

Рис. 61. Серебряный редуктор.

1 — пористая пластинка; 2 — серебро.

Реагенты. *Смесь для сплавления.* 30 г безводной соды и 20 г борного стекла.

Ход анализа. В серебряный тигель берут точную навеску примерно 0,5 г тонкоизмельченной силикатной породы, добавляют около 4 г смеси для сплавления и тщательно перемешивают маленьким никелевым или платиновым шпателем. Сметают пылеобразные частицы, прилипшие к шпателю, обратно в тигель и покрывают образец тонким слоем смеси для сплавления. Закрывают тигель платиновой крышкой и помещают в электрическую муфельную печь. Медленно, в течение по крайней мере 1 ч, поднимают температуру печи от комнатной до примерно 880 °С и поддерживают эту температуру еще 1 ч. После этого вынимают тигель из печи и дают ему охладиться.

* Плавная бора.— *Прим. ред.*

Тигель и крышку помещают в стакан емкостью 150 мл и выщелачивают плав 30 мл воды и 20 мл 6 н. соляной кислоты, осторожно нагревая на горячей плите или кипящей водяной бане. Когда выщелачивание плава закончится и весь растворимый материал перейдет в раствор, тигель и крышку споласкивают и удаляют. Если остался нерастворимый остаток, его отфильтровывают, промывают водой, сушат и сплавляют с небольшим количеством смеси для сплавления.

Пропускают весь раствор через серебряный редуктор и промывают колонку примерно 120 мл 1 н. соляной кислоты, предварительно насыщенной углекислым газом, добавляя ее все время небольшими порциями. Элюат и промывные воды собирают в конический стакан, куда предварительно помещают небольшой кусочек мела и несколько мл 1 н. соляной кислоты, чтобы создать атмосферу углекислого газа. Добавляют 10 мл 20 н. серной кислоты и 10 мл раствора индикатора дифениламина и титруют закисное железо стандартным 0,03 н. раствором бихромата калия. Одновременно проводят холостой опыт и полученное значение вычитают перед тем, как рассчитать содержание общего железа в силикатной породе.

Титрование окисного железа

Трудностей, возникающих при восстановлении окисного железа в анализируемом растворе, можно избежать, титруя не закисное железо до окисного, а окисное до закисного. Торнтон и Чепман [28] описали метод, в котором под действием перманганата калия все присутствующее железо окисляется до трехвалентного и все полученное окисное железо титруется стандартным раствором сульфата титана(III). Конечную точку определяют по обесцвечиванию красной окраски, которую придает раствору комплекс железа с роданидом. Чтобы определить точку, в которой происходит это изменение, необходимы некоторые навыки, так как вблизи конечной точки реакция протекает довольно медленно.

Азотная кислота, свободная плавиковая кислота, ванадий, молибден и некоторые другие элементы влияют на определение. Реагент можно приготовить, растворив чистую титановую стружку в серной кислоте. Приготовленный раствор следует хранить под слоем инертного углеводорода, на раствор не должен попадать прямой солнечный свет. Растворы сульфата титана(III) очень легко окисляются, и при подготовке раствора к анализу необходимы специальные меры предосторожности. Опыт работы с сульфатом титана(III) показал, что, если результаты должны быть точными, необходимо часто проверять титр раствора.

Для титрования можно использовать также нитрат ртути (I) [3] и, по-видимому, несколько других титрантов, таких, как растворы сульфата ванадия (III) или сульфата хрома (II). Эти реагенты также необходимо предохранять от окисления кислородом воздуха, и вряд ли они имеют какие-либо существенные преимущества перед растворами сульфата титана (III).

Окисное железо можно также титровать растворами ЭДТА; ни роданид аммония, ни салициловая кислота при этом для индикации конечных точек титрования не пригодны, предпочтительно пользоваться редоксиндикатором, таким, как вариаминовый голубой В [29]. Другим возможным путем определения окисного железа является предложенный Пршибилом и Веселым [30] метод непрямого титрования. К раствору железа добавляют избыток раствора ЭДТА и титруют этот избыток раствором висмута, тория или свинца, используя в качестве индикатора ксиленоловый оранжевый.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Easton A. J., Lovering J. F., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 753 (1963).
2. Friedheim C., *S. B. Akad. Wiss. Berlin*, 345 (1888).
3. Трысов Ю. П., *ЖАХ*, 14, 139 (1959).
4. Pratt J. H., *Amer. J. Sci.*, 48, 149 (1894).
5. Harris F. R., *Analyst*, 75, 496 (1950).
6. Treadwell F. P., *Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie*, 2, 425 (1913). (6th ed.).
7. Wilson A. D., *Bull. Geol. Surv. Gt. Brit.*, (9), 56 (1955).
8. Wilson A. D., *Analyst*, 85, 823 (1960).
9. Reichen L. E., Fahey J. J., *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1144-B, 1962.
10. Rowledge H. P., *J. Roy. Soc. W. Aust.*, 20, 165 (1934).
11. Vincent E. A., *Geol. Mag.*, 35, 86 (1937).
12. Groves A. W., *Silicate Analysis*, Allen & Unwin, London (2nd ed.), 1951.
13. Shapiro L., *U. S. Geol. Surv. Research*, B-496, 1960, 1961.
14. Nicholls G. D., *J. Sed. Petrol.*, 30, 603 (1960).
15. Heisig G. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1687 (1928).
16. Hey M. H., *Amer. Mineral.*, 34, 769 (1949).
17. Mercy E. L. P., Saunders M. J., *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 1, 169 (1966).
18. Kiss E., *Anal. Chim. Acta*, 39, 223 (1967).
19. Yoe J. H., Armstrong A. R., *Analyt. Chem.*, 19, 100 (1947).
20. Rigg T., Wagenbauer H. A., *Analyt. Chem.*, 33, 1347 (1961).
21. Archer K., Flint D., Jordan J., *Fuel*, London, 37, 421 (1958).
22. Trusell F., Diehl H., *Analyt. Chem.* 31, 1979 (1959).
23. Cluley H. J., Newman E. J., *Analyst*, 88, 3 (1963).
24. Schill A. A., Smith G. F., Heimbuch A., *Analyt. Chem.*, 28, 809 (1956).
25. Richardson J., Leffery P. G., неопубликованные данные.
26. Hume D. S., Koltoff I. M., *Analyt. Chem.*, 16, 415 (1957).
27. Miller C. C., Chalmers R. A., *Analyst*, 77, 2 (1952).
28. Thornton W. M. Jr., Chapman J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 91 (1921).
29. Flaschka H., *Mikrochim. Acta*, 361 (1954).
30. Pribil R., Vesely V., *Talanta*, 10, 361 (1963).

СВИНЕЦ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Наиболее обширный обзор о распространении и распределении свинца в изверженных, метаморфических и осадочных породах опубликован Ведеполем [1]. Приведенные в табл. 26 величины примерно совпадают с данными Сендела и Голдича [2] для пород Северной Америки. К сожалению, приведенная Ведеполем концентрация свинца в граните G-1 ($26 \cdot 10^{-4}\%$) составляет лишь примерно половину предполагаемой [3]. Первоначально для свинца в G-1 предполагалось бимодальное распределение в нескольких навесках породы с пиковыми значениями около $27 \cdot 10^{-4}$ и $50 \cdot 10^{-4}\%$. В настоящее время выяснено, что такое расхождение объясняется просто аналитическими ошибками [4] и теперь считают, что содержание свинца составляет примерно $50 \cdot 10^{-4}\%$.

Таблица 26

Среднее содержание свинца в изверженных и других типах пород [1]

Тип породы	Pb, $\mu \cdot 10^{-4}\%$
Ультраосновные	3
Основные	6
Породы промежуточного состава (известково-щелочные)	10
Породы промежуточного состава (щелочные)	12
Гранодиорит	15
Гранит	20
Глинистые осадочные породы	20
Песчаные осадочные породы	7
Известковые и доломитовые осадочные породы	9

Свинец является халькофильным элементом; он содержится в породе в виде сульфида, галенита, PbS — первичного минерала в магматических породах и отлагается как рудный минерал в силикатных и карбонатных породах. Данные работы [2] показывают, что свинец может также появляться в силикатной

минеральной фракции силикатных пород, замещая калий, который имеет близкий ионный радиус. Между содержанием свинца в силикатных породах и содержанием калия и кремния была замечена корреляция.

Галенит является наиболее важным минералом и рудой свинца. В пределах минерального месторождения обычно в зоне окисления, как правило, встречается также ряд вторичных минералов свинца: сульфатный англесит $PbSO_4$, карбонатный церуссит $PbCO_3$ и реже и в меньших количествах сульфат, ванадат, молибдат и т. д. Свинец также встречается как основной компонент некоторых урановых минералов и обычно представлен в других радиоактивных минералах, таких, как эвксенит, торит и самарскит.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Методы отделения

Большинство методов определения свинца в силикатах требует удаления кремнезема на первой стадии получения раствора пробы. Обычно применяют смеси плавиковой и хлорной или азотной кислот, хотя некоторые авторы применяют плавиковую и соляную кислоты. Серную кислоту обычно избегают применять, так как при этом возможно соосаждение сульфата свинца с барием или кальцием из пород, богатых этими элементами.

Ионообменные методы отделения свинца из силикатных пород применяются сравнительно редко. Однако Коркиш и Фейк [5] описали ионообменный метод отделения свинца, применяемый при исследовании морских осадочных пород, где свинец вымывается с сильноосновной смолы дауэкс 1×8 смесями тетрагидрофуран — азотная кислота.

Многие аналитики предпочитают выполнять первичное отделение свинца от других элементов, присутствующих в силикатных породах, при помощи жидкостной экстракции. Для этой цели применяют дитизон [6], но при высоком содержании железа возникают экспериментальные затруднения [7]. Авторы работы [8] предлагают использовать для первичного отделения свинца диэтилдитиокарбамат [8]. Этот реагент был успешно применен Басковой [9], которая сравнила несколько методов отделения и определения свинца в силикатных породах.

Следы свинца можно осаждать с соответствующим металлом-соосадителем. Предложенные методы предусматривают осаждение свинца в виде сульфида со ртутью или цинком и в виде сульфата с барием, но ни один из них не дает приемлемого выделения свинца [9] на уровне концентраций, наблюдаемых в некоторых силикатных породах. Однако эти методы могут быть положены в основу метода изотопного разбавления.

Известен способ выделения свинца, не требующий ни удаления кремнезема, ни растворения породы в кислоте: свинец сублимируется из измельченного материала. Иорданова и Кочева [10] сублимируют свинец под вакуумом, а более простой метод Маршалла и Хесса [11] включает сублимацию в токе азота при температуре 1400 °С. Этим способом можно определить $1 \cdot 10^{-6}\%$ свинца.

Методы определения

В растворе уксусная кислота—ацетат аммония свинец хорошо различим полярографически по волне восстановления при $-0,61\text{В}$, и это позволяет определять свинец в количестве нескольких микрограммов предпочтительно после первоначального отделения от основной массы анализируемой пробы. Этот метод был описан для анализа силикатов, но широкого применения не нашел. Авторы работы [12] предложили также использовать для анализа свинца атомную абсорбцию [12], но этот метод, по-видимому, недостаточно чувствителен, по крайней мере в настоящее время, чтобы применить его к обычным породам.

Определение малых количеств свинца в материалах с различной основой в настоящее время является важной задачей, поэтому кажется странным, что разработке новых реагентов для определения свинца уделяется так мало внимания. Однако для большинства целей дитизон является достаточно чувствительным, а в присутствии некоторых комплексообразующих агентов и достаточно избирательным реагентом. Сам реагент окрашен в темно-зеленый, почти черный цвет и дает в хлороформе или четыреххлористом углероде зеленые растворы, которые медленно разлагаются. Он легко реагирует с многими ионами металлов в растворе с образованием интенсивно окрашенных (в основном коричневых, оранжевых или красных) комплексов, растворимых в органических растворителях. В присутствии цианид-ионов только свинец, висмут, таллий, олово(II) и, возможно, индий экстрагируются в виде дитизонатов. Висмут, таллий, олово и индий присутствуют в силикатных породах лишь в очень малых количествах и, по-видимому, не мешают определению. Однако все четыре элемента отделяют от свинца в процессе предварительного концентрирования, включающего экстракцию комплекса свинца диэтилдитиокарбаматом в органический раствор.

Растворы дитизоната в четыреххлористом углероде (наиболее часто применяемый растворитель) имеют максимум поглощения при 520 нм, оптическая плотность их изменяется в соответствии с законом Ламберта—Бера до концентраций свинца приблизительно 3 мкг/мл, хотя при этой концентрации растворы,

по-видимому, пересыщены. Для определения свинца в силикатных породах целесообразно пользоваться растворами с концентрацией свинца 0—1 мкг/мл.

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

В основу этого метода положена работа Басковой [9] и Гейджа [13]; последний автор дает более детальное описание метода. Чтобы удалить кремнезем и перевести в раствор свинец и другие компоненты, применяют смесь плавиковой и азотной кислот. Предварительное отделение свинца от железа и некоторых других металлов выполняют экстракцией комплекса свинца с диэтилдитиокарбаматом смесью пентанола и толуола. Свинец переводят в водный раствор, встряхивая органический экстракт с разбавленной соляной кислотой, и добавляют к аммиачному раствору дитизона, содержащему цианид калия и метабисульфит натрия. Окрашенный в красный цвет дитизонат свинца экстрагируют четыреххлористым углеродом и измеряют оптическую плотность экстракта при 520 нм.

Методика

Реагенты. *Смесь пентанола и толуола.* Смешивают равные объемы пентанола и толуола. При применении некоторых партий этих реагентов возможно неполное извлечение свинца, даже в случае работы с растворителями квалификации «без серы». Такие реагенты обрабатывают достаточным количеством брома до появления темно-желтой окраски, после этого оставляя стоять на 30 мин, обесцвечивают раствором бисульфита и промывают водой.

Цитратно-бикарбонатный раствор. 25 г цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 4 г бикарбоната натрия растворяют в воде и разбавляют до 100 мл.

Диэтилдитиокарбамат натрия.

Аммиачный цианидно-сульфитный раствор. 95 мл 10 М водного аммиака смешивают с 5 мл раствора цианида калия, содержащего 10 г KCN в 100 мл, и растворяют в смеси 5 г метабисульфита натрия.

Раствор дитизона. 2 мг кристаллического реагента растворяют в 100 мл чистого четыреххлористого углерода. Хранят в холодильнике.

Стандартный запасной раствор свинца. 0,160 г нитрата свинца растворяют в воде и разбавляют до 1 л. Этот раствор содержит 100 мкг/мл Pb.

Стандартный рабочий раствор свинца. 10 мл запасного раствора разбавляют до 1 л водой. Этот раствор содержит 1 мкг/мл Pb.

Ход анализа. В маленькую платиновую чашку берут точную навеску от 0,5 до 1 г тонкоизмельченной силикатной породы, приливают 10 мл концентрированной плавиковой кислоты и 5 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха. Добавляют к сухому остатку 5 мл плавиковой кислоты и 5 мл азотной кислоты и снова выпаривают досуха. Смачивают остаток 2 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха и повторяют выпаривание дважды с двумя новыми порциями азотной кислоты, чтобы удалить плавиковую кислоту. Сухой остаток смачивают азотной кислотой и выливают раствор в маленький стакан (примечание 1). Дважды досуха выпаривают раствор с концентрированной соляной кислотой, чтобы перевести нитраты в хлориды, и, наконец, выпаривают хлоридный раствор до образования влажного остатка хлоридов. Растворяют остаток в 10 мл 0,6 н. соляной кислоты, подогревая, если необходимо, и оставляют стоять.

В делительную воронку емкостью 100 мл вносят 25 мл цитратно-бикарбонатного раствора, добавляют приблизительно 10 мг диэтилдитиокарбамата натрия, вращая воронку, перемешивают смесь, чтобы кристаллы растворились, оставляют на 15 мин и после этого добавляют 25 мл смеси пентанола и толуола. Закрывают делительную воронку и встряхивают 1 мин, затем дают слоям разделиться и нижний водный слой сливают в стакан, содержащий заранее приготовленный анализируемый раствор. Оставшийся в воронке органический слой дважды встряхивают с 0,6 н. соляной кислотой (2×10 мл), промывную жидкость отбрасывают.

Анализируемый раствор переносят в делительную воронку, смывают стакан несколькими миллилитрами смеси пентанол—толуол. Оставляют стоять на 15 мин, встряхивают 2 мин, дают слоям разделиться и нижний водный слой отбрасывают. Промывают органический слой 25 мл, промывную жидкость отбрасывают. Дважды экстрагируют органический слой 0,6 н. соляной кислотой (2×10 мл), встряхивая в течение соответственно 2 и 1 мин, и переносят кислые экстракты в мерную колбу емкостью 50 мл. Воронку смывают соляной кислотой, добавляют промывную жидкость к раствору в колбе, разбавляют его до метки 0,6 н. соляной кислотой и хорошо перемешивают.

Переносят 25 мл аммиачного цианидно-сульфитного реагента в чистую делительную воронку емкостью 100 мл, добавляют 10 мл раствора дитизона, закрывают и встряхивают 1 мин. После того как слои разделились, нижний органический слой отбрасывают. Промывают аммиачный слой, встряхивая его с 10 мл четыреххлористого углерода, промывную жидкость отбрасывают. В делительную воронку переносят аликвотную часть анализируемого раствора из мерной колбы, содержащую не более 10 мкг свинца,

и экстрагируют свинец, встряхивая 2 мин с 10 мл четыреххлористого углерода. Нижний органический слой сливают, фильтруют через сухой фильтр в кювету спектрофотометра и измеряют оптическую плотность при 520 нм.

Определяют также оптическую плотность холостого раствора, приготовленного аналогичным образом.

Построение калибровочного графика. Для получения надежного калибровочного графика необходимо отобранные аликвотные части стандартного раствора, содержащие 2—10 мкг свинца, проанализировать описанным выше способом, включая экстракцию с диэтилдитиокарбаматом, и закончить измерением оптической плотности каждого дитизионового экстракта. По полученным данным строят график зависимости оптической плотности экстрактов от концентрации свинца.

ПРИМЕЧАНИЕ

Небольшим осадком, как правило, можно пренебречь. Если осадок значителен, его необходимо отфильтровать, сплавить с содой, выщелочить водой и профильтровать. Фильтрат отбросить. Растворить остаток в небольшом количестве 0,6 н. соляной кислоты и добавить к основной фракции анализируемого раствора.

МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ СУБЛИМАЦИИ

Для анализа пород, содержащих $\leq 1 \cdot 10^{-4}\%$ свинца, можно использовать метод с применением сублимации, предложенный Маршаллом и Хессом [11]. Для каждого определения необходимо приблизительно 20 г силикатной породы. Навеску образца помещают в высокий графитовый тигель, изготовленный из очень чистого графита. Тигель предварительно очищают: промывают концентрированной соляной кислотой, споласкивают, сушат и прокаливают при 1300—1400° С в течение 1 ч. Необходимая температура достигается с помощью индукционного нагрева, а измеряют ее оптическим пирометром.

На рис. 62 показан используемый в этом методе прибор. Стеклянная трубка с водяным охлаждением служит камерой для нагрева графитового тигля, содержащего анализируемый материал. Тигель устанавливают на кварцевых кольцах, помещенных на графитовую подставку.

Чтобы удалить из горячей зоны газообразные продукты и летучий свинец, создают слабый ток азота. Газообразные продукты проходят через пористую пластинку из кварцевого стекла и тампон из стеклянной ваты (кварцевое стекло). Свинец конденсируется на стенках камеры, на пластинке и в ватном тампоне. Маршалл и Хесс нагревали пробы в течение 1 ч, но, по-видимому,

такого длительного нагревания не требуется. Некоторые силикаты могут интенсивно пениться, поэтому, чтобы плав не выплескивался из тигля, скорость повышения температуры следует тщательно контролировать.

Когда прибор охладится, его разбирают. Свинец и другие металлы, выделившиеся из пробы, смывают с внутренних стенок прибора сначала концентрированной азотной кислотой, затем водой. Свинец в растворе можно определить фотометрически с помощью дитизона после предварительного отделения диэтилдитиокарбаматом, как описано выше.

Свинец из силикатных пород не всегда удается выделить количественно, но потери свинца можно определить методом изотопного разбавления. С этой целью к анализируемому материалу в тигель перед прокаливанием добавляют ^{212}Pb . Баланс гово-

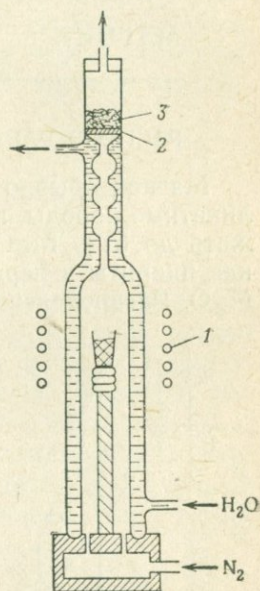


Рис. 62. Прибор для регенерации свинца отгонкой.

1 — индукционный нагрев; 2 — диск; 3 — кварцевая вата.

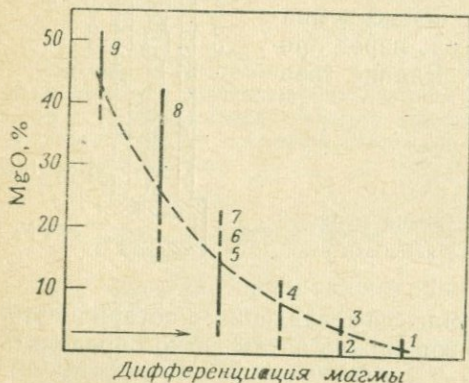
рит о том, что произошло в процессе сплавления, а потери на этой и последующих стадиях анализа можно затем легко определить.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wedepohl K. H., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **10**, 69 (1956).
2. Sandell E. B., Goldich S. B., *J. Geol.*, **51**, 99, 167 (1943).
3. Fleischer M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 1263 (1965).
4. Flanagan F. J., *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1113, 113, 1960.
5. Korkisch J., Feik F., *Analyt. Chem.*, **36**, 1793 (1964).
6. Sandell E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience, New York, 3rd., 572, 1959.
7. Thompson C. E., Nakagawa H. M., *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1084-F, 1960.
8. Maynes A. D., McBryde W. A. E., *Analyt. Chem.*, **29**, 1259 (1957).
9. Баскова З. А., *ЖАХ*, **14**, 75 (1959).
10. Iordanov N., Kocheva L., *Bulgar. Akad. Nauk, Izv. Khim. Inst.*, **4**, 327 (1956).
11. Marshall R. R., Hess D. C., *Analyt. Chem.*, **32**, 960 (1960).
12. Iida C., Tanaka T., Yamasaki K., *Bunseki Kagaku*, **15**, 1100 (1966).
13. Gage J. C., *Analyst*, **80**, 789 (1955), **82**, 453 (1957).

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Магний обычно представляют в виде MgO , и некоторые силикатные породы, например разновидности дунита, могут содержать до 51% MgO ; некоторые ультраосновные породы, такие, как пикриты и перидотиты, довольно часто содержат 30—40% MgO . Распределение магния в силикатных породах приведено



на рис. 63, который иллюстрирует как ассоциацию магния с основными породами, так и обеднение магнием остаточных магм в процессе дифференциации.

Рис. 63. Содержание магния в силикатных породах.

1 — гранит; 2 — тоналит; 3 — гранодиорит; 4 — андезит; 5 — базальт; 6 — габбро; 7 — долерит; 8 — перидотит; 9 — дунит.

Магний и железо образуют изоморфные кристаллы, в которых наблюдается замещение Fe^{2+} ($r=0,74 \text{ \AA}$) на Mg^{2+} ($r=0,66 \text{ \AA}$). В ходе кристаллизации железомagneзиальных минералов сначала появляются кристаллические фракции, всегда обогащенные магнием по отношению к составу магмы, в то время как поздние фракции кристаллизации всегда обогащены железом (II). Конечные члены этих серий железомagneзиальных минералов, хотя петрографически имеют значение, встречаются менее часто, чем промежуточные члены. Они включают минералы серии форстерита (Mg_2SiO_4) — фаялита (Fe_2SiO_4) в обычном оливине, энстатита ($MgSiO_3$) — ферросилита ($FeSiO_3$) в гиперстене ортопироксенов и аналогичные серии в группах остаточных породобразующих силикатных минералов.

К другим силикатным минералам, содержащим магний в качестве основного компонента, относятся тальк, хлорит, хризотил

и серпентин. Карбонатные минералы включают магнезит $MgCO_3$, доломит $CaMg(CO_3)_2$ и анкерит, в которых железо и марганец частично замещают магний.

К редким минералам магния относят шпинель $MgAl_2O_4$, периклаз MgO , бруцит $Mg(OH)_2$ и селлаит MgF_2 . К числу эвапоритов относятся карналлит $K_2MgCl_4 \cdot 6H_2O$, бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$, гексагидрит $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, эпсомит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и смешанные хлориды и сульфаты.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Пирофосфатный метод

Этот метод долгое время составлял часть классической схемы анализа основной фракции силикатных и карбонатных пород. В этой схеме его используют после отделения почти всех других компонентов анализируемого материала, включая кремний, железо, алюминий, титан, ванадий, хром, кальций и часть марганца. Остающуюся часть марганца осаждают с магнием в виде фосфата аммония $(Mg, Mn)(NH_4)PO_4$, который затем прокаливают до пирофосфата $(Mg, Mn)_2P_2O_7$ в весовой форме. Этот метод описан в гл. 4.

Оксиновый метод

Практика использования пирофосфатного метода показала, что породы, содержащие очень мало магния, дают при анализе классическим методом заниженные результаты. Из некоторых пород вообще не удастся выделить магний до тех пор, пока не будет разрушен избыток аммонийных солей, и поэтому результаты определения магния занижены. Для анализа таких пород целесообразнее пользоваться весовым методом, где магний осаждается оксидом. Этот метод неприемлем в случае больших количеств магния, поэтому, если порода обогащена магнием, анализируемый раствор следует разбавить до необходимого объема и для осаждения взять соответствующую аликвотную часть. Как и в пирофосфатном методе, необходимо осаждением аммиаком удалить большинство других компонентов силикатных пород. Желательно также перед осаждением магния удалить основную массу аммонийных солей. С этой целью обычно анализируемый раствор выпаривают и нагревают остаток с концентрированной азотной кислотой. Эту стадию анализа можно исключить, если для определения магния взята только часть раствора.

Методика

Реагенты. Раствор оксина. 2,5 г реагента растворяют в 100 мл 2 н. уксусной кислоты.

Ход анализа. Объединяют фильтраты и промывные воды, полученные при осаждении оксалата кальция, подкисляют соляной кислотой и выпаривают почти досуха на кипящей водяной бане. Оставляют до охлаждения, покрывают часовым стеклом и добавляют 50 мл концентрированной азотной кислоты. Переносят стакан на водяную баню, постепенно поднимают температуру бани до кипения и нагревают образец до тех пор, пока не закончится энергичная реакция, сопровождающаяся выделением коричневых паров азотистой кислоты. Когда реакция закончится, стекло промывают и удаляют, смывают стенки стакана и выпаривают раствор досуха. Если остался заметный остаток соли аммония, его нагревают с новой порцией концентрированной азотной кислоты и вновь выпаривают досуха. Смачивают остаток небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и выпаривают досуха еще один раз, чтобы удалить следы азотной кислоты.

Остаток растворяют в небольшом количестве горячей воды, к которой предварительно добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты, и фильтруют, если необходимо, в чистый стакан емкостью 400 мл. Разбавляют водой до объема примерно 100 мл, нагревают до кипения и добавляют концентрированный раствор аммиака (в небольшом избытке). Если на этой стадии образуется осадок, его отфильтровывают, промывают небольшим количеством разбавленного аммиака и отбрасывают (примечание 1). Фильтрат и промывные воды объединяют, дают остыть до 65—70°С и добавляют 10 мл раствора оксина (примечание 2) и 8 мл концентрированного раствора аммиака. Раствор перемешивают, нагревают на кипящей водяной бане 5 мин, снова перемешивают и дают остыть в течение 30 мин.

Отфильтровывают осадок на взвешенный пористый стеклянный или фарфоровый тигель и хорошо промывают теплым 0,5 н. раствором аммиака. Ставят тигель в сушильный шкаф и сушат при температуре 140°С до постоянного веса. Осадок $Mg(C_9H_6ON)_2$ содержит 12,91% MgO (примечание 3).

ПРИМЕЧАНИЯ

1. На этой стадии анализа обычно заметны следы окиси алюминия, которые не попали в основной аммиачный осадок.

2. Этого количества реагента достаточно, чтобы осадить примерно 30 мг окиси магния, что соответствует 3% MgO при навеске пробы 1 г. Для пород с высоким содержанием окиси магния следует пропорционально увеличить количество реагента или разбавить анализируемый раствор до необходимой концентрации и взять для осаждения аликвотную часть.

3. Если добавить большой избыток реагента, осадок оксината магния будет загрязнен им. Реагент можно удалить, растворив осадок в разбавленной кислоте и переосадив его, как описано выше.

4. Присутствующий в растворе марганец выделяется с магнием. Марганец можно определить фотометрически (см. гл. 30) в осадке после разрушения органического вещества серной и азотной кислотами.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Определение оксином

При титриметрическом определении магния его также осаждают в виде комплекса с оксином. Как и в весовом методе, алюминий, железо и другие элементы аммонийной группы удаляют перед осаждением магния; если после осаждения аммиаком в образце остается марганец, он выделяется вместе с магнием в виде органического комплекса с оксином. Осадок отфильтровывают, растворяют в теплой разбавленной соляной кислоте, добавляют известное количество стандартного раствора бромид-бромата калия и бромруют органический реагент. После этого определяют избыток окислителя, добавляя иодид калия и титруя выделившийся иод стандартным раствором тиосульфата натрия.

Определение с ЭДТА

Магний и кальций образуют устойчивые комплексы с ЭДТА при pH 10, в то же время при pH 7,6 устойчив только комплекс кальция. Следовательно, можно допустить, что при pH немного выше 7,6 и соответствующем индикаторе можно титровать кальций в присутствии магния, а при pH более 10,0 — титровать кальций и магний вместе. Однако на практике кальций обычно титруют при pH 12 или выше, когда магний осажден в виде гидроксида и не влияет на результаты титрования. Титриметрическое определение магния проводится в две стадии: титруют один кальций и кальций и магний вместе; содержание магния определяют по разности.

Многие другие металлы, присутствующие в анализируемом растворе, титруются аналогично, а некоторые металлы, например железо, реагируют необратимо с рекомендуемыми индикаторами. Железо, алюминий и марганец можно маскировать добавкой триэтанолamina. Однако если концентрации этих элементов превышают следовые, даже при использовании указанного способа маскирования может произойти изменение окраски индикатора, что затруднит определение конечной точки титрования. Даже при титровании чистых растворов магния и кальция определить конечную точку титрования довольно сложно, поэтому,

чтобы результаты определения были надежными, необходимо выполнять каждое титрование в одних и тех же условиях: одним и том же разбавлении, концентрации индикатора, одинаковом освещении и т. п.

Для титриметрического определения магния + кальция предлагается использовать эриохром черный Т (solochrom black 6B, С. I. 14640) [1], эриохром сине-черный Б (solochrom black Т, С. I. 14645) [2], калмагит [3] и метилфталейн с нафтоловым зеленым Б [4]. Если магний присутствует в очень малых количествах (как, например, во многих известняках), для титрования кальция в растворе можно применить кислотный ализариновый черный СН [5] и метилтимоловый синий [6]. В более общем случае, когда кальций и магний присутствуют в больших количествах, для титрования кальция применяют кальцеин [7], кальцион (эриохром сине-черный Р) [8] и некоторые другие индикаторы [9].

В другом варианте титриметрического определения кальция и магния указанные элементы отделяются от других присутствующих в силикатных породах элементов и друг от друга на колонке с катионитом [10]. Этот метод также описан ниже детально.

Методика

В описанном ниже общем методе силикатную породу разлагают выпариванием со смесью хлорной и плавиковой кислот. Для маскирования металлов аммиачной группы добавляют триэтаноламин, после этого кальций или кальций и магний определяют титрованием ЭДТА, используя в качестве индикаторов соответственно кальцеин и метилтимоловый синий.

Реагенты. *Раствор триэтаноламина.* 50 мл реагента разбавляют 200 мл воды.

Раствор едкого кали. 30 г реагента растворяют в 100 мл воды.

Индикатор метилтимоловый синий. 0,2 г метилтимолового синего растирают с 20 г нитрата калия.

Раствор индикатора кальцеина. 0,1 г кальцеина смешивают при встряхивании с 100 мл воды, добавляя по каплям раствор едкого натра до полного растворения.

Экранирующий раствор. 0,01 г акридина растворяют в 100 мл 0,1 н. соляной кислоты.

Раствор цианида калия. 5 г цианида калия растворяют в 100 мл воды.

Стандартный раствор ЭДТА. Приблизительно 2,5 г динатриевой соли ЭДТА растворяют в 500 мл воды и переносят в полиэтиленовый сосуд. Устанавливают титр по стандартному раствору кальция и по стандартному раствору магния, поль-

зуюсь соответственно кальцеинном и метилтимоловым синим в качестве индикаторов. Эти два стандартных раствора можно приготовить, растворяя соответствующие навески чистого высушенного карбоната кальция и магниевой ленты в разбавленной соляной кислоте. Условия, необходимые для титрования анализируемых растворов, детально описаны ниже.

Ход анализа. В платиновую чашку берут точную навеску примерно 0,5 г тонкоизмельченной силикатной породы, смачивают ее водой и добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты, 5 мл концентрированной хлорной кислоты и 10 мл концентрированной плавиковой кислоты. Переносят чашку на горячую плиту и нагревают до появления паров хлорной кислоты. Оставляют до охлаждения, смывают стенки чашки водой, добавляют 5 мл концентрированной плавиковой кислоты и снова выпаривают на этот раз досуха. Оставляют до охлаждения, смачивают остаток несколькими каплями хлорной кислоты, снова смачивают стенки чашки небольшим количеством воды и выпаривают досуха.

Остаток смачивают 2 мл концентрированной соляной кислоты, добавляют 10 мл воды и нагревают, пока весь растворимый материал не перейдет в раствор. Если получен прозрачный раствор, его переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и доливают до метки водой. Если остался небольшой остаток, его отфильтровывают на небольшой фильтр и хорошо промывают водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 250 мл. Остаток сушат и прокамливают в маленьком платиновом тигле и сплавляют с небольшим количеством безводной соды. Плав выщелачивают водой, подкисляют соляной кислотой и раствор объединяют с основной порцией раствора в мерной колбе. Разбавляют до требуемого объема водой и хорошо перемешивают.

Определение кальция и магния. В коническую колбу емкостью 250 мл отмеряют пипеткой 50 мл анализируемого раствора, добавляют 25 мл раствора триэаноламина, затем 15 мл концентрированного раствора аммиака и 10 мл воды. После этого добавляют 0,2 г индикатора метилтимолового синего, вращая колбу, перемешивают до растворения и титруют кальций + магний стандартным раствором ЭДТА, пользуясь бюреткой емкостью 10 мл с ценой делений 0,005 мл. Окрашенный в синий цвет раствор сначала приобретает нейтральный оттенок, затем почти полностью обесцвечивается. Повторяют титрование со второй аликвотной частью 50 мл анализируемого раствора.

Определение кальция. В коническую колбу емкостью 250 мл отмеряют пипеткой 50 мл анализируемого раствора, добавляют 10 мл раствора триэаноламина, 1 мл раствора цианида калия, 5 мл раствора едкого кали и разбавляют приблизительно до

100 мл водой. Добавляют 5 капель раствора кальцеина и 8 капель раствора акридина и титруют стандартным раствором ЭДТА, пользуясь бюреткой емкостью 10 мл. Окраска изменяется от зеленой до розовой. При слабом свете конечную точку определить трудно, лучше проводить титрование при ультрафиолетовом освещении в соответствующем помещении. В этом случае окраска изменяется от зеленой до синей. Титрование повторяют со второй аликвотной частью 50 мл анализируемого раствора.

ОТДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

В основу этого метода положена работа Абдуллаха и Райли [10]. Она предусматривает отделение железа, алюминия и других элементов на колонке с катионитом, их вымывают с колонки раствором ЭДТА при pH 4,5. Кальций и магний раствором ЭДТА не вымываются, но эти элементы можно последовательно элюировать раствором хлорида аммония. Вся процедура длится несколько дней, но она не требует больших затрат труда, так как разделение проходит непрерывно.

Методика

Оборудование. Ионообменная колонка длиной 34 см, диаметром 0,8 см, наполненная катионитом Цео-Карб 225, измельченным до 52—100 меш. Сначала колонку промывают 250 мл 2н. соляной кислоты и 50 мл воды, затем 200 мл 2 н. раствора хлорида аммония. Непосредственно перед началом операции ее промывают точно 50 мл воды.

Реагенты. *Раствор ЭДТА* (для элюирования). Для каждого разделения приготавливают 250 мл раствора ЭДТА (NH_4), титруя 0,55 г свободной кислоты суспендированной в 200—225 мл воды 1 н. водным аммиаком до pH 4,5 и разбавляя до 250 мл водой.

Растворы хлорида аммония. 26,8, 53,5 и 107 г хлорида аммония растворяют в воде, каждую навеску растворяют в 1 л воды, получая соответственно 0,5, 1 и 2 М растворы.

Стандартный раствор ЭДТА. Приблизительно 1 г динатриевой соли ЭДТА растворяют в воде, добавляют примерно 0,1 г $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, переносят в колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки водой. Устанавливают титр по стандартным растворам кальция и магния.

Раствор эриохрома черного Т. 0,25 г индикатора растворяют в 50 мл метанола. Этот раствор малоустойчив, им можно пользоваться только 7—10 дней.

Ход анализа. Приготавливают раствор анализируемого материала в разбавленной хлорной кислоте, выпаривая 0,5 г

пробы с плавиковой и хлорной кислотами, как описано выше. Разбавляют раствор до 250 мл в мерной колбе.

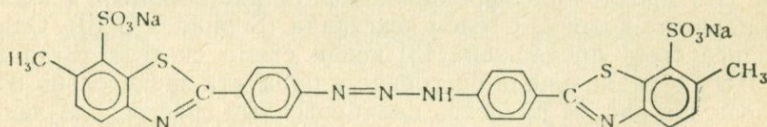
В стакан емкостью 400 мл отмеряют пипеткой 50 мл этого раствора, добавляют 150 мл воды, вносят этот раствор в ионообменную колонку и пропускают со скоростью примерно 40 мл/ч. Когда весь раствор пройдет через колонку, ее промывают 200 мл воды, после этого 250 мл раствора ЭДТА вымывают железо, алюминий и т. д. при той же скорости. Промывают колонку 1 л воды, чтобы убедиться, что ЭДТА удалена полностью, и затем промывают 200 мл 0,5 М раствора хлорида аммония. Все промывные воды отбрасывают.

Вымывают магний 240 мл 0,5 М раствора хлорида аммония, собирая элюат в мерную колбу емкостью 250 мл, проверяют полноту вымывания магния (примечание!). Затем 240 мл 1 М раствора хлорида аммония вымывают кальций, элюат собирают в мерную колбу емкостью 250 мл. Когда вымывание закончится, пропускают через колонку 100 мл 2 М раствора хлорида аммония, чтобы подготовить катионит к следующему анализу. Разбавляют растворы кальция и магния водой до объема 250 мл, хорошо перемешивают и переносят аликвотные части по 100 мл в отдельные конические колбы емкостью 250 мл. Добавляют в каждую колбу по 10 мл концентрированного аммиака, по 2—3 капли раствора индикатора эриохром черного Т и титруют стандартным раствором ЭДТА до сине-зеленой окраски.

ПРИМЕЧАНИЕ

Пропускают через колонку еще 50 мл 0,5 М раствора хлорида аммония и проверяют элюат на магний, добавляя 10 мл концентрированного аммиака и несколько капель раствора индикатора. Если магний отсутствует, раствор имеет синюю окраску, в противном случае раствор имеет розовый оттенок, и его следует титровать стандартным раствором ЭДТА.

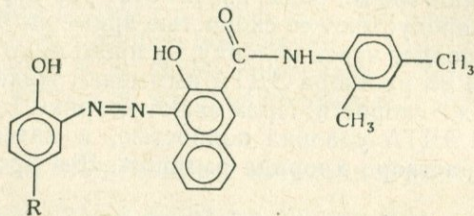
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ



XXI

Для определения магния в силикатных или карбонатных породах применяются очень немногие фотометрические реагенты; объясняется это недостатком хороших фотометрических реагентов для магния, а также тем, что определению магния мешают

многие сопутствующие ему элементы. Чаще всего для определения магния применяют титановый желтый и магон — тривиальные названия реагентов XXI и XXII ($R=H$).



XXII

Большая часть сведений относится к применению титанового желтого, известного также как титановый желтый 2 ГС, клайтон желтый, триазоловый желтый, акридингельб 5 Г, азидингельб 5 Г и бриллиантовый желтый. Это соединение является водорастворимым триазоловым красителем, который образует красноватый лак со свежеполученной коллоидной гидроокисью магния. Коллоид предохраняют от осаждения, добавляя к нему другие коллоиды, такие, как агар, крахмал, гуммиарабик, позднее было предложено добавлять поливиниловый спирт, полиакрилат и глицерин. В коллоидном растворе лак, образуемый гидроокисью магния и титановым желтым, дает максимум поглощения при 530 нм. При добавлении поливинилового спирта максимум поглощения определяют при 540 нм, чтобы устранить помехи от комплекса поливинилового спирта, который имеет максимум поглощения при 490 нм.

Титановый желтый синтезируют, используя реакцию сочетания безводной тио-*n*-толуидинсульфоновой кислоты с солью диазония. Образцы промышленного изготовления значительно отличаются [11, 12] по реакционной способности к магнию, и как было установлено, в некоторых партиях реагента содержалось много неорганических солей (в частности, хлорид натрия). Кинг и Праден [12] предложили фракционировать растворимый в ацетоне препарат на колонке с гелем декстрана (Sephadex G-10). Однако позднее была предложена [13] новая схема синтеза титанового желтого и реакционная способность продукта значительно повысилась. На рис. 64 приведен калибровочный график, полученный с титановым желтым.

Определению магния мешают алюминий и другие элементы аммиачной группы, а также кальций и фосфор. Такого рода помехи можно устранить, добавив соответствующие маскирующие вещества, однако при этом меняется устойчивость лака, образуемого магнием, и ухудшается воспроизводимость результатов. На оптическую плотность коллоидного раствора влияет также

концентрация соли аммония, поэтому в любой схеме удаления элементов аммиачной группы наряду с осаждением кальция аммиаком и оксалатом аммония должно быть предусмотрено последующее удаление или разрушение солей аммония. Эванс [14] описал другой возможный метод удаления элементов группы аммония осаждением их сукцинатом натрия при pH 6. Количество введенного сукцината натрия мало влияет на результаты определения, при этом только возрастает величина холостой пробы. Кальций не удаляют, но чтобы он не мешал определению, добавляют сахарозу.

Магон ($R=H$) и сульфوماгон ($R=SO_3H$) (известный также как ксилитидовый синий) образуют с магнием растворимые окрашенные в розовый цвет комплексы [15, 16]. Эти реагенты применяются для определения магния по методу Абби и Максвелла [17], где железо и алюминий удаляют осаждением аммиаком, аликвотную часть фильтрата выпаривают с концентрированной соляной и

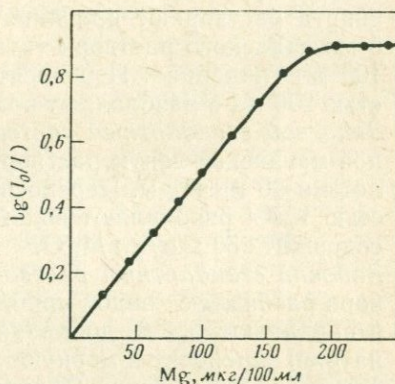


Рис. 64. Калибровочный график для определения магния титановым желтым.

азотной кислотами, чтобы разложить аммонийные соли. Для связывания оставшегося алюминия добавляют триэтаноламин, а для развития розовой окраски применяют буферный раствор, содержащий буру.

Присутствие кальция мало влияет на результаты определения магния. Чтобы обеспечить постоянство влияния кальция, добавляют избыток, эквивалентный 40% CaO.

Магон имеет синюю окраску и значительное поглощение в области длинных волн, используемых при измерении поглощения его комплекса с магнием. Установлено, что комплекс магния не вполне устойчив [17]. В рекомендуемом методе с каждой партией проб нужно анализировать 2—3 стандарта и результаты рассчитывать линейной интерполяцией.

Методика

В основу этого метода положена работа Эванса [14]. Анализируемый материал разлагают выпариванием со смесью плавиковой и хлорной кислот, осаждают железо, алюминий и другие

элементы кипячением с раствором сукцината натрия и заканчивают анализ фотометрическим определением магния с титановым желтым.

Реагенты. *Сукцинат натрия.*

Промывной раствор сукцината натрия. 0,25 г реагента растворяют в 500 мл воды.

Раствор едкого натра (2 М). 8 г реагента растворяют в 100 мл воды.

Запасной раствор титанового желтого. 50 мг поливинилового спирта растворяют при кипячении в 50 л воды, добавляют 100 мг чистого титанового желтого и перемешивают встряхиванием до растворения.

Рабочий раствор титанового желтого. 100 мг поливинилового спирта растворяют при кипячении в 50 мл воды, добавляют 5 мл запасного раствора титанового желтого, 4 г сахарозы и 100 мл глицерина. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 200 мл и разбавляют водой до метки.

Запасной стандартный раствор магния. 0,151 г свежеочищенной магниевой ленты растворяют в смеси 100 мл хлорной кислоты и 90 мл воды. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки. Полученный раствор содержит 250 мкг/мл MgO .

Рабочий стандартный раствор магния. 10 мл запасного раствора разбавляют водой приблизительно до объема 450 мл, устанавливают рН 6, добавляя промывной раствор сукцината натрия, переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляют водой до метки. Полученный раствор содержит 5 мкг/мл MgO .

Ход анализа. В платиновую чашку берут точную навеску примерно 1 г тонкоизмельченной силикатной породы, смачивают водой и добавляют 5 мл концентрированной хлорной кислоты и 20 мл концентрированной плавиковой кислоты. Ставят чашку на горячую плиту и выпаривают сначала до появления паров хлорной кислоты, а затем досуха. Дают чашке охладиться, смывают стенки чашки небольшим количеством воды, добавляют 5 мл концентрированной хлорной кислоты и снова выпаривают досуха на горячей плите. Повторяют выпаривание с хлорной кислотой дважды, полностью растворяют осадок в 5 мл концентрированной хлорной кислоты и примерно 40 мл воды.

Как правило, при такой обработке навеска растворяется полностью. Если растворение неполное, остаток может содержать или может быть загрязнен фторидом магния. Его отфильтровывают, промывают водой, прокаливают в кварцевом тигле, сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия, затем дают охладиться, выщелачивают водой, содержащей несколько капель

хлорной кислоты, и прибавляют полученный раствор к основной фракции анализируемого раствора. Переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки водой. В стакан емкостью 150 мл отмеряют пипеткой 10 мл анализируемого раствора, добавляют 30 мл воды и, добавляя по каплям 2 М раствора едкого натра, устанавливают по рН-метру рН 2. Добавляют 2 г кристаллического сукцината натрия и немного бумажной пульпы, кипятят раствор несколько минут и затем дают охладиться, при этом из раствора выпадает осадок. Раствор фильтруют через плотный фильтр в мерную колбу емкостью 200 мл и промывают остаток раствором сукцината натрия. Смывают остаток обратно в стакан, добавляют 1 мл концентрированной хлорной кислоты и разбавляют водой до объема примерно 40 мл. Снова устанавливают рН 2 и снова осаждают сукцинатом натрия, как указано ранее. Когда выпадет весь осадок, раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 200 мл, содержащую первый фильтрат. Остаток отбрасывают и объединенные фильтраты и промывные воды разбавляют водой до метки.

В мерную колбу емкостью 50 мл помещают аликвотную часть раствора, содержащую от 10 до 50 мкг окиси магния (примечание 1), и разбавляют водой до объема 30 мл. Добавляют пипеткой 10 мл рабочего раствора титанового желтого, перемешивают взбалтыванием и затем добавляют 5 мл 2 М раствора едкого натра. Разбавляют водой до метки, хорошо перемешивают и оставляют на 1 ч. Измеряют оптическую плотность раствора в кювете l 2 см на спектрофотометре при 540 нм.

Холостой раствор приготавливают так же, как и анализируемый. Развивается окраска, измерение оптической плотности анализируемого, холодого и серии стандартных растворов рекомендуется проводить одновременно.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл каждая помещают аликвотные части стандартного раствора магния 0—10 мл, содержащие 0—50 мкг MgO, и разбавляют каждый раствор водой до объема примерно 30 мл. Добавляют растворы титанового желтого и едкого натра, как описано выше, разбавляют водой до метки и измеряют оптические плотности растворов в кюветах l 2 см при 540 нм. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации магния (рис. 64).

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Все мерные колбы перед использованием необходимо промыть 6 н. соляной кислотой, сполоснуть водой и высушить.

2. Этот метод можно использовать для определения содержания магния в известняках и карбонатных породах, кроме тех, в которые магний входит

как основной компонент (доломит, магнезит, магнезиальный известняк, анкерит и т. п.). Начальную стадию разложения плавиковой и хлорной кислотами можно заменить выщелачиванием разбавленной хлорной кислотой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методы фотометрии пламени редко применяются для определения магния, по-видимому, потому, что элементы, встречающиеся в силикатных породах, серьезно влияют на эмиссию магния. Так, определению магния мешают алюминий, кремний, фосфаты и сульфаты, хотя, вводя избыток кальция или стронция, используемых как вспомогательные реагенты, а также применяя в качестве среды водный ацетон [18], можно несколько улучшить результаты. Подобные, но и гораздо более слабые помехи наблюдаются и при определении кальция и магния методом атомно-абсорбционной спектроскопии. И в этом случае они вызваны присутствием главным образом кремния, алюминия, фосфатов и сульфатов. Влияние фосфатов и сульфатов значительно снижается при использовании высокотемпературного пламени (например, смеси воздух—ацетилен), и поскольку анализируемый материал разлагается смесью хлорной и плавиковой кислот легче, чем смесью серной и плавиковой кислот, влиянием сульфатов и фосфатов при анализе большинства силикатных пород можно пренебречь. На стадии разложения кремний удаляется, и на результаты определения серьезное влияние оказывает только алюминий.

Было показано, что добавление кальция уменьшает ослабление абсорбции магния под действием алюминия, но чтобы полностью исключить влияние алюминия, необходимо добавить очень большое количество кальция, а определение кальция в дальнейшем становится невозможным. Для ослабления влияния алюминия рекомендуется также добавлять лантан, как в приведенном ниже методе. Рубешка и Молдан [19] получили лучшие результаты при добавлении к раствору кальция и оксина, растворенных в метаноле, перед введением в пламя. Оксин снижает (хотя полностью не устраняет) ослабляющее влияние алюминия, в то время как метанол повышает абсорбцию магния. Стандартные растворы, используемые для построения рабочего графика, должны содержать те же количества кислоты, добавленного кальция, оксина и особенно метанола. Есть указания, что окись алюминия образует с кальцием и магнием смешанное соединение, не диссоциирующее в воздушно-ацетиленовом пламени. Используя горелку для закиси азота, можно повысить температуру пламени [20], алюминий при этом не будет влиять на результаты определения.

Методика

В основу приведенного ниже метода положена работа Эссона [24], в которой для разложения силикатного материала применяют смесь хлорной и плавиковой кислот, а в качестве вспомогательного реагента — раствор хлорида лантана.

Реагенты. Раствор хлорида лантана. 58,6 г окиси лантана растворяют при нагревании в 1 л 1,2 н. соляной кислоты. Приготовленный раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Стандартный запасной раствор магния. 0,151 г свежечищенной магниевой ленты растворяют в разбавленной хлорной кислоте, переносят раствор в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки. Полученный раствор содержит 250 мкг/мл MgO.

Стандартный рабочий раствор магния. В мерную колбу емкостью 250 мл отмеряют пипеткой 10 мл запасного раствора и разбавляют водой до метки. Этот раствор содержит 10 мкг/мл MgO.

Стандартный запасной раствор кальция. 0,446 г чистого карбоната кальция растворяют в разбавленной хлорной кислоте, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки. Полученный раствор содержит 250 мкг/мл CaO.

Стандартный рабочий раствор кальция. В мерную колбу емкостью 250 мл отмеряют пипеткой 10 мл запасного раствора и разбавляют водой до метки. Полученный раствор содержит 10 мкг/мл CaO.

Ход анализа. В маленький платиновый тигель берут точную навеску 0,1 г тонкоизмельченной силикатной породы, смачивают водой и добавляют 5 мл концентрированной плавиковой кислоты и 4 мл концентрированной хлорной кислоты. Ставят тигель на горячую плиту и разлагают пробу, повторяя выпаривание с хлорной кислотой, как описано выше для фотометрического метода определения магния. Анализируемый раствор, содержащий 1 мл концентрированной хлорной кислоты, разбавляют водой до 100 мл (в мерной колбе).

В чистую мерную колбу емкостью 100 мл отмеряют пипеткой от 1 до 10 мл анализируемого раствора (в зависимости от содержания кальция и магния), добавляют 20 мл раствора лантана, разбавляют до метки водой и хорошо перемешивают. Работа на атомно-абсорбционном спектрофотометре, согласно инструкции завода-изготовителя вводят раствор в воздушно-ацетиленовое пламя, пользуясь последовательно кальциевой и магниевой лампами. Вводят в пламя также холостой раствор, приготовленный таким же способом.

Построение калибровочного графика. В мерных колбах емкостью 100 мл каждая готовят серию стандартных

растворов, содержащих 0—200 мкг СаО и 0—200 мкг MgO, в каждый добавляют 20 мл раствора лантана. В воздушно-ацетиленовое пламя спектрофотометра вводят по очереди анализируемый и холостой растворы. Строят график зависимости абсорбции от концентрации магния. Калибровочные графики могут быть слегка вогнуты по отношению к оси абсцисс.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ

В большинстве проб карбонатных пород магний можно определять примерно такими же методами, которые применяются для анализа силикатных пород. Добавлять плавиковую кислоту приходится редко, так как присутствующие в этих породах сложные силикатные минералы обычно переходят в кислоторастворимые силикаты кальция при прокаливании анализируемого материала при примерно 1000°С, предшествующем кислотной обработке. Карбонатитные породы, содержащие самые различные акцессорные минералы, по-видимому, требуют дополнительной обработки — обычно сплавления нерастворимого в кислоте остатка. Состав необходимого флюса зависит от минералогического состава остатка.

Весовой пирофосфатный и титриметрический (с ЭДТА) методы отнюдь не являются идеальными, если содержание магния в породе мало, а именно это характерно для большинства карбонатных пород.

Более приемлемыми являются фотометрический метод и метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Определение магния этими методами в карбонатных породах протекает значительно легче, чем в силикатных породах. Специальных методов, предназначенных для анализа известняков, не требуется, исключение составляют породы, богатые магнием. И в этом случае классическое весовое определение магния в виде пирофосфата лучше заменить титриметрическим методом с ЭДТА.

Метилтимоловый синий и некоторые другие индикаторы, применяемые при титровании кальция и магния, не дают достаточно четкой конечной точки при титровании магния, если его много в образце. Поэтому лучше применять такие индикаторы, как эриохром черный Т, эриохром сине-черный Б. Однако они несколько чувствительны к присутствию железа и марганца (даже если в анализируемый раствор добавлен триэтанолламин), что затрудняет определение конечной точки титрования или вообще делает невозможным ее обнаружение. И железо, и марганец можно удалить из раствора экстракцией хлороформом комплексов этих металлов с диэтилдитиокарбаматом. Алюминий не экстрагируется, но он маскируется триэтанолламином.

Если добавлено незначительное количество хлорида аммония, некоторое количество магния может выпасть в осадок в виде гидроксида, когда перед титрованием ЭДТА устанавливается рН раствора. Этого можно избежать, добавляя большую часть требуемого для титрования раствора ЭДТА до того, как будет устанавливаться рН. Это удобно делать, пользуясь более концентрированным раствором ЭДТА, чем предложенный для титрования.

В указанных условиях кальций, присутствующий в анализируемом растворе, будет также титроваться. Поэтому необходимо провести отдельное титрование ЭДТА при низком значении рН, как для силикатных пород, и использовании в качестве индикатора кальцеина. Такой двойной метод титрования приемлем для доломитов, анкеритов и магниезиальных известняков; при анализе магнезитов, содержащих малые количества кальция, возникают трудности. Для этих пород рекомендуется определить кальций атомно-абсорбционным методом.

Методика

Ниже детально описан метод, пригодный для магнезитов, полностью растворимых в соляной кислоте. Породы, содержащие трудно разлагаемые кислотой силикаты, необходимо прокалывать при высокой температуре перед кислотной обработкой. Если после кислотной обработки остается небольшой остаток, его обычно разлагают сплавлением с небольшим количеством безводной соды.

Реагенты. *Хлороформ.*

Раствор диэтилдитиокарбамата. 2 г натриевой соли реагента растворяют в 20 мл воды, по мере надобности.

Хлорид аммония.

Раствор триэтанолamina. 10 мл реагента разбавляют 40 мл воды.

Раствор индикатора эриохрома черного Т. 0,5 г реагента растворяют в 100 мл метанола. Каждые 7—10 дней готовят свежий раствор.

Стандартные растворы ЭДТА (0,2 и 0,05 М). Готовят растворением соответственно 37,2 и 9,3 г динатриевой двуводной соли в 500 мл воды. Титр устанавливают по чистому раствору магния.

Ход анализа. В высокий или конический стакан емкостью 250 мл берут точную навеску примерно 0,25 г тонкоизмельченного магнезита и добавляют 50 мл воды. Покрывают стакан часовым стеклом и добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты. Кислоту добавляют осторожно, малыми порциями, приливая ее по стенке стакана. Когда вся кислота будет добавлена и выделение пузырьков практически закончится, стакан переносят на

кипящую водяную баню и нагревают около 1 ч или до полного растворения. Если остается остаток, его отфильтровывают на небольшой фильтр, промывают водой и отбрасывают (см. выше, если проба содержит нерастворимого материала больше, чем следовые количества). Объединяют фильтрат и промывные воды в мерной колбе емкостью 250 мл и разбавляют водой до метки, хорошо перемешивают.

В делительную воронку емкостью 250 мл отбирают пипеткой 100 мл этого раствора и добавляют к нему по каплям водный раствор аммиака до первого появления осадка элементов аммиачной группы (этот осадок не растворяется при помешивании). Сразу же растворяют этот осадок, приливая каплю концентрированной соляной кислоты, и добавляют 1 мл кислоты в избыток. Добавляют 20 мл хлороформа и 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата, закрывают воронку и встряхивают ее несколько секунд, потом открывают воронку. Анализируемый раствор перемешивают встряхиванием в течение 1 мин, затем дают слоям разделиться и нижний слой сливают. Добавляют 20 мл хлороформа и новую порцию 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата и повторяют экстракцию, снова удаляют органический экстракт. Повторяют экстракцию с меньшими объемами хлороформа до тех пор, пока экстракты не будут полностью бесцветными.

Органические экстракты отбрасывают, а водный раствор переносят в коническую колбу. Делительную воронку промывают водой и промывную воду добавляют в коническую колбу. В водном растворе обычно остается небольшое количество хлороформа, который удаляют нагреванием раствора почти до кипения. После этого раствору дают охладиться, добавляют 10 мл 0,2 М раствора ЭДТА, затем 2 г хлорида аммония, 5 мл раствора триэтанолamina и 20 мл концентрированного аммиака. Добавляют несколько капель раствора индикатора эриохрома черного Т и титруют стандартным 0,05 М раствором ЭДТА до перепада красной окраски в чисто синюю.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biedermann W., Schwarzenbach G., *Chimia*, 2, 56 (1948).
2. Schneider F., Emmerich A., *Zucker Beih.*, 1, 53 (1951).
3. Lindstrom F., Diehl H., *Analyt. Chem.*, 32, 1123 (1960).
4. Tucker B. M., *J. Austr. Inst. Agri. Sci.*, 21, 100 (1955).
5. Belcher R., Close R. A., West T. S., *Talanta*, 1, 238 (1958).
6. Korbl J., Pribil R., *Chem. and Ind.*, 1957, 233.
7. Diehl H., Ellingboe J. L., *Analyt. Chem.*, 28, 882 (1956).
8. Hildebrand G. P., Reilley C. N., *Analyt. Chem.*, 29, 258 (1957).
9. Patton J., Reeder W., *Analyt. Chem.*, 28, 1026 (1956).
10. Abdullah M. I., Riley J. P., *Anal. Chim. Acta*, 33, 391 (1965).
11. Mikkelsen D. S., Toth S. J., *J. Amer. Soc. Agron.*, 39, 165 (1947).
12. King H. G. C., Pruden G., *Analyst*, 92, 83 (1967).
13. King H. G. C., Pruden G., Janes N. F., *Analyst*, 92, 695 (1967).

14. *Evans W. H.*, *Analyst*, **93**, 306 (1968).
15. *Mann C. K., Yoe J. H.*, *Analyt. Chem.*, **28**, 202 (1956).
16. *Mann C. K., Yoe J. H.*, *Anal. Chim. Acta*, **16**, 155 (1957).
17. *Abbey S., Maxwell J. A.*, *Anal. Chim. Acta*, **27**, 233 (1962).
18. *Dinnin J. I.*, *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*. 424-D, 391 (1961).
19. *Rubeska I., Moldaň B.*, *Acta Chim., Hung.*, **44**, 367 (1964).
20. *Walsh J. N., Howie R. A.*, *Inst. Min. Metall. Trans. B*, **76**, 119 (1967).
21. *Esson J.*, *Unicam Instruments, Atomic Absorption Methods No. Ca-3 and Mg-4.*

30 ГЛАВА

МАРГАНЕЦ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

В изверженных силикатных породах марганец присутствует в двухвалентном состоянии, связанный главным образом с железом-магнезиальными и аксессуарными минералами железа. В процессе выветривания происходит постепенное окисление марганца и образуются минералы, содержащие трех- и четырехвалентный марганец. Наибольшее содержание марганца характерно для пород раннего периода кристаллизации, перидотитов, базальтов и габбро (табл. 27), гранитные породы содержат лишь очень малые количества этого элемента.

Таблица 27

Содержание марганца в некоторых изверженных породах [1]

Тип породы	MnO, %	Тип породы	MnO, %
Гранит, гранофир	0,05	Андезит, трахиандезит	0,15
Фельзит, риолит, обсидиан	0,05	Габбро, базальт, долерит	0,17
Тоналит, гранодиорит	0,07	Пикрит, перидотит	0,17
Диорит	0,12		

Ионные радиусы магния (Mg^{2+} , $r=0,66 \text{ \AA}$), железа (Fe^{2+} , $r=0,74 \text{ \AA}$) и марганца (Mn^{2+} , $r=0,80 \text{ \AA}$) существенно различаются что оказывает весьма определенное влияние на распределение этих трех элементов в силикатных породах. Так, по сравнению

с двумя другими элементами марганец концентрируется в поздних кристаллизатах. Таким образом, вследствие того, что индивидуальные концентрации железа и марганца в ходе дифференциации магмы уменьшаются, отношение $Mn : Fe$ в действительности возрастает.

Глины и сланцы содержат примерно такие же количества марганца, что и изверженные породы, тогда как в песчаниках и других осадочных образованиях, как правило, содержание марганца несколько ниже. Карбонатные породы содержат самые различные количества марганца; это бедные марганцем мел и известняки и богатые марганцем анкеритовые карбонаты. Одним из необъяснимых явлений геохимии марганца является распространение наносов, содержащих марганец (IV) в некоторых окисленных осадочных образованиях; эти наносы благоприятствуют концентрации некоторых редких элементов.

Основной рудой марганца является пиролюзит MnO_2 . К другим окисленным рудам относят гаусманнит Mn_3O_4 , браунит Mn_2O_3 , псиломелан и вад, а также родохрозит $MnCO_3$ и родонит $MnSiO_3$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

В настоящее время известно несколько объемных методов определения марганца в марганцевых рудах, но вряд ли их можно применять для анализа силикатных пород. Одним из приемлемых для анализа силикатных пород спектрофотометрических методов является метод атомно-абсорбционной спектроскопии.

Фотометрическое определение

Обычно при подготовке образца марганец (II) окисляют до перманганата периодатом калия или персульфатом аммония в присутствии ионов серебра как катализатора. При использовании в качестве окислителя окиси серебра (II) были получены заниженные результаты для нескольких стандартных образцов. Очевидно, после разрушения избытка окиси серебра (II) часть перманганата восстанавливается. Для окисления марганца до перманганата используется перксенат натрия [2], однако это очень дорогой реагент и едва ли он найдет широкое применение.

Окисление периодатом калия протекает довольно быстро в растворе азотной или серной кислоты вблизи температуры кипения и, если содержание марганца выше следовых количеств, заканчивается в течение примерно 1 ч. Согласно данным работы [3], если в анализируемом растворе присутствуют лишь следовые количества марганца, то в этих условиях происходит неполное его окисление. Поэтому автор предлагает пользоваться персульфа-

том аммония, с которым окисление протекает значительно быстрее. Этот процесс гладко протекает в растворе азотной и фосфорной кислот в присутствии каталитических количеств иона серебра. Хотя по данным работы [3] полное окисление марганца происходит только при обработке образца персульфатом, а не периодатом, данные работы [4] свидетельствуют об обратном. В лаборатории автора установлено, что полное окисление марганца происходит под действием и персульфата и периодата, но персульфатные растворы при кипячении частично обесцвечиваются.

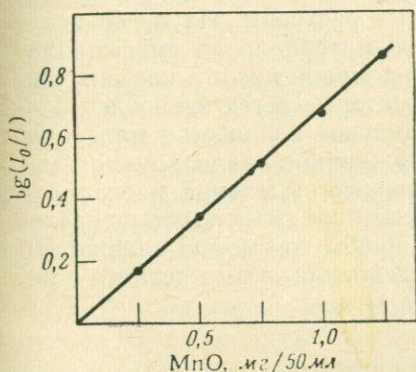


Рис. 65. Калибровочный график для определения марганца в виде перманганата (кюветы l 1 см; λ 525 нм).

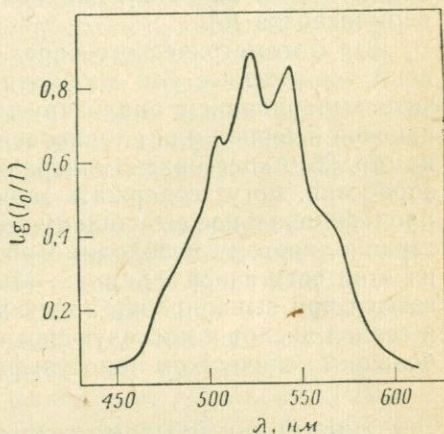


Рис. 66. Спектр поглощения раствора перманганата.

Оптическая плотность растворов перманганата изменяется в соответствии с законом Ламберта—Бера (рис. 65), и незначительные отклонения в концентрациях реагента не влияют на оптическую плотность раствора. Абсорбционный спектр имеет серию максимумов в интервале от 500 до 575 нм (рис. 66), и для определения рекомендуется пользоваться волной 525 нм.

При определении марганца желтую окраску иона железа (III) удаляют добавкой фосфорной кислоты. Однако, если анализируемый материал содержит много титана, может выпасть осадок фосфата титана, что затруднит анализ. Чтобы избежать этого, следует повысить концентрацию серной кислоты. Из числа элементов, оставшихся в анализируемом растворе, только хром дает заметное поглощение при 525 нм. Влияния хрома можно избежать, проводя фотометрические измерения при 575 нм [5], однако при этой волне кривая поглощения падает круто, поэтому отсчеты необходимо выполнять и воспроизводить очень точно. Так как

растворы хромата не восстанавливаются нитритом натрия, влияние хрома можно снять, проводя измерения относительно холодного раствора, приготовленного добавлением нитрита натрия к отдельной аликвотной части раствора перманганата.

Все растворы перманганата следует разбавлять до необходимого объема очень разбавленной азотной кислотой, которую предварительно кипятят с периодатом калия или персульфатом аммония и затем охлаждают. Если этого не делать и пользоваться дистиллированной водой, перманганат слегка обесцвечивается. Не следует пользоваться водой из полиэтиленовых промывалок, так как это тоже может привести к обесцвечиванию перманганата [6].

Для фотометрического определения марганца обычно применяют серноокислые или хлорноокислые растворы. Их легко получить выпариванием анализируемого материала со смесью плавиковой и серной или плавиковой и хлорной кислот, как описано на стр. 28. Акцессорные минералы, которые остаются после такой обработки, могут содержать значительное количество марганца, пропорциональное его общему содержанию в анализируемом материале, поэтому необходимо обеспечить выделение марганца и из этой остаточной фракции. Многие породы полностью разлагаются при выпаривании (досуха) пробы со смесью плавиковой и серной кислот и последующем сплавлении сухого остатка с небольшим количеством пиросульфата калия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРИОДАТОМ КАЛИЯ

В методе, описанном детально ниже, для разложения анализируемого материала применяют серную и плавиковую кислоты, после разложения оставшихся акцессорных минералов полученный раствор разбавляют и определяют содержание в нем марганца. Этот раствор можно использовать для определения общего железа, титана и фосфора.

Методика

Реагенты. *Периодат калия.*

Нитрит натрия.

Раствор азотной кислоты. 1 л 0,2 н. азотной кислоты кипятят с ~0,1 г периодата калия и дают охладиться. Хранят раствор в стеклянной промывалке.

Стандартный запасной раствор марганца. В маленький стакан берут точную навеску 0,155 г чистого марганца, растворяют в 50 мл 0,5 н. серной кислоты, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки. Полученный раствор содержит 200 мкг/мл МпО.

Стандартный рабочий раствор марганца. В мерную колбу емкостью 100 мл переносят 25 мл запасного раствора и разбавляют водой до метки. Этот раствор, содержащий 50 мкг/мл MnO , можно использовать для построения калибровочного графика при работе с кюветами l 1 см. Если используются кюветы l 4 см, рабочий раствор готовят разбавлением 5 мл запасного раствора до 100 мл; такой рабочий раствор содержит 10 мкг/мл MnO .

Ход анализа. В платиновый тигель или чашку берут точную навеску примерно 0,5 г (примечание 1) тонкоизмельченной силикатной породы, смачивают небольшим количеством воды и добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты, 5 мл 20 н. серной кислоты и 10 мл плавиковой кислоты. Ставят чашку на горячую плиту и нагревают до появления паров серной кислоты. Дают чашке охладиться, смывают стенки чашки несколькими миллилитрами воды, добавляют 5 мл концентрированной плавиковой кислоты и снова выпаривают, на этот раз досуха. Дают чашке охладиться.

К остатку добавляют небольшое количество пиросульфата калия и осторожно нагревают до получения однородного плава. К охладившемуся плаву добавляют немного воды и нагревают, чтобы отделить плав от чашки. Смывают плав в стакан емкостью 100 мл, добавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты, 2,5 мл сиропообразной фосфорной кислоты и приблизительно 0,2 г периодата калия и разбавляют до объема примерно 45 мл. Добавляют несколько гранул плавленной окиси алюминия (чтобы кипение было равномерным), закрывают стакан часовым стеклом и осторожно кипятят до тех пор, пока не выявится фиолетовая окраска перманганата и интенсивность ее перестанет усиливаться. Если после 30-минутного кипячения окраска не выявилась, добавляют еще 0,2 г периодата калия и кипятят еще 30 мин.

Раствору дают охладиться, потом его переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки разбавленной азотной кислотой, предварительно прокипятив ее с небольшим количеством периодата калия.

Две парные кюветы спектрофотометра заполняют окрашенным анализируемым раствором и в одну кювету добавляют маленький кристалл нитрита натрия. Осторожно перемешивают раствор тонкой стеклянной палочкой до полного разложения иона перманганата. На спектрофотометре при 525 нм измеряют оптическую плотность раствора перманганата относительно раствора, в который добавлен нитрит натрия. Определяют содержание марганца в анализируемом материале, сравнивая полученные значения с калибровочным графиком или пользуясь калибровочным фактором (примечание 2).

Построение калибровочного графика. В отдельные стаканы емкостью 100 мл переносят аликвотные части (от 5 до 25 мл) стандартного раствора марганца, содержащие 0,25—1,25 мг MnO (примечание 3), разбавляют каждую часть до ~40 мл, добавляют концентрированную азотную кислоту, сиропообразную фосфорную кислоту и периодат калия. Дальнейший ход анализа такой же, как описано выше. Измеряют оптическую плотность каждого раствора и строят график зависимости оптической плотности раствора от концентрации марганца. Оптическая плотность 1,000 соответствует концентрации марганца 1,48 мг MnO в 50 мл, если измерения проводятся в кюветах l 1 см, и 0,37 мг MnO в 50 мл, если измерения проводятся в кюветах l 4 см.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Эта навеска рекомендуется для кислых пород, таких, как граниты и риолиты, и подобных им материалов с низким содержанием марганца. Для пород промежуточного состава и основных пород достаточно 0,1 г.

2. Если оптическая плотность анализируемого раствора выше или ниже предельных значений, приведенных на калибровочном графике для кюветы l 1 см, 5 мл раствора перманганата переносят в стакан емкостью 100 мл, добавляют еще концентрированной азотной кислоты, сиропообразной фосфорной кислоты, периодата калия, разбавляют до примерно 45 мл и повторяют окисление, как описано выше.

3. Такие аликвотные части рекомендуются для построения калибровочного графика с кюветами l 1 см. В кюветах l 4 см применяют более разбавленный рабочий стандартный раствор, чтобы аликвотные части содержали 50—250 мкг MnO .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

Как и в описанном выше методе, при определении марганца персульфатом аммония можно использовать тот же анализируемый раствор, который приготавливают для определения общего железа, титана и фосфора. Если определяется только один марганец, можно взять меньшую навеску. Для связывания хлорид-ионов, присутствующих в растворе, добавляют сульфат ртути (II). При анализе силикатных пород, в которых содержатся лишь следы хлора, последнюю операцию можно опустить.

Методика

Реагенты. *Кислый раствор реагента.* 36,5 г сульфата ртути (II) растворяют в смеси 200 мл концентрированной азотной кислоты и 100 мл воды, добавляют 100 мл сиропообразной фосфорной кислоты и 0,017 г нитрата серебра. Охладившийся раствор разбавляют водой до объема 500 мл.

Разбавленный кислый раствор реагента. К 25 мл кислого раствора добавляют примерно 0,5 г персульфата аммония и разбавляют водой до объема 1 л. Кипятят раствор 5 мин и дают ему охладиться. Хранят раствор в стеклянной промывалке.

Персульфат аммония. Применяют только свежий, доброкачественный реагент.

Ход анализа. 0,5 г тонкоизмельченной породы разлагают выпариванием со смесью азотной, плавиковой и серной кислот, остаток сплавляют с пиросульфатом калия, как описано выше. Экстрагируют плав водой, разбавляют в мерной колбе до метки, переносят аликвотную часть раствора, содержащую не более 1,25 мг MnO , в стакан емкостью 100 мл и разбавляют ее водой до примерно 40 мл. Добавляют 3 мл кислого раствора реагента и около 0,5 г персульфата аммония, нагревают до кипения (чтобы кипение было равномерным, в раствор помещают несколько гранул сплавленной окиси алюминия) и интенсивно кипятят в течение 2 мин, но не более. После этого раствор быстро охлаждают и разбавляют в мерной колбе разбавленным кислым раствором реагента до объема 50 мл.

Приготавливают холостой раствор. Для этого к второй аликвотной части анализируемого раствора добавляют 3 мл кислого раствора реагента и разбавляют в мерной колбе до объема 50 мл.

Наполняют кювету спектрофотометра окрашенным перманганатным раствором и измеряют оптическую плотность относительно холостого раствора в отдельной кювете. Для получения калибровочного графика растворы готовят так же, как описано выше, но в качестве окислителя используют кислый раствор реагента и персульфат аммония.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В КАРБОНАТИТНЫХ ПОРОДАХ

Большинство карбонатных пород разлагается при нагревании тонкоизмельченного материала с разбавленной азотной кислотой. Соответствующую аликвотную часть полученного в результате раствора можно анализировать фотометрически любым из описанных выше методов анализа силикатных пород. Когда такой метод применяется к карбонатитным породам, фракция карбонатного минерала разлагается вместе с некоторыми аксессуарными минералами (например, с сульфидами); большинство окислов и силикатных минералов, которые могут содержать значительную часть всего марганца, остаются в остатке. Полного разложения таких материалов можно достичь сплавлением маленькой навески с перекисью натрия в циркониевом тигле. После выщелачи-

вания водой материал обычно полностью растворяется в разбавленной азотной кислоте. Разбавив такой раствор и взяв соответствующую аликвотную часть, можно затем выполнить фотометрическое определение марганца с последующим окислением периодатом калия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Авторы работ [7, 8] предлагают определить марганец в силикатных породах методом эмиссионной фотометрии пламени. Однако эти методы не нашли широкого применения, вероятно, по той причине, что определению марганца очень мешает калий: линия марганца наблюдается при 403 нм, линия калия — при 404 нм. Фосфат- и сульфат-ионы обычно подавляют эмиссию марганца, в то время как хлор- и перхлорат-ионы повышают эмиссию пламени. В настоящее время для определения марганца в силикатных материалах все чаще используются методы атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Аллан [9] рекомендует проводить определение при 279,5, а не при 403 нм, так как в первом случае чувствительность выше. Трент и Славин [10] не заметили эффектов подавления или усиления при использовании следующей методики определения. Образцы породы разлагали сначала выпариванием со смесью серной и плавиковой кислот, затем сплавлением с содой (чтобы разложились силикаты), полученный в итоге солянокислый раствор вводили непосредственно в пламя.

Для определения марганца методом атомно-абсорбционной спектроскопии можно также использовать раствор, приготовленный так же, как для определения щелочных металлов (см. гл. 7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guppy E. M.*, Chemical Analyses of Igneous Rocks, Metamorphic Rocks and Minerals, Geol. Surv. Gt. Brit., H. M. S. O., 1931 and 1956.
2. *Bane R. W.*, Analyst, **90**, 756 (1965).
3. *Nydahl F.*, Anal. Chim. Acta, **3**, 144 (1949).
4. *Langmyhr F. J., Graff P. R.*, Norges Geol. Undersokelse No 230, 17, 1965.
5. *Sandell E. B.*, Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience, 2nd ed., 433, 1950.
6. *Riley J. P.*, Anal. Chim. Acta, **19**, 421 (1958).
7. *Dippel W. A., Bricker C. E.*, Analyt. Chem., **27**, 1484 (1955).
8. *Roy N.*, Analyt. Chem., **28**, 34 (1956).
9. *Allan J. E.*, Spectrochim. Acta, **10**, 800 (1959).
10. *Trent D., Slavin W.*, Atomic Absorption Newsletter (Perkin-Elmer Corp.), No. 19, March 1964.

РТУТЬ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

О нахождении ртути в силикатных и других породах известно очень мало. Сток и Кукуел [1] для некоторых магматических пород приводят содержания от $6 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-5}\%$, а среднее содержание в изверженных породах, согласно Винчестеру [2], составляет $6 \cdot 10^{-6}\%$. Несколько более высокие значения были приведены для стандартных образцов G-1 и W-1 [3], хотя возможно, что это обусловлено загрязненностью. В работе Эманна и Лаверинга [4] для более кислых типов горных пород приведены значения для ртути, повышенные по сравнению с основными или ультраосновными типами. Величины от $4 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-6}\%$ для серии из шести стандартных образцов из США свидетельствуют о том, что многие из ранее приведенных для этих пород результатов были слишком завышены. В породах из областей минерализации возможны высокие концентрации ртути. Каспар и Крал [5], например, приводят средние значения $1 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-4}\%$ для пород из горной провинции Пресор (Восточная Словакия), а в некоторых породах отмечены и более высокие концентрации.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Обычные методы оптической спектроскопии и спектрофотометрии для определения ртути в силикатных породах не достаточно чувствительны. Для этой цели рекомендуется нейтронно-активационный анализ [4, 5], однако какими бы химическими методами ни производился анализ, всегда необходимо принимать меры по предотвращению или ограничению потерь ртути вследствие ее летучести.

Для пород, содержащих ртуть в высоких концентрациях, предложен [6] метод, основанный на дитизиновой экстракции в раствор четыреххлористого углерода. Пробу (1—5 г) нагревают с обратным холодильником с серной и азотной кислотами, экстрагируют при pH 4—5 дитизонат ртути из уксуснокислого раствора, содержащего ЭДТА и роданид калия. Этот метод применим для выделения 2—20 мкг ртути.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stock A., Cucuel F.*, Naturwiss., 22, 319 (1934).
2. *Winchester J. W.*, Progr. Inorg. Chem., 2, 1 (1960).
3. *Morris D. F. C., Lillick R. A.*, Talanta, 11, 781 (1964).
4. *Ehmann W. D., Lovering J. F.*, Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 357 (1967).
5. *Kaspar J., Kral R.*, Sbornik Vysoke Skoly Chem.-Technol. v. Praze, Oddil Fac. Anorg. a Org. Technol., 281—288 (1958).
6. *Popea F., Jemăneanu M.*, Acad. R. P. R., Stud. Cercet. Chim., 8, 607 (1960).

32 ГЛАВА

МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Исследования по распространенности и распределению молибдена были опубликованы Ишимори [1], Курода и Сенделом [2], Виноградовым с сотр. [3], а также Студенниковой с сотр. [4]; исследования по вольфраму — Джефферы [5] и Виноградовым с сотр. [3]. Эти работы показали, что как молибден, так и вольфрам в очень малых количествах встречаются почти во всех осадочных, метаморфических и изверженных породах. Типичные значения для нескольких типов силикатных пород приведены в табл. 28, составленной на основании опубликованных и неопубликованных данных.

Таблица 28

Содержание молибдена и вольфрама в некоторых силикатных породах

Тип породы	Mo, $n \cdot 10^{-4}$ %	W, $n \cdot 10^{-4}$ %
Гранитные породы	1,5	2,1
Породы промежуточного состава	1,0	2,0
Базальты и диабазы	2,0	1,0
Габбро	1,9	0,6
Ультраосновные породы	0,4	0,7
Сланцы	3	4
Известняки	0,4	0,6

Возможно, что существуют отклонения в распределении молибдена и вольфрама по районам. Оба элемента присутствуют в повышенных концентрациях в сланцах, богатых органическим веществом и сульфидами. Хотя молибден и вольфрам встречаются во многих породах приблизительно в одинаковых концентрациях, иногда имеют место и большие различия, объясняемые более халькофильной природой молибдена. Так, например, молибден имеет тенденцию накапливаться в остаточной магне, а затем кристаллизоваться в виде дисульфида (молибденита) MoS_2 (например, адамеллит из Шап), в то время как вольфрам обычно кристаллизуется в виде вольфрамата железа-марганца (вольфрамита).

Молибден часто связан с халькопиритом в «порфиновых рудах» — бедных по содержанию металла, но широко распространенных. Известно также несколько редких молибдатов, к которым относятся вульфенит PbMoO_4 и повеллит $\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$. Основными рудами вольфрама являются шеелит CaWO_4 и вольфрамит с переменным составом — от ферберита FeWO_4 до гюбнерита MnWO_4 . Тунгستنит WS_2 напоминает молибденит, но встречается очень редко. К редким вольфраматам относятся распит и штольцит (оба имеют состав PbWO_4) и купрошеелит $(\text{Ca}, \text{Cu})\text{WO}_4$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Эти два элемента встречаются в очень малых количествах в большинстве силикатных пород. Методами эмиссионной спектрографии их определять трудно, хотя для определения молибдена был предложен комбинированный экстракционно-спектрографический метод [6]. Данные о распространении, приводимые до сих пор, получены главным образом спектрофотометрическими методами с некоторым дополнением данными нейтронно-активационного анализа. Аткинс и Смейлс [7] предложили такой метод для определения вольфрама в породах и метеоритах, а Хамагучи с сотр. [8] применили его для определения в силикатах как вольфрама, так и молибдена. В обоих методах чисто выделенные соединения вольфрама и молибдена определяли по их β -активности. Чувствительность метода Аткинса и Смейлса [7] для вольфрама составляет $2,1 \cdot 10^{-7}\%$, а метода Хамагучи с сотр. [8] — для вольфрама $1 \cdot 10^{-6}\%$, для молибдена $\sim 1 \cdot 10^{-4}\%$.

Хольтен [9] описал полярографический метод определения молибдена в породах и рудах. Чувствительность этого определения составляет около $0,01\%$ Мо — что значительно выше содержания молибдена в большинстве силикатов и других типах пород.

Батлер и Матьюс [10] для определения следовых количеств молибдена в силикатных материалах применяли атомно-абсорбционную спектроскопию. Для прямого определения молибдена

в кислом растворе после разложения пробы и удаления кремневой кислоты чувствительность этого метода недостаточна, однако она может быть повышена путем включения стадии концентрирования, состоящей из жидкостной экстракции комплекса молибдена с оксидом. Раствор в метилпентилкетоне вводят непосредственно в пламя спектрометра. Но даже пользуясь таким методом, невозможно обнаружить присутствие молибдена в количестве менее $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Фотометрические методы

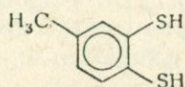
Предложено несколько реагентов для фотометрического определения молибдена и вольфрама, из них только роданид и дитиол широко используются для анализа силикатных пород.

Роданидный метод. Как молибден, так и вольфрам реагируют с роданидами щелочных элементов с образованием интенсивно окрашенных в желто-оранжевый цвет соединений, которые могут быть использованы для фотометрического определения и того и другого элемента. Реакции протекают только в кислом растворе в присутствии сильного восстановителя, такого, как хлорид олова (II). Окраску проб можно измерять непосредственно в водном растворе или после экстракции несмешивающимся с водой растворителем, например изопентанолом или изопропиловым эфиром. Если необходим растворитель тяжелее воды, то берут смесь изопентанола и четыреххлористого углерода.

Титан, ванадий и хром также образуют окрашенные соединения и могут мешать при определении молибдена и вольфрама. В присутствии хлорида олова (II) железо восстанавливается до двухвалентного, которое не образует окрашенных соединений. В присутствии больших количеств железа возможны процессы окисления кислородом воздуха и как следствие образование красного роданида железа, окрашивающего органические экстракты. Однако присутствие небольших количеств железа благоприятно сказывается на развитии окраски. Помехи от молибдена при определении вольфрама больше, чем помехи от вольфрама при определении молибдена.

Метод определения молибдена в силикатных породах, в котором используется данная реакция, описан Сенделом [11]. Породу разлагают сплавлением со щелочным карбонатом и плав выщелачивают водой. Хром, ванадий и молибден определяют в аликвотных частях фильтрата. Трудности, с которыми встречаются при использовании этого метода, включают осаждение кремневой кислоты, приводящее к занижению результатов по молибдену, обесцвечивание органических экстрактов, также ведущее к занижению результатов, зависимость цветной реакции от температуры — обстоятельство, искажающее получаемые данные.

Для вольфрама Сендел [12] предложил более детальный метод, основанный на разложении силикатной породы плавиковой и серной кислотами. Вольфрам отделяют от железа и титана осаждением щелочью, а от молибдена осаждением последнего в виде сульфида с сурьмой в качестве соосадителя. Этот метод отделения был критически изучен Чаном и Райли [13], которые нашли, что при низких содержаниях вольфрама некоторое количество его соосаждается в виде сульфида с молибденом и сурьмой. В данном методе было также замечено обесцвечивание органических экстрактов. Нижний предел обнаружения вольфрама для этого метода составляет $5 \cdot 10^{-5}\%$ (при навеске 1 г), чувствительность метода меньше, чем для молибдена, и едва ли достаточна для большинства основных пород.



XXIII

Дитиоловый метод. Толуол-3,4-дителиол (XXIII), обычно называемый аналитиками дитиолом, образует как с молибденом, так и с вольфрамом комплексы, окрашенные в зеленый цвет. Они растворяются во многих органических растворителях, давая зеленые растворы, пригодные для фотометрических измерений. Олово, висмут, медь и другие металлы также образуют с реагентом окрашенные комплексы, но последние нерастворимы в большинстве органических растворителей. Сам реагент неустойчив, растворы его медленно разлагаются при стоянии даже при добавлении тиогликолевой кислоты. По этой причине растворы дитиола следует хранить в холодильнике и не более двух недель. Сохранение свойств реагента может быть достигнуто переводом его в цинковую соль* или диацетилпроизводное.

Условия, необходимые для количественного образования комплексов молибдена и вольфрама, были предметом значительных исследований, и полученные данные свидетельствуют о существовании некоторых противоречий. Однако ясно, что комплекс молибдена образуется в кислой области pH, и что при этом не требуется восстановителей. В отношении вольфрама высказаны два совершенно различных предложения: согласно одному из них реакция проводится в горячей сильно кислой среде в присутствии восстановителя, согласно другому — реакция должна идти в горячем слабокислом растворе без добавления восстановителя. Для комплексов, полученных обоими методами,

* Такой препарат выпускается под названием «цинк-дитиол». — Прим. ред.

были построены прямолинейные калибровочные графики (рис. 67). Максимум поглощения находится при 630 нм для вольфрама и при 680 нм для молибдена (рис. 68).

В качестве растворителей для комплексов молибдена и вольфрама применялись хлороформ, четыреххлористый углерод, легкие фракции бензина, изопентилацетат и *n*-бутилацетат, отчетливо выраженное обесцвечивание было замечено с некоторыми растворителями из группы углеводов. Этого нежелательного явления можно избежать, выдерживая растворитель над концентрированной серной кислотой до прекращения потемнения кислоты с последующей его промывкой водной щелочью и водой.

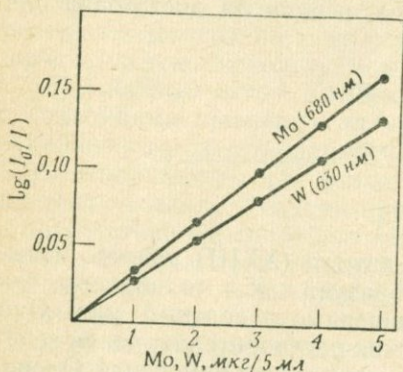


Рис. 67. Калибровочный график для определения молибдена и вольфрама в виде комплекса с дитиолом (кюветы l 1 см).

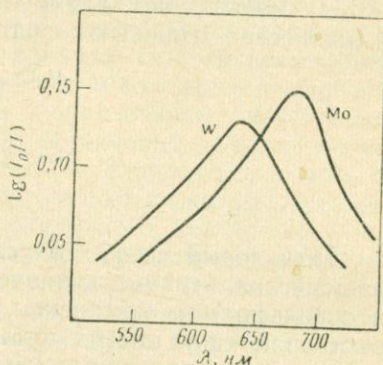


Рис. 68. Спектры поглощения комплексов молибдена и вольфрама с дитиолом [кюветы l 1 см, 5 мкг Мо (W) в 5 мл экстракта].

Образование комплекса вольфрама полностью подавляется добавлением лимонной кислоты [14]; образование комплекса молибдена при этом не подавляется, и он может быть экстрагирован в соответствующий органический растворитель. Это свойство дает возможность количественно отделить молибден от вольфрама, который не экстрагируется, но может быть определен с дитиолом после разрушения лимонной кислоты, оставшейся в растворе. Такой метод разделения двух элементов дает более точные результаты, чем описанный ранее метод [15], основанный на последовательном фотометрическом определении.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Прежние методы определения молибдена и вольфрама в силикатных породах были основаны на разложении пробы сплавлением с карбонатами щелочных металлов с последующим выще-

лачиванием плава водой. Ошибочные результаты на молибден и вольфрам следовало отнести отчасти за счет неполного количественного выделения этих элементов в щелочной фильтрат. По этой причине теперь предпочитают применять кислотное разложение проб, основанное на выларивании с плавиковой и серной кислотами.

Степанова и Якумина [16], также применившие этот метод разложения, установили, что для некоторых силикатных пород возможно извлечение комплексов молибдена и вольфрама дитиолом непосредственно из сернокислого раствора, остающегося после удаления кремневой кислоты. Однако для пород более сложного состава рекомендуется стадия отделения, которая состоит в экстракции комплексов молибдена и вольфрама α -бензоиноксимом, как описано Джеффери [15]. Возможны и другие схемы отделения молибдена и вольфрама, включающие соосаждение их с двуокисью марганца с последующим отделением на ионообменной смоле [13, 17].

Приводимый ниже детальный метод основан на опубликованной и неопубликованной работах автора.

Методика

Реагенты. *Раствор α -бензоиноксима.* Растворяют 2 г реагента в 100 мл этанола.

Хлороформ.

Раствор лимонной кислоты. Растворяют 25 г реагента в воде и разбавляют до 100 мл.

Раствор толуол-3,4-дитиола. Растворяют 1 г реагента и 5 г едкого натра в 500 мл воды. После полного растворения добавляют 5 мл тиогликолевой кислоты. Реагент хранят в холодильнике не более двух недель. Этот реагент можно приготовить из 1,4 г «цинк-дитиола» или из 1,5 г диацетилдитиола растворением в разбавленной щелочи.

Четыреххлористый углерод.

Стандартные запасные растворы молибдена и вольфрама. Растворяют 0,150 г чистой окиси молибдена и 0,126 г чистой окиси вольфрама по отдельности в небольших количествах водного раствора едкого натра и каждый раствор разбавляют водой до 1 л. Эти растворы содержат 100 мкг/мл Mo и 100 мкг/мл W.

Стандартные рабочие растворы молибдена и вольфрама. Переносят пипетками по 10 мл каждого запасного раствора в отдельные мерные колбы емкостью 1 л и разбавляют до метки водой. Эти растворы содержат 1 мкг/мл Mo и 1 мкг/мл W.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 1 г) тонкоизмельченной силикатной породы в платиновую чашку, смачивают

водой и приливают 1 мл концентрированной азотной кислоты, 3 мл 20 н. серной кислоты и 10 мл концентрированной плавиковой кислоты. Переносят чашку на горячую плиту и нагревают до появления паров серной кислоты. Охлаждают, ополаскивают стенки чашки небольшим количеством воды, добавляют 5 мл концентрированной плавиковой кислоты и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Опять охлаждают, обмывают стенки чашки небольшим количеством воды и выпаривают на этот раз досуха. После охлаждения сплавляют сухой остаток с 2 г пиросульфата калия до получения полностью однородного плава.

Плав выщелачивают приблизительно 100 мл 1 н. соляной кислоты (примечание 1) и переносят раствор в делительную воронку емкостью 250 мл. Приливают 2 мл раствора α -бензоиноксима и перемешивают встряхиванием. Добавляют 10 мл хлороформа, закрывают воронку и встряхивают примерно полторы минуты для экстракции молибдена и вольфрама в органический растворитель. Оставляют до разделения фаз, органический слой удаляют и повторяют экстракцию с 5 мл хлороформа. Удаляют хлороформный слой и повторяют экстракцию с другой порцией (5 мл) хлороформа. Водную фракцию отбрасывают.

Хлороформные экстракты объединяют в платиновом тигле, добавляют ~50 мг соды и оставляют стоять до испарения хлороформа. Остаток сушат, прокаливают, осторожно сплавляют над горелкой и оставляют до охлаждения. Выщелачивают плав 10 мл воды (примечание 2), переносят раствор в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 1 мл раствора лимонной кислоты и достаточное количество 20 н. серной кислоты, чтобы довести конечную концентрацию кислоты до 10 н. Приливают 5 мл раствора дитиола, перемешивают и оставляют стоять на 30 мин. Добавляют 5 мл четыреххлористого углерода, закрывают колбу и встряхивают 1 мин для перехода молибдендитиолового комплекса в органический слой.

Переносят содержимое конической колбы в делительную воронку и сливают органический слой. Если необходимо, то фильтруют через небольшой сухой фильтр в кювету l 1 см и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 680 нм.

После экстракции молибдена промывают водный раствор 2 мл четыреххлористого углерода, органический слой удаляют и отбрасывают. Водный слой сливают в стакан емкостью 100 мл, добавляют 3 мл концентрированной азотной кислоты и 2 мл концентрированной хлорной кислоты и выпаривают досуха на горячей плите. После выпаривания с серной кислотой должен остаться белый остаток. Если этот остаток не белый, добавляют 1 мл 20 н. серной кислоты, 3 мл концентрированной азотной кислоты и 2 мл концентрированной хлорной кислоты и выпаривание по-

вторяют. В случае необходимости это окисление повторяют до тех пор, пока остаток не станет белым.

Остаток растворяют в 50 мл воды и, пользуясь рН-метром, устанавливают рН 2,0, корректируя, если необходимо, добавлением разбавленного раствора аммиака или разбавленной серной кислоты. Переносят раствор в коническую колбу емкостью 100 мл и добавляют 3 мл раствора дитиола. Помещают колбу на горячую плиту и нагревают почти до кипения в течение 30 мин. Оставляют до охлаждения, добавляют 5 мл четыреххлористого углерода, закрывают колбу и встряхивают 1 мин для извлечения вольфрама в органический слой. Оставляют в покое для разделения слоев и фильтруют зеленый органический раствор через сухой фильтр небольшого размера в кювету / 2 см. Измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 630 нм.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части 0—5 мл стандартного раствора молибдена с содержанием 0—5 мкг Мо в серию конических колб емкостью 100 мл и каждый раствор разбавляют водой до объема 10 мл. Добавляют по 1 мл раствора лимонной кислоты и затем такое количество 20 н. серной кислоты, чтобы получить конечную концентрацию раствора 10 н. Приливают 5 мл раствора дитиола, раствор перемешивают вращательными движениями и оставляют в покое на 30 мин. Экстрагируют комплекс молибдена 5 мл четыреххлористого углерода и измеряют оптическую плотность при 680 нм, как описано выше. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации молибдена (рис. 68).

Аналогично переносят аликвотные части 0—5 мл стандартного раствора вольфрама, содержащего 0—5 мкг W, в серию стаканов емкостью 100 мл, разбавляют содержимое каждого стакана водой до ~50 мл и устанавливают рН 2, добавляя разбавленную серную кислоту. Сливают каждый раствор в коническую колбу емкостью 100 мл небольшим количеством воды и добавляют по 3 мл раствора дитиола. Ставят колбы на горячую плиту и нагревают почти до кипения в течение 30 мин. Оставляют до охлаждения, экстрагируют комплекс вольфрама 5 мл четыреххлористого углерода и измеряют оптическую плотность при 630 нм, как описано выше. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации вольфрама (см. рис. 68).

ПРИМЕЧАНИЯ

1. На этой стадии анализа у большинства силикатных пород остаток незначителен или его вообще нет. Если остаток имеется, его необходимо отфильтровать, промыть водой, прокалить и сплавить с небольшим количеством безводного карбоната натрия в платиновом тигле. Выщелачить плав водой, подкислить небольшим количеством соляной кислоты и объединить с основным раствором пробы.

2. Большинство силикатных пород содержит менее $5 \cdot 10^{-4}\%$ молибдена и вольфрама. У таких проб для образования и экстракции комплексов с дитиолом следует брать в работу весь раствор после разложения пробы. Материал от разложения пород, содержащих большие количества молибдена или вольфрама, следует разбавлять до соответствующего объема и для последующих стадий анализа брать соответствующую часть его.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishimori T.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **24**, 251 (1951).
2. *Kuroda P. K.*, *Sandell E. B.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **6**, 35 (1954).
3. *Виноградов А. П.*, *Вайнштейн Е. Е.*, *Павленко Л. И.*, Геохимия, **5**, 497 (1958).
4. *Студенникова З. В.*, *Глинкина М. И.*, *Павленко Л. И.*, Геохимия, **2**, 136 (1957).
5. *Jeffery P. G.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **16**, 278 (1959).
6. *Edge R. A.*, *Dunn J. D.*, *Ahrens L. H.*, Anal. Chim. Acta, **27**, 551 (1962).
7. *Atkins D. H. F.*, *Smales A. A.*, Anal. Chim. Acta, **22**, 462 (1960).
8. *Hamaguchi H.*, *Kuroda R.*, *Shimizu T.*, *Sugisita R.*, *Tsukahara I.*, *Yamamoto R.*, J. Atomic Energy Soc. Japan, **3**, 800 (1961).
9. *Holten C. H.*, Acta Chem. Scand., **15**, 943 (1961).
10. *Butler L. R. P.*, *Mathews P. M.*, Anal. Chim. Acta, **36**, 319 (1966).
11. *Sandell E. B.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 336 (1936).
12. *Sandell E. B.*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 163 (1946).
13. *Chan K. M.*, *Riley J. P.*, Anal. Chim. Acta, **39**, 103 (1967).
14. *Jeffery P. G.*, Analyst, **82**, 558 (1957).
15. *Jeffery P. G.*, Analyst, **81**, 104 (1956).
16. *Степанова Н. А.*, *Якумина Г. А.*, ЖАХ, **17**, 858 (1962).
17. *Chan K. M.*, *Riley J. P.*, Anal. Chim. Acta, **36**, 220 (1966).

33 ГЛАВА

НИКЕЛЬ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Никель давно известен как частый сопутствующий компонент некоторых ультраосновных пород. Способность ионов никеля замещать ионы магния приводит к тесной ассоциации этих двух металлов. Поскольку магний имеет тенденцию кристаллизоваться в ранних железомagneзиальных минералах, эти минералы и породы, в которых появляются оба металла, могут содержать повышенные количества никеля. Так, Вагер и Митчелл [1] приводят данные о содержании 0,2% никеля в серии молодых оливинов из Скергаарда и лишь $10 \cdot 10^{-4}\%$ в поздних, обогащенных железом оливинах.

Обеднение основной магмы никелем в ходе кристаллизации магнезиальных минералов приводит к определенной последова-

тельности типов пород, как показано в табл. 29, составленной по данным Фогта [2], Голдшмидта [3] и Сендела и Голдича [4]. На рис. 41 показана зависимость содержания никеля в некоторых силикатных породах от содержания кремнезема по данным Унксона и Лодочниковой [5].

Соотношение никеля и магния в некоторых силикатных породах США показано на рис. 69.

Оливин является одним из минералов, в котором наблюдаются заметные количества никеля; из других минералов следует указать на гиперстен и некоторые пироксены. Первичные минералы железа, кристаллизующиеся из основной магмы, мо-

Таблица 29

Содержание никеля в некоторых силикатных породах

Тип породы	Ni, п. · 10 ⁻⁴ %
Перидотит, дунит	1000—3000
Пироксенит	800
Норит	350
Базальт, диабаз и т. п.	50—300
Сиенит, диорит и т. п.	10—60
Гранит	2—10

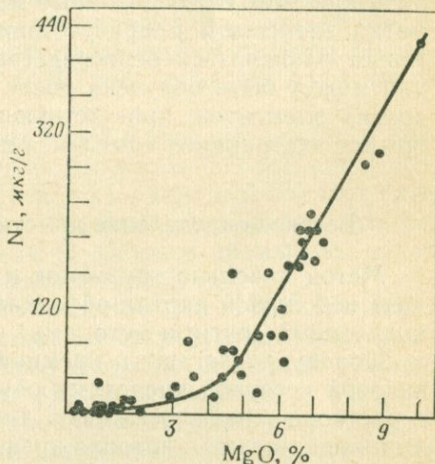
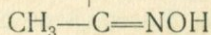
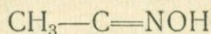


Рис. 69. Содержание никеля в силикатных породах по отношению к содержанию магния.

гут содержать до 0,03% никеля в противоположность тем, которые кристаллизуются позже (менее $2 \cdot 10^{-4}\%$). К минералам никеля относят редко встречающиеся сульфиды миллерит NiS и маухерит Ni₄S₈ и редкие арсениды, сульфоарсениды и антимониды. Никель встречается в сульфидных минералах железа (пентландит и бравоит) и кобальта (линнеит и зигенит).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ



XXIV

Прежние методы весового определения никеля, заключающиеся в осаждении его сульфида из аммиачного раствора,

в настоящее время полностью потеряли свое значение по сравнению с удобным весовым или фотометрическим определением с диметилглиоксимом (XXIV). Для определения никеля было предложено несколько других α -диоксимов, однако они не нашли широкого применения в анализе силикатных пород.

Приводимый ниже метод основан на работе Харвуда и Теобалда [6]. Его можно рекомендовать для пород, богатых никелем, но метод не применим для пород, содержащих $n \cdot 10^{-4}\%$ Ni. Для пород с низким содержанием никеля применяют фотометрические методы, основанные на цветной реакции никеля с диметилглиоксимом в присутствии окислителей [7]. Эта окраска может развиваться непосредственно в анализируемом растворе или может быть получена после предварительного отделения от других элементов, присутствующих в силикатных породах, например экстракцией комплекса никеля в хлороформ [8].

Весовое определение диметилглиоксимом

Метод довольно трудоемок и рекомендуется только для анализа небольшой партии образцов или для проверки результатов, полученных другими методами.

Породу разлагают и кремний удаляют выпариванием с плавиковой и серной кислотами обычным путем. Затем имеющийся в растворе никель осаждают диметилглиоксимом в присутствии лимонной кислоты, которая препятствует соосаждению гидрооксидов железа и алюминия. Органический осадок разрушают выпариванием с азотной кислотой и снова осаждают никель диметилглиоксимом, на этот раз из небольшого объема, однако снова в присутствии лимонной кислоты. Красный комплекс никеля отфильтровывают на пористом стеклянном фильтре, сушат и взвешивают.

Диметилглиоксим плохо растворим в воде, поэтому часто используют его спиртовый раствор. Когда применяется спиртовый раствор, то некоторый избыток реагента может загрязнить осажденный комплекс никеля; по этой причине предпочтительнее применять водный раствор натриевой соли.

Методика

Реагенты. *Лимонная кислота.*

Раствор едкого натра. Растворяют 250 г реагента в 250 мл воды.

Раствор индикатора метилового красного.

Раствор диметилглиоксима. Растворяют 2 г натриевой соли реагента в 100 мл воды.

Ход анализа. Берут точную навеску, 1—2 г, тонкоизмельченной силикатной породы в платиновую чашку и смачивают небольшим количеством воды. Добавляют 10 мл 20 н. серной кислоты, затем 1 мл концентрированной азотной кислоты и 25 мл концентрированной плавиковой кислоты. Ставят чашку на горячую плиту или на песчаную баню и выпаривают до появления паров серной кислоты, помешивая, если необходимо, платиновой палочкой, избегая при этом потерь, особенно на заключительной стадии выпаривания. Оставляют до охлаждения. Добавляют в чашку 10 мл воды и смывают стенки чашки новой порцией воды. Перемешивают раствор и снова выпаривают на горячей плите, на этот раз до появления обильных паров серной кислоты. Оставляют дымить по крайней мере на 10 мин и затем дают охладиться.

Холодный раствор разбавляют водой и сливают его (если есть остаток, то вместе с ним) в стакан емкостью 600 мл, используя при этом 200—300 мл воды. Нагревают на кипящей водяной бане до перехода всего растворимого материала в раствор и, если необходимо, фильтруют (примечание 1). Остаток промывают водой и фильтрат объединяют с промывной жидкостью.

Добавляют к раствору приблизительно 3 г кристаллической лимонной кислоты и перемешивают до растворения. Приливают концентрированный раствор едкого натра до щелочной реакции по метиловому красному. Если осаждаются гидроокиси железа и алюминия, смесь подкисляют серной кислотой, добавляют дополнительно 3 г лимонной кислоты, перемешивают до растворения и снова делают раствор щелочным (контроль по метиловому красному). После этого приливают серную кислоту до кислой реакции. Нагревают раствор до ~ 50 °С, добавляют 25 мл раствора диметилглиоксима и затем по каплям разбавленный аммиак до щелочной реакции (по метиловому красному) плюс 2—3 капли аммиака в избыток. Переносят стакан на кипящую водяную баню на 30 мин, затем охлаждают. Фильтруют осадок через плотный фильтр и тщательно промывают холодной водой (примечание 2).

Тонкой струей воды из промывалки смывают остаток в стаканчик и растворяют в небольшом количестве 8 н. азотной кислоты. Смачивают фильтр 8 н. азотной кислотой и фильтруют раствор обратно через фильтр, в заключение промывая фильтр небольшими порциями воды. Собирают фильтрат и промывную жидкость в маленький стакан.

Добавляют к раствору 5 капель 20 н. серной кислоты и выпаривают на водяной бане. Ставят стакан на горячую плиту и нагревают до появления паров серной кислоты для полного удаления азотной кислоты. Если при этом раствор темнеет, его осветляют концентрированной азотной кислотой и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Растворяют остаток

в небольшом количестве воды, фильтруют если необходимо, в стакан емкостью 250 мл. Объем раствора на этой стадии анализа должен составлять ~ 100 мл. К раствору добавляют приблизительно 0,1 г кристаллической лимонной кислоты, 10 мл раствора диметилглиоксима и несколько капель индикатора метилового красного. Затем приливают разбавленный раствор аммиака до щелочной реакции (примечание 3) плюс 2—3 капли в избыток. Оставляют раствор стоять на ночь и затем фильтруют красный осадок диметилглиоксимата никеля через стеклянный тигель средней пористости, предварительно высушенный и взвешенный. Сушат тигель с осадком в сушильном электрическом шкафу при температуре 120—130 °С и взвешивают. Осадок содержит 20,31% Ni или 25,8% NiO.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Некоторые силикатные породы полностью разлагаются при таком выпаривании, и остатка не наблюдается. Для других пород возможен лишь небольшой остаток чисто белого цвета, состоящий главным образом из сульфата бария. Маловероятно, чтобы он содержал никель, и поэтому им можно пренебречь. Окрашенные остатки могут содержать заметные количества никеля от общего его содержания в породе, поэтому их прокаливают, сплавляют с небольшим количеством соды (или перекиси натрия, если порода содержит хромит), плав выщелачивают водой, подкисляют серной кислотой и объединяют с основным раствором пробы.

2. На этой стадии вместе с никелем обычно осаждаются малые количества железа. При содержании никеля менее 0,04% не всегда можно различить незначительный осадок комплекса никеля, поэтому необходимо провести второе осаждение, прежде чем сделать вывод об отсутствии никеля в указанной концентрации.

3. В присутствии большого количества никеля может наблюдаться изменение окраски индикатора. Если при нейтрализации раствора появятся экспериментальные трудности, можно прибегнуть к помощи индикаторной бумаги, обработанной метиловым красным.

Фотометрическое определение после предварительного отделения экстракцией хлороформом

Это определение основано на образовании интенсивно окрашенного комплекса никеля с диметилглиоксимом в сильно щелочной среде в присутствии окислителя. Реакция впервые предложена Фейглем [9], применившим бром в качестве окислителя. Из других окислителей для этой цели пригодны персульфат [10, 11], гипохлорит, периодат, иод.

В растворе могут образоваться два окрашенных соединения. Хореман [12] предполагает, что в этих двух соединениях никель и диметилглиоксим находятся в соотношениях 1 : 2 и 1 : 4 соответственно. Комплекс с соотношением 1 : 2 не устойчив, и поэтому для анализа на никель удобнее использовать комплекс с соотношением компонентов 1 : 4. Такого комплексообразования доби-

ваются, применяя избыток реагента, ограничивая количество добавляемого аммиака и используя едкий натр для повышения щелочности раствора. В методе, описываемом ниже и основанном преимущественно по работе Радера и Гримальди [13], в качестве окислителя применяют персульфат калия и предварительно экстрагируют комплекс никеля в хлороформ для отделения от других, мешающих элементов, таких, как железо. Для предотвращения осаждения гидроокисей железа и алюминия прибавляют лимонную кислоту, а для устранения возможного окисления марганца используют солянокислый гидроксилламин. Следы меди, экстрагируемой с никелем, удаляют встряхиванием хлороформного экстракта с разбавленным водным раствором аммиака.

Методика

Реагенты. *Солянокислый гидроксилламин.*

Раствор едкого натра. Растворяют 250 г реагента в 250 мл воды (если необходимо, при перемешивании).

Раствор диметилглиоксима. Растворяют 1 г реагента в 100 мл этанола; хранят в закрытой склянке.

Раствор цитрата натрия. Растворяют 10 г дигидрата цитрата натрия в воде и разбавляют до ~100 мл.

Раствор индикатора фенолфталеина.

Раствор персульфата калия. Растворяют 5 г чистого свежеполученного реагента в воде и раствор разбавляют в мерной колбе до 100 мл. Раствор при хранении разлагается, поэтому его готовят по мере надобности.

Хлороформ.

Стандартный запасной раствор никеля. Растворяют 0,405 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде, содержащей несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты, и разбавляют до 1 л. Раствор содержит 100 мкг/мл Ni.

Стандартный рабочий раствор никеля. Разбавляют 25 мл запасного раствора до 250 мл водой в мерной колбе. Раствор содержит 10 мкг/мл Ni.

Ход анализа. Берут точную навеску, 1—2 г, тонкоизмельченной породы в платиновую чашку и смачивают небольшим количеством воды. Добавляют по 5 мл концентрированных азотной и хлорной кислот и 15 мл концентрированной плавиковой кислоты. Ставят чашку на горячую плиту или на песчаную баню и выпаривают до появления обильных паров хлорной кислоты. Оставляют до охлаждения, смывают стенки чашки небольшим количеством воды, добавляют в чашку новую порцию (5 мл) воды и снова выпаривают на горячей плите или песчаной бане, на этот раз не допуская полного удаления кислоты (остаток должен быть влажным).

Добавляют 1—2 мл концентрированной соляной кислоты и 20 мл воды и нагревают, приливая новые порции воды (если необходимо) для полного растворения всего растворимого материала. Если остаются нерастворившиеся частички, фильтруют через маленький фильтр и тщательно промывают холодной водой (примечание 1). Объем объединенных фильтрата и промывных вод доводят до 100 мл в мерной колбе.

Переносят 25 мл этого раствора (для пород, содержащих более 0,02% Ni, берут меньшую аликвотную часть с содержанием не более 100 мкг Ni и разбавляют водой до 25 мл) в делительную воронку емкостью 60 или 100 мл и добавляют 10 мл раствора цитрата натрия (примечание 2). Приливают концентрированный раствор аммиака до установления рН раствора равным 9 (розовая окраска по фенолфталеину), пользуясь для установки рН на конечной стадии разбавленным раствором аммиака или соляной кислотой. Добавляют в делительную воронку приблизительно 0,1 г солянокислого гидроксилamina и 3 мл раствора диметилглиоксима, тщательно встряхивают и оставляют стоять на 5 мин.

Приливают к раствору 10 мл хлороформа и встряхивают 2 мин. Оставляют до разделения фаз, затем нижний органический слой переносят во вторую делительную воронку. Дважды повторяют экстрагирование водного раствора аликвотными частями хлороформа по 5 мл и объединяют все три экстракта. Водный слой отбрасывают. К хлороформному раствору добавляют 10 мл разбавленного раствора аммиака, встряхивают 2 мин, снова отделяют органический слой и переносят его в третью делительную воронку. К водной фазе, оставшейся во второй воронке, приливают 3 мл хлороформа, встряхивают 1 мин и хлороформный слой объединяют с основным экстрактом, находящимся в третьей делительной воронке. Водную фазу отбрасывают.

Добавляют 10 мл 0,5 н. соляной кислоты к хлороформному раствору и энергично встряхивают 2 мин. Переносят нижний, органический слой в другую делительную воронку и встряхивают его с новой порцией (10 мл) 0,5 н. соляной кислоты. Слой хлороформа отбрасывают. Объединяют кислотные экстракты и фильтруют через маленький плотный фильтр в мерную колбу емкостью 50 мл. Водой (не более 10 мл) споласкивают делительные воронки, фильтровальные воронки и фильтры, объединяя промывные воды с основным раствором. Добавляют в колбу 2 мл раствора цитрата натрия и затем 0,6 мл концентрированного раствора едкого натра с таким расчетом, чтобы рН раствора достигал значения 12 или выше. Приливают 10 мл раствора персульфата калия, а затем 3 мл раствора диметилглиоксима. Объем доводят до метки, тщательно перемешивают и оставляют стоять на 30—60 мин для развития окраски комплекса.

Измеряют оптическую плотность раствора в кюветах l 4 или 5 см на спектрофотометре при 530 нм. Измеряют также оптическую плотность холостой пробы экстракта. Эту пробу готовят таким же путем, как и анализируемый экстракт, но из 25 мл воды вместо 25 мл анализируемого раствора. Рассчитывают содержание никеля в анализируемом материале по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части 0—12 мл раствора никеля, содержащие 0—120 мкг Ni, в отдельные мерные колбы емкостью 50 мл и добавляют в каждую по 2 мл раствора цитрата натрия, 0,6 мл раствора едкого натра, 10 мл раствора персульфата

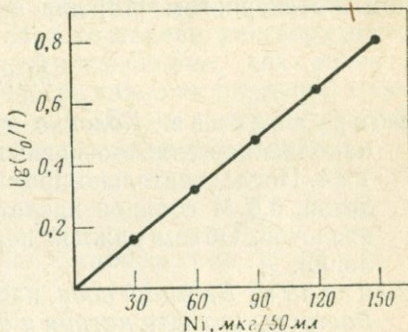


Рис. 70. Калибровочный график для определения никеля в виде комплекса с диметилглиоксимом после окисления персульфатом (кюветы l 2 см; λ 530 нм).

калия и 3 мл раствора диметилглиоксима. Разбавляют каждый водой до метки, тщательно перемешивают, оставляют стоять и затем измеряют оптические плотности, как описано выше. Строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации никеля (рис. 70).

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Если остаток содержит темные неразложившиеся частицы материала, необходима его дальнейшая обработка, чтобы вскрыть материал, содержащий никель. Остаток сушат, прокалывают, сплавляют с содой, выщелачивают водой, подкисляют соляной кислотой и объединяют с основным раствором. Если анализируемый материал содержит хромит, неразложившийся остаток спекают или сплавляют с перекисью натрия в циркониевом тигле.

2. В некоторых основных породах для удержания в растворе всего железа и алюминия может потребоваться большее количество раствора цитрата натрия.

Фотометрическое определение после ионообменного отделения

В этом методе до образования растворимого красного комплекса с диметилглиоксимом никель окисляют в водном растворе бромной водой. Растворы никеля, приготовленные таким путем,

нестойки, поэтому оптическую плотность следует измерять как можно быстрее.

Метод отделения, приводимый ниже, основан на удалении железа и других мешающих элементов при помощи анионного обмена. Хлоридные комплексы железа, меди, кобальта, кадмия и цинка могут задерживаться на колонке с сильноосновной анионообменной смолой, что позволяет отделить их от никеля, алюминия, титана, кальция, магния и щелочных металлов, которые на смоле не задерживаются. Описываемый метод аналогичен предложенным Либерманом [14] для никеля в медных рудах и Эстонном и Лаверингом [15] для никеля в хондритовых метеоритах.

Методика

Оборудование. Колонка длиной 12 см, диаметром 1 см, наполненная сильноосновным анионитом, например дауэксом 1×4. Последовательно промывают анионит 10 М соляной кислотой, 0,5 М соляной кислотой, водой и снова 10 М соляной кислотой. Объем каждой порции равен четырем объемам колонки.

Реагенты. Бромная вода, насыщенная.

Растворы цитрата натрия и диметилглиоксима (готовятся, как указано выше).

Ход анализа. Разлагают навеску 1—2 г тонкоизмельченного материала выпариванием с концентрированными плавиковой, азотной и хлорной кислотами, как описано выше. Нерастворимый остаток отфильтровывают, разлагают и объединяют с основной фракцией раствора до выпаривания, при котором получают влажный остаток. Растворяют его в минимальном количестве 10 М соляной кислоты и переносят на ионообменную колонку.

Вывмывают никель из колонки 10 М соляной кислотой объемом, равным четырем объемам колонки, собирая элюат в маленький стакан. Колонку со смолой, перед тем как ее снова использовать для отделения никеля, нужно промыть последовательно 0,5 М соляной кислотой, водой и 10 М соляной кислотой. Ставят стакан на горячую плиту и выпаривают раствор почти до суха для удаления избытка соляной кислоты. Оставшийся раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки водой.

Аликвотную часть этого раствора с содержанием Ni не более 60 мкг переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 2 мл раствора цитрата натрия и 1 мл насыщенной бромной воды. Этого количества брома достаточно, чтобы придать раствору желтую окраску. Оставляют стоять на 5 мин. Добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до обесцвечивания рас-

твора, затем 1 мл аммиака в избыток и еще 1 мл раствора диметилглиоксима. Разбавляют до метки водой, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность относительно воды. Пользуются кюветами l 4 см, измеряя при 450 нм. Определяют также значение для холостой пробы и рассчитывают содержание никеля в пробе по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части раствора никеля 0—12 мл, содержащие 0—120 мкг никеля, в отдельные мерные колбы емкостью 50 мл. Добавляют в каждую по 2 мл раствора цитрата натрия и бромную воду до появления желтой окраски раствора. Затем приливают по каплям раствор аммиака до обесцвечивания раствора плюс избыток аммиака и раствор диметилглиоксима, как описано выше. Измеряют оптическую плотность каждого раствора в кюветках l 4 см на спектрофотометре при 450 нм и строят график зависимости оптической плотности от концентрации никеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wager L. R., Mitchell R. L., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1**, 129 (1951).
2. Vogt J. H. L., *Econ. Geol.*, **18**, 307 (1923).
3. Goldschmidt V. M., *J. Chem. Soc.*, **1937**, 655.
4. Sandell E. B., Goldich S. S., *J. Geol.*, **51**, 99, 167 (1943).
5. Унксов В. А., Лодочникова Н. В., *Геохимия*, **9**, 732 (1961).
6. Harwood H. F., Theobald L. S., *Analyst*, **58**, 673 (1933).
7. Rollet A., *Compt. Rend.*, **183**, 212 (1926).
8. Sandell E. B., Perlich R. W., *Ind Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 309 (1939).
9. Feigl F., *Ber.*, **57**, 758 (1924).
10. Haar K., Westerveld W., *Rec. Trav. Chim.*, **67**, 71 (1948).
11. Claasen A., Bastings L., *Rec. Trav. Chim.*, **73**, 783 (1954).
12. Hooreman M., *Anal. Chim. Acta*, **3**, 635 (1949).
13. Rader L. F., Grimaldi F. S., *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 391-A, 1961.
14. Lieberman A., *Analyst*, **80**, 595 (1955).
15. Easton A. J., Lovering J. F., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 753 (1963).

34 ГЛАВА

НИОБИЙ И ТАНТАЛ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Хорошо известная ассоциация минералов ниобия и тантала с минералами лития и бериллия в пегматитовых залежах отражает тенденцию этих элементов накапливаться вместе в остаточных магмах и кристаллизоваться в виде отдельных минералов на

поздних стадиях дифференциации гранитного расплава. Щелочные, не насыщенные кремнием породы содержат значительные количества ниобия, но лишь относительно малые количества тантала. Ассоциация минералов ниобия, особенно пирохлора (ниобата кальция), с карбонатитами отмечалась во многих районах, в то же время пирохлор как аксессуарный минерал был найден лишь в некоторых гранитных массивах. Основные породы содержат ниобия значительно меньше, чем кислые (табл. 30). Почти во всех силикатных породах содержание ниобия больше, чем тантала; соотношение содержания ниобия и тантала близко к 4:1 для основных пород и 400:1 для некоторых нефелиновых сиенитов.

Таблица 30
Содержание ниобия и тантала
в некоторых силикатных породах ^а

Тип породы	Nb, $n \cdot 10^{-4}$ %	Ta, $n \cdot 10^{-4}$ %
Нефелиновый сиенит	200	0,8
Сиенит	30	2,0
Гранит ^б	20	4,2
Диорит	3,6	0,7
Габбро	19	1,1
Ультраосновные породы	16	1,0

^а Таблица составлена на основании результатов, полученных Ранкама [1, 2], и неопубликованных данных Дюбуа и Джеффри.

^б Знаменский и сотр. [3] в случае гранитных пород указывают значения $14 \cdot 10^{-4}$ % для ниобия и $1 \cdot 10^{-4}$ % для тантала; Эйдж и Аренс [4] для четырех гранитных пород из Южной Африки приводят следующие данные о содержании ниобия: 11,5; 11,6; 13,4 и $15,9 \cdot 10^{-4}$ % (среднее значение $13,1 \cdot 10^{-4}$ %).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ *

Для определения ниобия было предложено довольно много реагентов, однако лишь некоторые из них нашли общее применение в анализе пород и минералов. Некоторые реагенты указаны в табл. 3, где для них также приведены коэффициенты молярного погашения образуемых комплексов. Высокая чувствительность методов, основанных на применении роданида и 4-(2-пиридилазо)-резорцина, делает эти два реагента особенно

* См. монографию Гибало И. М., Аналитическая химия ниобия и тантала, М., изд-во «Наука», 1967.— Прим. ред.

ценными при работе с силикатными породами. Методы, основанные на образовании перекисного комплекса, хотя недостаточно чувствительны для анализа большинства силикатов, могут быть использованы для некоторых пород и минералов, где возможно некоторое обогащение образцов ниобием. В качестве примера ниже приведен детальный метод определения ниобия в ниобийсодержащих карбонатитах; он основан на методике, предназначенной для анализа почв, содержащих пирохлор [5].

Таблица 31

Молярные коэффициенты погашения некоторых комплексов ниобия

Реагент	
Перекись водорода	950 ^a
Роданид	32 400 ^b
4-(2-Пиридилазо)-резорцин	35 600 [7]
	35 500 [8]
Ксиленоловый оранжевый	16 000 [9]
Трибромпирогаллол	6 170 [10]
Люмогаллион	16 400 [11]

^a Шарло [6] приводит значение 892.

^b С экстракцией эфиром.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В КАРБОНАТИТАХ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Ниобий является одним из нескольких элементов, образующих с перекисью водорода комплексы, окрашенные в желтый цвет. Однако единственной серьезной помехой является титан, который в аналогичных условиях также образует перекисный комплекс. Мешающего влияния титана можно избежать добавлением

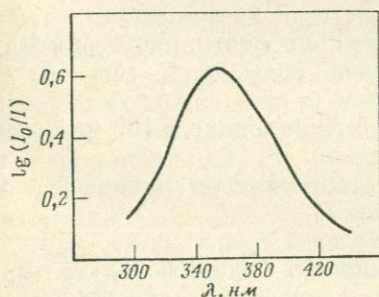


Рис. 71. Спектр поглощения комплекса ниобия с перекисью водорода (кюветы l 1 см, Nb_2O_5 10 мг/100 мл).

к раствору ниобия в концентрированной серной кислоте фосфорной кислоты и производя измерение оптической плотности при 356 нм (рис. 71).

Условия, необходимые для получения максимальной чувствительности к ниобию, что связано с оптимальным устранением помех от титана, исследованы Пикупом [12]. Он установил, что интенсивность окраски перекисного комплекса ниобия с увеличе-

нием содержания воды в растворе снижается, а интенсивность окраски от титанового комплекса увеличивается. Аналогично, если перекись водорода добавлена в количестве, достаточном для образования комплекса ниобия, не рекомендуется избыток этого реагента, поскольку он не оказывает влияния на интенсивность окраски комплекса ниобия, но увеличивает интенсивность окраски титанового комплекса. Поскольку фосфорная кислота содержит воды больше, чем серная, увеличение отношения фосфорной кислоты к серной также неблагоприятно влияет на интенсивность окраски комплекса ниобия и усиливает интенсивность окраски от титана.

Описываемый ниже метод предложен для карбонатитных пород, в которых ниобий находится главным образом в форме минерала пирохлора. Минералы титана, например перовскит, также могут содержать ниобий. Эти минералы разлагают путем выпаривания с плавиковой кислотой и сплавления с пиросульфатом калия. Присутствующий в пробе ниобий осаждают таннином, пользуясь в качестве соосадителя титаном и цинхином для достижения полного осаждения титана и ниобия. Анализ заканчивается спектрофотометрическим определением ниобия в виде перекисного комплекса в смеси серной и фосфорной кислот.

Методика

Реагенты. *Гидроксиламин солянокислый.*

Раствор титана. Растворяют 100 мг двуокиси титана в 10 мл концентрированной серной кислоты, разбавляют до 100 мл 2 н. серной кислотой.

Раствор таннина. Готовят по мере надобности, растворяя 10 г танниновой кислоты в 100 мл горячей воды.

Порошкообразная целлюлоза.

Раствор цинхонина. Растворяют 5 г цинхонина в 100 мл 0,2 н. соляной кислоты.

Промывной раствор таннина. Растворяют 2 г танниновой кислоты в 100 мл 0,2 н. соляной кислоты.

Перекись водорода неразбавленная.

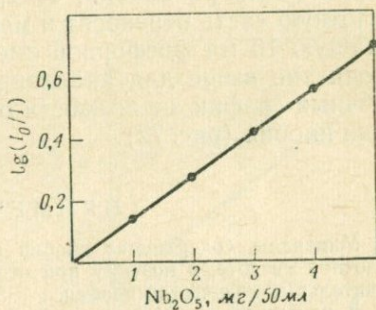
Стандартный запасной раствор ниобия. Сплавляют 0,143 г чистой прокаленной Nb_2O_5 с 1 г пиросульфата калия. Выщелачивают плав в серную кислоту, как описано ниже, в ходе анализа, выпаривают до появления паров серной кислоты и объем доводят до метки в мерной колбе емкостью 100 мл концентрированной серной кислотой. Раствор содержит 1 мг/мл Nb.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 2 г) тонкоизмельченной пробы в стакан емкостью 400 мл, накрытый часовым стеклом, добавляют 50 мл воды и осторожно приливают 10 мл концентрированной азотной кислоты. Когда реакция в основном

пройдет, стакан ставят на горячую плиту до ее завершения. Остаток отфильтровывают на небольшой плотный фильтр и тщательно промывают водой. Фильтрат отбрасывают (примечание 1). Фильтр с остатком переносят в маленькую платиновую чашку, сушат и озоляют. Приливают к остатку 5—10 мл концентрированной плавиковой кислоты и выпаривают досуха на горячей плите (примечание 2). Добавляют 3 г пиросульфата калия и осторожно сплавляют до образования прозрачного плава. Охлаждают, растворяют плав в 10 мл 4 н. серной кислоты и приливают 150 мл воды.

Вводят 50 мл концентрированной соляной кислоты и затем с помощью аммиака делают раствор щелочным. Добавляют 10 мл раствора титана, затем 7,5 мл концентрированной соляной кис-

Рис. 72. Калибровочный график для определения ниобия перекисью водорода (кварцевые кюветы 1 см; λ 356 нм).



лоты и 2 г солянокислого гидроксилamina. Нагревают раствор почти до кипения на горячей плите и поддерживают температуру раствора до тех пор, пока не исчезнет желтая окраска железа (III) в растворе хлоридов. Разбавляют раствор водой до 450 мл, нагревают до кипения, вливают при помешивании 25 мл раствора таннина и оставляют стоять на водяной бане на 15 мин. Всыпают при помешивании 1 г порошкообразной целлюлозы, добавляют 5 мл раствора цинхонина и снова ставят стакан на водяную баню на 45 мин.

Фильтруют горячий раствор через плотный пористый бумажный фильтр и тщательно промывают промывным раствором таннина. Переносят фильтр с осадком в кварцевый тигель (примечание 3), сушат в шкафу, сжигают и озоляют над горелкой фильтр и органический материал. Остаток сплавляют с 3,5 г пиросульфата калия. Охлаждают, добавляют 2 мл 4 н. серной кислоты и нагревают для разложения плава. Переносят в стакан емкостью 100 мл, содержащий около 50 мл 4 н. серной кислоты и 4 капли перекиси водорода, и нагревают до полного растворения. Выпаривают раствор до появления обильных паров серной кислоты и продолжают нагревать еще в течение 20 мин.

Охлаждают раствор и переносят в сухую мерную колбу емкостью 50 мл, содержащую 10 мл фосфорной кислоты, споласкивают стакан концентрированной серной кислотой, взятой в таком количестве, чтобы разбавить раствор почти до нужного объема. Тщательно перемешивают, охлаждают, доводят объем до метки концентрированной серной кислотой и снова хорошо перемешивают. Наполняют этим раствором мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют точно 0,1 мл перекиси водорода и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность этого раствора относительно раствора, оставшегося в колбе емкостью 50 мл, в кюветках 1 см на спектрофотометре при 356 нм.

Построение калибровочного графика. Калибровочный график строят с помощью аликвотных частей стандартного раствора ниобия, содержащего 2—10 мг Nb. Каждую аликвотную часть переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, содержащую 10 мл фосфорной кислоты, и выполняют процедуры, как описано выше для анализируемого раствора. Строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации ниобия (рис. 72).

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Минералы, содержащие ниобий и тантал, нерастворимы в разбавленной азотной кислоте, и поэтому при отбрасывании этого фильтрата теряются незначительные количества ниобия.

2. В присутствии церия перекись водорода быстро разлагается и желтая окраска комплекса ниобия обесцвечивается. Если присутствуют редкоземельные элементы, их следует удалить фильтрованием в виде нерастворимых фторидов после обработки этого остатка плавиковой кислотой. Фильтрат выпаривают до появления паров с серной кислотой, а затем досуха.

3. Платина, попадающая в раствор из платиновой посуды, также способствует каталитическому разложению перекиси водорода.

4. Этот метод можно рекомендовать для определения ниобия, присутствующего в гранитах в виде пироклора. Навеску 0,5 г разлагают выпариванием досуха с плавиковой и серной кислотами, остаток сплавляют с пиросульфатом калия и плав растворяют в 4 н. серной кислоте. Ниобий осаждают танином и определение заканчивают, как описано выше.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ РОДАНИДОМ

Ниобий образует окрашенный в желтый цвет роданидный комплекс, который может быть использован для спектрофотометрического определения. Разработаны два метода, включающие экстракцию в органический раствор [13] и образование комплекса в ацетоно-водном растворе [14, 15]. Первый вариант был использован несколькими исследователями [16—18] для анализа силикатных пород и приводится детально ниже в прописи, предложенной Эссоном [19].

Желтый комплекс имеет максимум поглощения при 385 нм (рис. 73); калибровочный график в интервале 0—10 мкг Nb в 25 мл этилацетата представляет собой прямую линию (рис. 74). Интенсивность окраски зависит от времени, хотя в течение 1 ч оптическая плотность изменяется мало. Количество роданида ниобия, экстрагируемое из водной фазы в органическую, зависит от температуры; Гримальди рекомендовал, чтобы развитие окраски стандартного и анализируемого растворов происходило одновременно, а экстракция производилась бы при комнатной температуре, не отличающейся более чем на 2° С от температуры, при которой производились измерения для построения калибровочного графика. На интенсивность окраски может оказывать

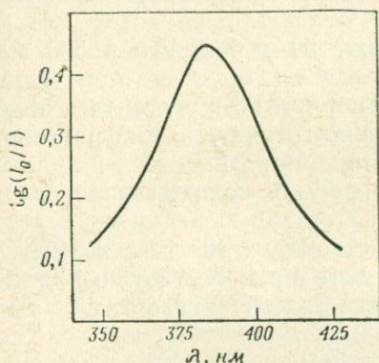


Рис. 73. Спектр поглощения роданида ниобия (кюветы l 4 см; Nb_2O_5 6 мкг/25 мл).

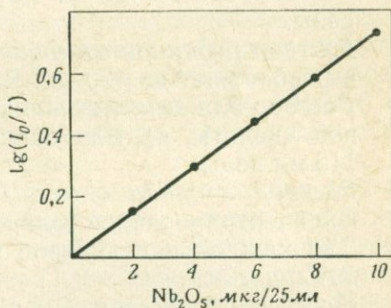


Рис. 74. Калибровочный график для определения ниобия роданидом (кюветы l 4 см; λ 385 нм).

влияние также процесс «старения» реагента, вследствие чего рекомендуют готовить свежие растворы хлорида олова (II) и роданида аммония.

Даже малые количества платины, попадающие из платиновой посуды в процессе разложения породы плавиковой и серной кислотами, могут оказать помехи в этом определении. Поэтому Гримальди рекомендует разложение пород сплавлением с едким натром. Эссон [19] предлагает проводить разложение некоторых минералов в чашках из тефлона.

К мешающим элементам относятся вольфрам, молибден, уран и многие редкоземельные элементы; все они отделяются от ниобия на стадиях осаждения. Титан и тантал мешают, но ими можно пренебречь, если только эти элементы не присутствуют в большом количестве.

Эссон указывает, что в случае применения метода, включающего несколько стадий отделения и экстракции, возможны потери

ниобия и что величина этих потерь меняется от пробы к пробе. Образцы, содержащие больше железа, дают лучшие результаты на ниобий, по-видимому, в результате действия гидроокиси железа как соосадителя в процессе осаждения. Для внесения поправок на возможные потери он добавлял небольшое количество радиоактивного изотопа ^{95}Nb к каждой пробе и затем определял «химический выход» ниобия, измеряя γ -активность конечного роданидного экстракта. Эта операция включена в метод, подробно описанный ниже.

Методика

Реагенты. *Раствор хлорида аммония.* Растворяют 10 г реагента в 500 мл воды.

Раствор едкого натра. Растворяют 50 г реагента в 500 мл воды.

Раствор роданида аммония. Растворяют 25 г реагента в воде и разбавляют до 100 мл. Ежедневно готовят свежий раствор.

Раствор для выщелачивания. Смешивают 20 мл 25%-ной винной кислоты, 65 мл концентрированной соляной кислоты и 115 мл воды.

Раствор хлорида олова(II). Растворяют 40 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в концентрированной соляной кислоте и разбавляют до 100 мл. Для каждой партии проб готовят свежий раствор.

Этилацетат.

Промывной раствор. Смешивают 80 мл воды, 40 мл концентрированной соляной кислоты, 30 мл раствора роданида аммония и 3 мл раствора хлорида олова(II). Приготавливают непосредственно перед употреблением. Указанного количества достаточно для шести проб.

Раствор радиоактивного ^{95}Nb . Разбавляют водой оксалатный раствор с активностью 1 мкюри с таким расчетом, чтобы 2—5 мл его давали приблизительно 10 000 имп/мин.

Стандартный запасной раствор ниобия. Берут точную навеску 0,143 г чистой сухой пятиокиси ниобия в кварцевый тигель и сплавляют с 2 г пиросульфата калия. Охлаждают, растворяют в 10 мл концентрированной серной кислоты, после охлаждения переносят в мерную колбу емкостью 250 мл. Промывают тигель двумя порциями по 5 мл серной кислоты и соединяют их с раствором в колбе. Добавляют 120 мл 20 н. серной кислоты, разбавляют почти до метки водой и тщательно перемешивают. Раствор охлаждают до комнатной температуры, доводят до метки водой и снова тщательно перемешивают. Этот раствор содержит 400 мкг/мл Nb.

Стандартный рабочий раствор ниобия. Готовят по мере надобности разбавлением 5 мл запасного раствора до 100 мл

в мерной колбе с таким количеством серной кислоты, чтобы получить конечную концентрацию 12 н. Пользуются таким же приемом разбавления, как и при работе с запасным раствором. Этот раствор содержит 20 мкг/мл Nb.

Ход анализа. Берут точную навеску (0,3—0,5 г) тонкоизмельченного материала в тефлоновую чашку емкостью 40 мл. Смачивают водой, добавляют 2—5 мл раствора радиоактивного индикатора ^{95}Nb , 5 мл концентрированной плавиковой кислоты, 5 мл 20 н. серной кислоты и 1 мл концентрированной азотной кислоты. Выпаривают до появления густых паров серной кислоты, охлаждают, приливают 10 мл воды, 10 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают до растворения основной части солей. Раствор переносят в стакан емкостью 150 мл, ополаскивая чашку разбавленной соляной кислотой. Нагревают раствор почти до кипения и добавляют аммиак до щелочной реакции. Оставляют эту смесь на 15 мин, а затем отфильтровывают остаток через твердый пористый фильтр и тщательно промывают горячим раствором хлорида аммония. Водой из промывалки смывают осадок в первоначальный стакан. Фильтр промывают 10 мл 6 н. соляной кислоты и водой, собирая промывную жидкость в стакан. Нагревают до растворения осадка.

Добавляют к горячему раствору 50 мл водного раствора едкого натра, оставляют на 10 мин и затем переносят осадок на тот же фильтр, промывая разбавленным аммиаком. Растворяют этот осадок, как описано выше, и пересаждают аммиаком, промывая, как и раньше, раствором хлорида аммония. Фильтр с осадком переносят в кварцевый тигель, сушат и прокалывают.

Добавляют 1 г пиросульфата калия, взвешивая с точностью до 0,02 г, и осторожно сплавляют смесь до получения прозрачного плава. Охлаждают, приливают 0,4 мл концентрированной серной кислоты и энергично нагревают смесь на песчаной бане до разрушения плава. Оставляют до охлаждения. Растворяют густую массу в тигле, нагревая на песчаной бане с 10 мл раствора для выщелачивания, и смывают в стакан емкостью 50 мл другой порцией 20 мл раствора для выщелачивания. Нагревают до начала кипения и фильтруют через маленький неплотный фильтр в делительную воронку емкостью 50 или 100 мл. Таким же путем готовят холостую пробу из 1 г пиросульфата калия, сплавляя, растворяя и фильтруя, как в случае анализируемой пробы.

К холодному профильтрованному раствору добавляют реагенты в следующей последовательности: 5 мл раствора роданида аммония, 0,5 мл раствора хлорида олова(II) и 20 мл этилацетата. Встряхивают в течение 1 мин и оставляют стоять для отделения органического слоя. Приготавливают достаточное количество промывного раствора, как описано выше. Затем сливают

и отбрасывают водный слой. Органический слой встряхивают в течение 1 мин с 15 мл промывного раствора, смесь оставляют для разделения фаз, отбрасывают водный слой и повторяют встряхивание с новой порцией (10 мл) промывного раствора. Переносят слой этилацетата (заметно окрашенный в желтый цвет, если проба содержит более 10 мкг ниобия) в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют до метки этилацетатом. Без промедлений (примечание 1) измеряют оптическую плотность экстракта по отношению к экстракту холостого опыта в кюветах 1,4 см на спектрофотометре при 385 нм.

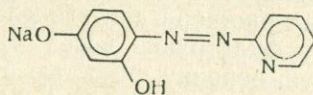
Определяют также γ -активность органического экстракта и сравнивают ее с активностью аналогичной аликвотной части (2—5 мл) раствора радиоактивного индикатора, разбавленного до 25 мл (примечание 2). Отсюда вычисляют химический выход ниобия в ходе его определения.

Построение калибровочного графика. Для построения калибровочного графика выпаривают 0,1—0,5 мл аликвотных частей разбавленного стандартного раствора ниобия, содержащих 0—10 мкг Nb вместе с добавками радиоактивного раствора, в кварцевых тиглях и сплавляют остатки с пиросульфатом калия; дальнейший ход работы описан выше. Определяют оптические плотности и коэффициенты химических выходов ниобия.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Оптическая плотность уменьшается приблизительно на 2% в час.
2. Этот радиоактивный раствор отбирают из запасного радиоактивного раствора одновременно с добавкой к анализируемому. К нему добавляют несколько миллиграммов неактивного раствора ниобия и после разбавления водой до 25 мл оставляют до тех пор, пока он не понадобится для сравнения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНОМ



XXV

4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР, XXV) образует со многими металлами окрашенные комплексы, однако в присутствии ЭДТА или ЦДТА реагент очень чувствителен к ниобию [20, 21]*.

* Из недостатков этого реагента необходимо отметить следующие. ПАР не позволяет выполнять определения в сернокислой среде, которая наиболее приемлема при разложении пород, содержащих ниобий. Чтобы нивелировать

Комплекс ниобия красного цвета имеет максимум поглощения при 550 нм (рис. 75), в то время как сам реагент имеет максимум при 410 нм и лишь незначительно поглощает при больших длинах волн. Необходим тщательный контроль за рН (рис. 76), для чего рекомендуется ацетат аммония в качестве буфера.

Время, необходимое для развития окраски, обычно составляет 25 мин, но в присутствии ЭДТА увеличивается до 40 мин. По истечении этого периода оптическая плотность как самого реагента, так и раствора ниобия со временем медленно увеличивается.

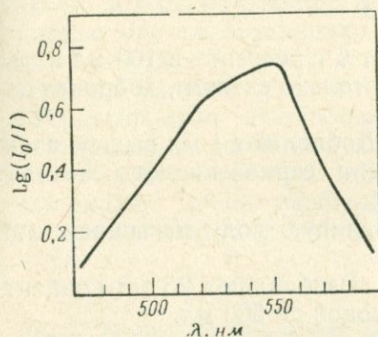


Рис. 75. Спектр поглощения комплекса ниобия с ПАР (кюветы l 4 см; Nb 55 мкг/100 мл).

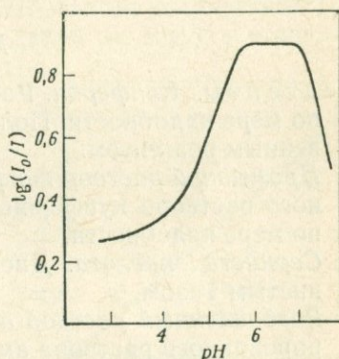


Рис. 76. Зависимость оптической плотности раствора от рН при образовании комплекса ниобия с ПАР.

Помехи от урана, ванадия и фосфатов устраняют путем предварительного отделения этих элементов, тантал маскируют винной кислотой. При анализе силикатных пород кремний рекомендуется удалять выпариванием с плавиковой и серной кислотами обычным путем. Ниобий легко отделять от избытка железа, алюминия и других элементов осаждением из раствора сульфатов

влияние используемых маскирующих веществ (ЭДТА, винная кислота и др.), требуется строго выдерживать их концентрации в анализируемом и стандартном растворах. Введение большого избытка реагента в этом случае невозможно, так как ПАР сам окрашен.

Использование неокрашенных реагентов для фотометрического определения ниобия оказывается перспективным в отношении избирательности к маскирующим веществам и катионам. Новый реагент этого класса — тихромин — более избирателен, чем ПАР в отношении ЭДТА, сульфат-иона винной кислоты, V(IV), Zr(IV) др. В минеральноокислых средах (0,1—7 н. по соляной или серной кислоте) тихромин дает чувствительную реакцию с ниобием ($\epsilon = 15\,000$ в сернистой среде и $17\,000$ — в сернистой) [ЖАХ, 25, 505 (1970); Зав. лаб., 37, 143 (1971)].— *Прим. ред.*

при строго контролируемом количестве купферона. Ванадий не осаждается, если к раствору добавить сернистой кислоты, в то время как медь, уран, вольфрам и молибден удаляются с фильтра обработкой разбавленным водным раствором аммиака.

Остаток купферонатов озоляют в кварцевом тигле, сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия, экстрагируют, добавляют реагенты для образования окрашенного комплекса в растворе винной кислоты и ЦДТА. Этот метод, приводимый ниже в деталях, заимствован из работы Дженкинса [8], где он рекомендуется для определения ниобия в низкоуглеродистой стали.

Методика

Реагенты. *Купферон.* Растворяют 6 г реагента в 100 мл воды, по мере надобности. Пользуются только свежим, доброкачественным реагентом.

Промывной раствор купферона. Добавляют 1 мл вышеуказанного раствора купферона к 1 л 2 н. серной кислоты. Готовят по мере надобности.

Сернистая кислота. Дистиллированную воду насыщают сернистым газом.

Разбавленный раствор аммиака. Разбавляют 25 мл концентрированного раствора аммиака водой до 500 мл.

Раствор винной кислоты. Растворяют 50 г кислоты в 500 мл воды. Готовят также 1%-ный раствор разбавлением по мере надобности.

Раствор сульфата цинка. Растворяют 0,75 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 250 мл воды.

Раствор циклогександиаминтетрауксусной кислоты (ЦДТА). Растворяют 6,92 г реагента и 5 г едкого натра в воде и разбавляют до 1 л.

Раствор едкого натра. Растворяют 12 г реагента в 100 мл воды.

Раствор 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР). Растворяют 0,295 г однонатриевой соли в воде и разбавляют до 1 л.

Раствор аммиачно-ацетатного буфера. Растворяют 40 г ацетата аммония в воде, добавляют 2,25 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 500 мл водой.

Стандартный запасной раствор ниобия. Сплавляют 71,6 мг чистой сухой пятиокиси ниобия с 2 г пиросульфата калия в платиновом тигле. Растворяют плав в 10%-ном растворе винной кислоты и разбавляют раствором винной кислоты до 500 мл. Этот раствор содержит 100 мкг/мл Nb.

Стандартный рабочий раствор ниобия. Разбавляют 10 мл запасного раствора водой до 100 мл. Готовят по мере надобно-

сти. Этот раствор содержит 10 мкг/мл Nb в 1%-ной винной кислоте.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 0,5 г) тонкоизмельченного материала в платиновый тигель. Смачивают небольшим количеством воды и добавляют 1 мл 20 н. серной кислоты, 1 мл концентрированной азотной кислоты и 10 мл плавиковой кислоты. Ставят тигель на горячую плиту и выпаривают сначала до появления паров серной кислоты, а затем досуха обычным путем. Оставляют тигель до охлаждения, добавляют 2 г пиросульфата калия и сплавляют над горелкой Бунзена до образования однородного плава. Оставляют до охлаждения.

Разрушают плав нагреванием с небольшим количеством воды, затем переносят раствор и остаток (если он есть) в стакан емкостью 250 мл. Приливают 12 мл 20 н. серной кислоты и нагревают на горячей плите до полного растворения. Разбавляют водой примерно до 90 мл, добавляют 10 мл сернистой кислоты, охлаждают (если необходимо — в холодильнике) с таким расче-

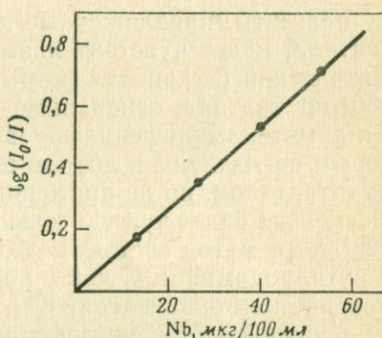


Рис. 77. Калибровочный график для определения ниобия с использованием ПАР (кюветы l 4 см; λ 550 нм).

том, чтобы температура раствора поддерживалась в интервале 10—15° С. Осаждают ниобий, содержащийся в растворе вместе с железом, добавляя 1 мл раствора купферона. Вводят немного пульпы из фильтровальной бумаги, фильтруют осадок через неплотный фильтр и промывают 5—6 раз промывным раствором купферона и 4—5 раз разбавленным аммиаком. Фильтрат отбрасывают.

Остаток с фильтром помещают в платиновый тигель, сушат, сжигают и прокаливают при возможно более низкой температуре (не выше 650°), затем остаток сплавляют с 1 г пиросульфата калия. Выщелачивают плав в 10 мл горячего 1%-ного раствора винной кислоты и переносят в стакан емкостью 100 мл небольшим количеством воды. Охлаждают раствор до комнатной температуры, добавляют 1 мл раствора сульфата цинка и 10 мл раствора ЦДТА. Пользуясь рН-метром, устанавливают рН раствора около 6 с помощью раствора едкого натра (необходимо 2—3 мл), приливают 10 мл раствора ПАР и 0,5 мл аммиачно-ацетатного буферного раствора. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Тщательно перемешивают,

оставляют стоять на 40 мин и затем измеряют оптическую плотность в кюветках l 4 см на спектрофотометре при 550 нм.

Построение калибровочного графика. Переносит аликвотные части стандартного рабочего раствора ниобия 0—10 мл с содержанием 0—100 мкг Nb в стаканы емкостью 100 мл. Добавляют достаточное количество раствора винной кислоты с таким расчетом, чтобы получить общий объем 10 мл, и продолжают работу, как описано выше для образования и измерения оптической плотности комплекса ниобия с реагентом ПАР. Строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации ниобия (рис. 77).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА

Реагенты, предложенные для фотометрического определения тантала, менее чувствительны, чем роданид и ПАР для ниобия. Патровский [22] описал фотометрический метод определения 20—400 мкг тантала, основанный на окраске, образуемой танталом с *n*-диметиламинофенилфлуороном. Этот метод применим к некоторым пегматитам и другим редким породам, заметно обогащенным танталом, но не применим к обычным силикатным породам. Несколько более чувствительный метод описали Павлова и Блюм [23]. Этот метод состоит в экстракции тантала в виде комплекса с бутилродамином С или с родамином 6Ж и последующем фотометрическом определении [24].

В отличие от спектрофотометрических и эмиссионных спектрографических методов активационный анализ с тепловыми нейтронами особенно чувствителен для этого элемента. Это частично объясняется тем, что сечение захвата тепловых нейтронов довольно велико, а частично тем, что период полураспада радиоактивного продукта удобен по времени для химической обработки облученного материала. Определение тантала в силикатных породах таким методом описали Аткинс и Смейлс [25] и Моррис и Олиа [26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rankama K., Bull. Comm. Géol. Finlande, 133 (1944).
2. Rankama K., Ann. Acad. Sci. Fenn. (A), III, 13 (1948).
3. Знаменский Е. Б., Родионова Л. М., Кахана М. М., Геохимия, 3, 267 (1957).
4. Edge R. A., Ahrens L. H., Trans. Proc. Geol. Soc. S. Africa, 66, 109 (1963).
5. Bakes J. M., Gregory G. R. E. C., Jeffery P. G., Anal. Chim. Acta, 27, 540 (1962).
6. Charlot G., Colorimetric Determination of Elements, Elsevier, 315 (1964).
7. Belcher R., Ramakrishna T. V., West T. S., Talanta, 10, 1013 (1963).
8. Jenkins N., Metallurgia, 70, 95 (1964).
9. Cheng K. L., Goydich B. L., Talanta, 9, 987 (1962).
10. Ackermann G., Koch S., Talanta, 9, 1015 (1962).

11. Алимарин И. П., Ши-и Хан, ЖАХ, 18, 82 (1963).
12. Pickup R., Colon. Geol. Min. Res., 3, 358 (1953).
13. Алимарин И. П., Подвальная Р. Л., ЖАХ, 1, 30 (1946).
14. Freund H., Levitt A. E., Analyt. Chem., 23, 1813 (1951).
15. Marzys A. E. O., Analyst, 79, 327 (1954).
16. Ward F. N., Marranzino A. P., Analyt. Chem., 27, 1325 (1955).
17. Faye G. H., Chem. in Canada, 10, 90 (1958).
18. Grimaldi F. S., Analyt. Chem., 32, 119 (1960).
19. Esson J., Analyst, 20, 488 (1965).
20. Belcher R., Ramakrishna T. V., West T. S., Talanta, 9, 943 (1962).
21. Елинсон С. В., Победина Л. И., ЖАХ, 18, 199 (1963).
22. Patrovsky V., Chim. Listy, 59, 1464 (1965).
23. Павлова Н. Н., Блюм И. А., Зав. лаб., 32, 1196 (1966).
24. Павлова Н. Н., Блюм И. А., Зав. лаб., 28, 1305 (1962).
25. Atkins D. H. F., Smales A. A., Anal. Chim. Acta, 22, 462 (1960).
26. Morris D. F. C., Olya A., Talanta, 4, 194 (1960).

35 ГЛАВА

АЗОТ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

При нагревании в вакууме из многих пород выделяются заметные количества газообразного азота. Силикатные породы, по-видимому, не содержат нитридов металлов, но поскольку азот выделяется труднее, чем другие газы [1], есть основания полагать, что он присутствует не в свободном состоянии. Какой бы метод ни применялся для его извлечения, основная часть азота определяется в виде аммиака. Возможно, что это соединение встречается наиболее часто, хотя не исключена возможность образования аммиака из смесей азота и водорода в процессе выделения их из силикатов [2].

Содержание аммиачного азота в силикатных породах сильно варьирует, хотя Виноградов с сотр. [1] приводит средние значения 0,00138% для дунитов (13 определений), 0,00485% для мафических пород (11 определений) и 0,00267% для гранитных пород (10 определений). Аналогичную оценку дают Стевенсон [3] и Вложка [4] с несколько более высокими значениями для некоторых сланцев.

Аммиачный азот, по-видимому, концентрируется в слюдяной фракции, где может замещать калий (K^+ , $r = 1,33 \text{ \AA}$; NH_4^+ , $r = 1,43 \text{ \AA}$); на эту закономерность обратил внимание Стевенсон [3], отметивший корреляцию между азотом и калием в слюдяных минералах.

Вложка [4] исследовал ряд пород на содержание нитратного азота. Он указывает на малые количества ($5-20 \cdot 10^{-4}\%$) в поверхностных осадочных образованиях, некоторых соленосных глинах и известняках, однако не приводит данных для обычных глин, песчаников и магматических пород.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА

Некоторое количество азота можно извлечь из силикатных пород выщелачиванием водой, но этот метод, по-видимому, вряд ли дает реальное представление об общем количестве аммиака, присутствующего в образце. Предложенные методы состоят в измельчении, прокаливании в вакууме и химическом разложении как кислотами, так и щелочами. Виноградов с сотр. [1] указывают, что сплавление силикатных пород в вакууме не дает достоверных результатов, и рекомендуют разлагать их смесью орто- и пирофосфорной кислот в специальной заплавленной кварцевой ампуле. Процесс ведут при температуре 240°C и после окончания разложения при помощи щелочи выделяют аммиак, поглощают его разбавленной соляной кислотой и определяют с реагентом Несслера.

Аналогичный метод описал Стевенсон [5], применивший серную кислоту в полностью заплавленной трубке при температуре 420°C в течение 90 мин. Для выделения аммиака применялась дистилляционная аппаратура по Кьельдалю (микровариант), а определение проводилось также с реагентом Несслера. Для образцов с содержанием азота более 100 мкг аммиак в дистилляте собирали в борную кислоту и титровали 0,01 н. раствором серной кислоты.

Вложка [4] заметил, что при щелочном сплавлении в закрытой системе часть аммиака превращается в нитрат, который после восстановления сплавов Дебарда может быть определен с реагентом Несслера как общее количество аммиака. Вложка также разлагал силикатные породы и минералы плавиковой кислотой в закрытом полиэтиленовом сосуде, добавлял едкий натр и отгонял аммиак из щелочного раствора. Добавкой сплава Дебарда к раствору после удаления аммиака можно определить также азот, первоначально находившийся в форме нитрата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов А. П., Флоренский К. П., Волюнец В. Ф., *Геохимия*, 9, 875 (1963).
2. Rayleigh L., *Proc. Roy. Soc.*, **A170**, 451 (1939).
3. Stevenson F. J., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **19**, 261 (1960).
4. Wlotzka F., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **24**, 106 (1961).
5. Stevenson F. J., *Analyt. Chem.*, **32**, 1704 (1960).

36 ГЛАВА

ФОСФОР

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Фосфор в виде минерала апатита давно считают распространеннейшим компонентом силикатных пород. Ландергрэн [1] указывает на постепенное уменьшение содержания фосфора в породах с повышением содержания кремния как в интрузивных, так и в вулканических породах (табл. 32). Однако проверка опубликованных анализов показала, что эти цифры немного выше, чем округленные величины содержания фосфора в отдельных образцах. Конуэй [2] оценивает общую распространенность фосфора в изверженных породах величиной 0,12%. Известняки и песчаники содержат фосфора значительно меньше, чем изверженные породы; 0,0n% — обычные значения для многих образцов. Глубоководные морские осадки содержат несколько больше, типичные значения для них 0,n%.

Таблица 32

Содержание фосфора в некоторых силикатных породах

Тип породы	P, %	Тип породы	P, %
Базальт	0,244	Андезит	0,123
Габбро и норит	0,170	Гранит	0,087
Диорит	0,140	Риолит и липарит	0,055
Сиенит	0,133		

Фосфор чаще всего встречается в виде иона PO_4^{3-} в фосфатных минералах, из которых наиболее распространена группа апатита. К этой группе относят фторапатит, гидроксилапатит и промежуточные члены с общей формулой $\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$, где X=F или OH. Кальций может замещаться щелочными и другими щелочноземельными элементами, а фосфат—сульфатом или силикатом. К другим, более редким фосфатам относятся монацит, ксенотим, амблигонит и триплит. Известны еще более редкие фосфаты свинца (церуссит, пироморфит, фосгенит и ледгиллит),

меди (бирюза, торбернит, либетенит) и других тяжелых металлов, встречающиеся в рудных месторождениях или в ассоциации с ними.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

Фосфор может быть осажден из азотнокислого раствора как фосфомолибдатный комплекс и взвешен как таковой или в виде пирофосфата магния, если он присутствует в количествах, обычных для многих силикатных пород. Эти два метода применяются очень давно, однако они трудоемки и не идеальны для таких концентраций фосфора. В настоящее время их в большинстве случаев заменяют фотометрическими методами. Для фотометрических измерений служит окрашенный в желтый цвет комплекс, образующийся при взаимодействии фосфора с ванадомолибдатом, или синие растворы восстановленных фосфомолибдатов. Последний метод более чувствителен, первый же применим для определения фосфора в фосфатных породах, содержащих более 30% P_2O_5 .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА ВАНАДОМОЛИБДАТНЫМ РЕАГЕНТОМ

Образование желтого комплекса фосфора с растворами ванадомолибдата было использовано еще в 1908 г. [3] для определения малых количеств фосфорной кислоты. Значительно позже было установлено [4], что максимум поглощения ванадомолибдофосфатных растворов (некоторые авторы предпочитают называть их «молибдованадофосфатами») находится при 315 нм в ультрафиолетовой части спектра. Однако многие исследователи предпочитают пользоваться интервалом 420—470 нм, где мешающее влияние железа значительно меньше или не проявляется вообще.

Концентрация кислоты, необходимая для образования этого желтого комплекса, должна быть 0,021—0,071 н. по соляной кислоте [4] и 0,2—1,6 н. по азотной кислоте [5]. Применяли также серную и хлорную кислоты, особенно для образцов, содержащих большие количества железа.

Отмечено мешающее действие кремния, который образует аналогичный желтый ванадомолибдат [6], титана и циркония, присутствующих в больших количествах [7], а также хрома [8] и мышьяка. Последние не всегда присутствуют в фосфатных породах в количествах, настолько значительных, чтобы оказать влияние на определение, в то время как кремний необходимо удалять на первых стадиях анализа, как указано в методе, детально описанном ниже.

Кислоторастворимые фосфаты в фосфатных породах

Методика

Реагенты. Раствор ванадомолибдатного реагента. Приготавливают отдельные растворы, растворяя 35 г молибдата аммония в 500 мл воды и 1,12 г ванадата аммония в смеси 240 мл концентрированной хлорной кислоты и 260 мл воды. Эти два раствора одинаково стабильны и могут храниться в течение нескольких месяцев. По мере надобности смешивают равные объемы их.

Стандартный раствор фосфата. Растворяют 0,3835 г сухого $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в воде и разбавляют водой до 1 л. Этот раствор содержит 0,2 мг/мл P_2O_5 .

Ход анализа. Берут точную навеску (от 0,2 до 1 г в зависимости от содержания фосфора) тонкоизмельченной пробы в стакан емкостью 150 мл, добавляют 25 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл концентрированной азотной кислоты. Закрывают стакан и осторожно нагревают его на горячей плите или на кипящей водяной бане до завершения реакции, смывают и удаляют покровное стекло, смывают стенки стакана небольшим количеством воды и выпаривают раствор до объема ~ 5 мл. Снимают стакан с плиты, охлаждают, добавляют 5 мл концентрированной хлорной кислоты и нагревают до тех пор, пока хлорная кислота не начнет стекать по стенкам стакана. Продолжают эту отгонку 10 мин. Снимают стакан с горячей плиты и оставляют до охлаждения. Добавляют 50 мл воды, нагревают почти до кипения и выдерживают смесь при температуре, близкой к кипению, в течение 20—30 мин.

Отфильтровывают нерастворимый остаток на маленький плотный фильтр и остаток с фильтром отмывают от кислоты водой. Остаток отбрасывают. Объединяют фильтрат и промывные воды и разбавляют до метки водой в мерной колбе емкостью 250 мл.

Берут пипеткой от 5 до 25 мл этого раствора в мерную колбу емкостью 100 мл. Добавляют пипеткой 20 мл раствора ванадомолибдатного реагента и доводят до метки водой. Измеряют оптическую плотность раствора в кювете l 1 см через 15—60 мин после приготовления раствора. Измерения проводят на спектрофотометре при 460 нм относительно холостой пробы, приготовленной тем же путем, как и анализируемый раствор.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части стандартного раствора фосфата 0—30 мл, содержащие 0—6 мг P_2O_5 , в отдельные мерные колбы емкостью 100 мл, добавляют точно по 20 мл раствора ванадомолибдатного реагента в каждую колбу и разбавляют водой до метки.

Измеряют оптическую плотность относительно раствора, не содержащего фосфора, как описано выше, и строят график зависимости полученных значений от концентрации фосфора.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Мышьяк оказывает лишь слабые помехи; 1 мг As_2O_3 дает оптическую плотность, эквивалентную $\sim 0,01$ мг P_2O_5 . При наличии больших количеств мышьяка его удаляют отгонкой следующим методом: после разложения пробы соляной и азотной кислотами и выпаривания до объема 5 мл добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают до объема ~ 5 мл. Дважды повторяют выпаривание с 10 мл концентрированной соляной кислоты. Добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, 5 мл воды и 1 г гранулированного цинка. Когда реакция закончится, выпаривают до ~ 5 мл, медленно охлаждают, приливают несколько миллилитров воды и 5 мл концентрированной хлорной кислоты. Выпаривают до появления паров хлорной кислоты и продолжают процедуру, как описано выше.

2. Влияние хрома устраняют добавкой 1 г хлористого натрия, непосредственно перед приливанием 5 мл хлорной кислоты. Присутствующий хром отгоняют в виде хромилхлорида последующим выпариванием до появления паров хлорной кислоты.

Общее содержание фосфора в силикатных породах

Некоторые из исследователей применили реакцию фосфора с растворами ванадомолибдата для определения его в силикатных породах. Беннетт и Пикуп [9] отмечают мешающее влияние титана и предлагают отделение кремния и титана, основанное на сплавлении анализируемой пробы с карбонатом натрия. Аликвотная часть раствора, приготовленного из навески 5 г использованного ими для определения бария, циркония, хрома, ванадия, хлора и общего количества серы, может быть использована для определения фосфора. Это обстоятельство в методе Беннетта и Пикупа, описываемом ниже, имеет существенное значение.

Простейший метод, применимый для пород, содержащих не более 1,6% TiO_2 или 0,1% ZrO_2 , предложен Баадсгаардом и Сенделом [7]. Влияние кремния устраняют выпариванием анализируемого материала с плавиковой и азотной кислотами и вводят поправку на железо. Шапиро и Браннок [10] в своей схеме ускоренного анализа пород определяют фосфор из навески 2 (см. стр. 57), которую подготавливают для анализа выпариванием с плавиковой и хлорной кислотами.

Методы

Реагенты. *Промывной раствор соды.* Растворяют 10 г карбоната натрия в 500 мл воды.

Азотная кислота разбавленная. Разбавляют 22 мл концентрированной кислоты до 100 мл водой.

Раствор ванадомолибдата. Растворяют 20 г молибдата аммония в воде и медленно выливают в 140 мл концентрированной азотной кислоты. Добавляют 1 г ванадата аммония, перемешивают до полного растворения и затем разбавляют водой до 1 л. Реагент устойчив в течение нескольких месяцев.

Стандартный раствор фосфата. Растворяют 0,192 г сухого $\text{KН}_2\text{РO}_4$ в воде и разбавляют до 1 л в мерной колбе. Раствор содержит 100 мкг/мл P_2O_5 .

Ход анализа. Берут точную навеску (около 0,2 г) измельченной породы в маленький платиновый тигель, добавляют 1,2 г безводного карбоната натрия и 0,1 г нитрата калия и сплавляют над газовой горелкой в течение часа до полного разложения всех минералов. Охлаждают и затем выщелачивают плав водой. Переносят нерастворимый остаток на маленький твердый пористый фильтр и тщательно промывают небольшими количествами горячего промывного раствора соды. Остаток отбрасывают. Фильтрат и

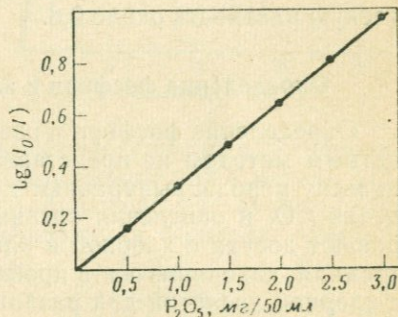


Рис. 78. Калибровочный график для определения фосфора ванадомолибдатным реагентом (кюветы l 2 см; λ 470 нм).

промывные воды объединяют и переносят в платиновую чашку. Чашку покрывают, осторожно подкисляют концентрированной азотной кислотой и добавляют еще ~ 5 мл в избыток. Приливают 15 мл концентрированной плавиковой кислоты и выпаривают раствор досуха. Остаток растворяют в небольшом количестве воды, добавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл концентрированной плавиковой кислоты и повторяют выпаривание досуха. Приливают 2 мл концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают досуха.

К сухому остатку добавляют 2 капли концентрированной азотной кислоты и растворяют его в небольшом количестве воды. На этой стадии раствор должен быть прозрачным. Если образец содержит много магния, в нерастворимом остатке может остаться некоторое количество фтора. Его можно удалить фильтрованием или дополнительным выпариванием с небольшими количествами концентрированной азотной кислоты.

Переносят прозрачный раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 5 мл разбавленной азотной кислоты и 10 мл раствора реагента ванадомолибдата и разбавляют водой до

метки. Измеряют оптическую плотность раствора в кюветах l 2 см на спектрофотометре при 470 нм; для сравнения берут холостую пробу, приготовленную таким же путем, как и анализируемая. Содержание фосфата находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части стандартного раствора фосфата 0—30 мл, содержащие 0—3 мг P_2O_5 , в отдельные мерные колбы емкостью 50 мл, добавляют в каждую колбу по 5 мл разбавленной азотной кислоты и 10 мл раствора ванадомолибдатного реагента и доводят до метки водой. Измеряют оптическую плотность относительно раствора, не содержащего фосфора, в кюветах l 2 см, как описано выше, и строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации фосфора (рис. 78).

Раствор, содержащий 2,5 мг P_2O_5 в 50 мл, должен иметь оптическую плотность около 0,8.

Определение фосфора в карбонатных породах

Определение фосфора в известняковых породах ванадомолибдатным методом не представляет трудностей. Соответствующую навеску породы выпаривают досуха с азотной кислотой для удаления CO_2 и окисления органического вещества и дважды упаривают досуха с хлорной и плавиковой кислотами для удаления кремния, находящегося в пробе. После дальнейшего выпаривания с хлорной кислотой для разложения оставшихся фторидов сухой остаток смачивают хлорной кислотой и растворяют в воде. Раствор используют непосредственно для определения фосфора, добавляя ванадомолибдатный реагент, как описано выше.

Другим методом, эффективным при анализе карбонатов, содержащих значительные количества железа, является отделение фосфора от железа и других элементов при помощи катионита [11]. Фосфат-ион не задерживается на смоле и может быть определен фотометрически в элюате с ванадомолибдатным реагентом. Для предотвращения осаждения на колонке фосфатов железа и алюминия анализируемый раствор должен быть кислым; фосфат следует элюировать 0,015 н. соляной кислотой.

Кальций, магний, железо и алюминий, задерживающиеся на смоле, вымывают затем 4 н. соляной кислотой.

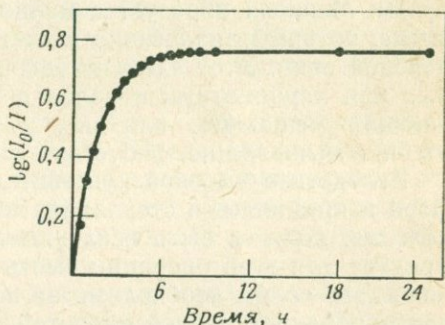
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ВИДЕ МОЛИБДЕНОВОЙ СИНИ

Кремний и фосфор реагируют с кислыми растворами молибдата аммония с образованием желтых комплексов, которые при восстановлении образуют растворы, окрашенные в синий цвет. Эти коллоидные растворы содержат комплекс, известный как молибденовая синь [12]. Интенсивность окраски этого соедине-

ния зависит от рН раствора, применяемого восстановителя, отношения молибдата к кислоте, количества молибдата и присутствия других ионов [13—15]. Метод в 20 раз чувствительнее метода, основанного на использовании желтой окраски ванадомолибдофосфата. При определении рекомендуется поддерживать рН в интервале 1,9—6,0 [16].

Для восстановления желтого фосфомолибдата до сини было предложено много восстановителей, в том числе сульфат железа (II), цинковая пыль, хлорид олова (II),

Рис. 79. Развитие окраски молибденовой сини при определении фосфора (кюветы l 2 см; λ 830 нм; P_2O_5 , 50 мкг/50 мл).



гидразин, 1-амино-2-нафтол-4-сульфоновая кислота, гидрохинон и многие другие [17]. В рассматриваемом ниже методе [18] применяется аскорбиновая кислота, образующая устойчивый раствор молибденовой сини и обеспечивающая большую чувстви-

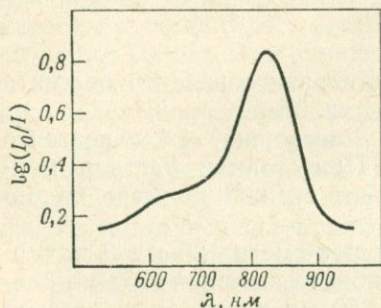


Рис. 80. Спектр поглощения раствора молибденовой сини.

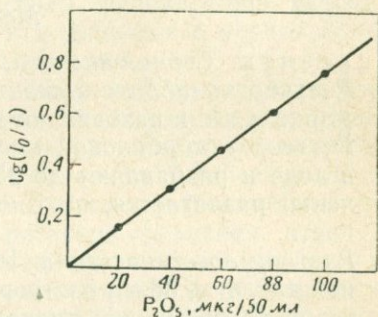


Рис. 81. Калибровочный график для определения фосфора в виде молибденовой сини (кюветы l 1 см; λ 830 нм).

тельность, чем другие восстановители. К недостаткам методики с ее применением следует отнести медленное развитие окраски (рис. 79) и необходимость оставлять раствор на ночь.

При использовании этого реагента максимум поглощения растворов молибденовой сини наблюдается приблизительно при 830 нм (рис. 80). Измерение оптической плотности можно проводить также при 650 нм, однако чувствительность при этом

значительно снижается. В приводимом методе калибровочный график прямолинеен (рис. 81) — это подтверждает то, что закон Ламберта—Бера соблюдается в применяемом интервале концентраций.

Мешающего влияния кремния можно избежать выпариванием с плавиковой и серной (или хлорной) кислотами обычным путем. Мышьяк образует с молибдатом аммония желтый комплекс, который аналогично может быть восстановлен до молибденовой сини. Этот элемент обычно не присутствует в силикатных или карбонатных породах в заметных количествах, оказывающих мешающее влияние, и дополнительных операций по отгонке мышьяка не требуется.

Вследствие высокой чувствительности метода к следам фосфора и кремния вся стеклянная посуда, используемая для определения, должна быть исключительно чистой. Райли [18] рекомендует для этой операции иметь отдельную партию мерных колб. Эти колбы необходимо на несколько часов наполнить концентрированной серной кислотой, а затем тщательно промыть дистиллированной водой. После работы колбы моют и хранят наполненными дистиллированной водой.

Определение в силикатных породах

Методика

Реагенты. *Серная кислота*, 3 н.

Раствор молибдата аммония. Растворяют в воде 5 г реагента марки ч.д.а. и разбавляют водой до 250 мл.

Раствор аскорбиновой кислоты. Растворяют 4,4 г реагента в воде и разбавляют до 250 мл. При стоянии раствор медленно разлагается, поэтому готовят свежий по мере необходимости.

Раствор восстановителя. Разбавляют смесь 125 мл 3 н. серной кислоты, 38 мл раствора молибдата аммония и 60 мл раствора аскорбиновой кислоты до 250 мл водой. Этот раствор реагента окрашен в светло-зеленый цвет. Готовят непосредственно перед употреблением.

Стандартный запасной раствор фосфата. Растворяют 0,0959 г сухого $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в воде и разбавляют до 1 л в мерной колбе. Раствор содержит 50 мкг/мл P_2O_5 .

Стандартный рабочий раствор фосфата. Разбавляют 20 мл запасного стандартного раствора водой до 250 мл. Раствор содержит 4 мкг/мл P_2O_5 . Для построения калибровочного графика готовят раствор фосфата, содержащий 1 мкг/мл P_2O_5 , разбавляя 5 мл запасного раствора до 250 мл. Для измерений пользуются кюветами 14 см.

Ход анализа. Берут точную навеску, 0,1 г, тонкоизмельченной пробы в маленький платиновый тигель, прибавляют 2 мл концентрированной хлорной кислоты и 5 мл концентрированной плавиковой кислоты и оставляют стоять на ночь. Выпаривают на водяной бане до прекращения выделения паров плавиковой кислоты, а затем нагревают с помощью инфракрасной лампы до удаления большей части хлорной кислоты. Не следует делать остаток совершенно сухим. Добавляют 1 мл концентрированной хлорной кислоты для смачивания остатка и снова выпаривают почти досуха.

Пипеткой добавляют к остатку 0,8 мл концентрированной хлорной кислоты, а затем 20 мл воды. Осторожно нагревают на горячей плите или на водяной бане до полного растворения остатка и сливают его в маленький стакан. Если на этой стадии нерастворимого остатка нет, раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки водой.

Если проба разложилась не полностью и остался небольшой остаток, его отфильтровывают на маленький плотный фильтр и промывают небольшим количеством воды. Объединяют фильтрат и промывные воды в мерной колбе емкостью 100 мл. Сушат и прокалывают фильтр с остатком в маленьком платиновом тигле и сплавляют с небольшим количеством безводного карбоната натрия. Оставляют сплав до охлаждения, экстрагируют водой, подкисляют минимальным количеством разбавленной хлорной кислоты и соединяют с раствором, находящимся в мерной колбе емкостью 100 мл. Разбавляют водой до метки.

Переносят пипеткой 25 мл анализируемого раствора в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 20 мл раствора восстановителя, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Оставляют раствор на ночь и затем измеряют оптическую плотность в кюветах l 1 см или l 4 см на спектрофотометре при 830 нм, пользуясь водой в качестве раствора сравнения.

Измеряют также оптическую плотность холостой пробы, приготовленной тем же путем, что и анализируемая. Содержание фосфора рассчитывают по калибровочному графику или пользуясь калибровочным коэффициентом.

Построение калибровочного графика. Переносят пипеткой аликвотные части 0—25 мл рабочего стандартного раствора фосфата, содержащие 0—100 мкг P_2O_5 (для кювет l 1 см) или 0—25 мкг P_2O_5 (для кювет l 4 см), в отдельные мерные колбы емкостью 50 мл, добавляют в каждую колбу по 20 мл раствора восстановителя и доводят объем до метки. Оставляют растворы на ночь и измеряют оптические плотности в соответствующих кюветах на спектрофотометре, как описано выше. Строят калибровочный график относительно концентраций фосфата, выражаемого в виде P_2O_5 , в 50 мл раствора. Раствор, содер-

жащий 100 мкг P_2O_5 , должен иметь оптическую плотность около 0,780.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Этот метод с незначительными изменениями можно применить для определения фосфора в карбонатных породах. Для разложения проб можно применять разбавленную хлорную кислоту, и если остаток содержит силикатные минералы, его разлагают плавиковой и хлорной кислотами, как описано выше для силикатных пород.

2. Если присутствует мышьяк в количестве, мешающем определению, выпаривание анализируемого материала с плавиковой и хлорной кислотами заменяют выпариванием с плавиковой, соляной и азотной кислотами, как описано выше в этой главе. Перед отгонкой мышьяка для его восстановления добавляют несколько миллиграммов металлического цинка. Наконец раствор выпаривают почти досуха с хлорной кислотой и далее поступают согласно методике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Landergren S., Goldschmidt V. M.*, *Geochemistry*, Oxford, 457, 1954.
2. *Conway E. J.*, *Amer. J. Sci.*, **243**, 583 (1945).
3. *Misson G.*, *Chem.-Ztg.*, **32**, 633 (1908).
4. *Michelsen O. B.*, *Analyt. Chem.*, **29**, 60 (1957).
5. *Kitson R. E., Mellon M. G.*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 379 (1944).
6. *Lew R. B., Jakob F.*, *Talanta*, **10**, 322 (1963).
7. *Baadsgaard H., Sandell E. B.*, *Anal. Chim. Acta*, **11**, 183 (1954).
8. *Quinlan K. P., DeSesa M. A.*, *Analyt. Chem.*, **27**, 1626 (1955).
9. *Bennett W. H., Pickup R.*, *Colon. Geol. Min. Res.*, **3**, 171 (1952).
10. *Shapiro L., Brannock W. W.*, *U. S. Geol. Surv. Circ.*, **1952**, 165, *Bull.* 1144-A, 1962.
11. *Samuelson O.*, *Ion-Exchangers in Analytical Chemistry*, Wiley, New York, 146, 1953.
12. *Bell R. D., Doisy E. A.*, *J. Biol. Chem.*, **44**, 55 (1920).
13. *Willard H. H., Center E. J.*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 81 (1941).
14. *Woods J. T., Mellon M. G.*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 760 (1941).
15. *Murphy J., Riley J. P.*, *J. Marine Biol. Assoc. U. K.*, **37**, 9 (1958).
16. *Kitson R. E., Mellon M. G.*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 466 (1944).
17. *Macdonald A. M. G.*, *Ind. Chemist*, **88**, 134 (1960).
18. *Riley J. P.*, *Anal. Chim. Acta*, **19**, 413 (1958).

37 ГЛАВА

СКАНДИЙ, ИТРИЙ И ЛАНТАНИДЫ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Лантаниды — редкоземельные элементы от лантана до лютеция — встречаются в природе значительно чаще, чем другие хорошо известные элементы, и термин «редкие» следует рассмат-

ривать применительно к индивидуальным членам этой группы в чистом состоянии. Эта группа элементов дает интересный пример, подтверждающий правило Оддо-Харкинса, согласно которому элементы с четными атомными номерами более распространены, чем элементы с нечетными. Они представляют особый интерес для геохимиков и петрологов, так как в условиях дифференциации постоянное уменьшение ионных радиусов с увеличением атомного номера дает предпочтительное замещение легких катионов и ведет к обогащению остаточного расплава тяжелыми элементами. Ионный радиус иттрия близок к ионному радиусу диспрозия, что позволяет иттрию накапливаться и быть замаскированным лантанидными землями. Степень окисления магмы может оказывать влияние на поведение некоторых лантанидов, особенно церия и европия, имеющих не одно валентное состояние.

Имеются некоторые противоречия в данных о распространении, приводимых различными авторами. Это положение можно объяснить отчасти трудностями получения достоверных аналитических результатов для индивидуальных редкоземельных элементов, а также для скандия и иттрия, и отчасти различиями, существующими между породами разных районов. Некоторые типичные величины приведены в табл. 33, которые составлены по данным Борисенко [1], Тейлора [2], Фланагана [3], Фриклунда и Флейшера [4], Флейшера [5] и других.

Таблица 33

Некоторые типичные значения для нескольких типов пород

Тип породы	Sc, $n \cdot 10^{-4}$ %	Y, $n \cdot 10^{-4}$ %	Σ РЗЭ, $n \cdot 10^{-4}$ %
Ультраосновные	10		20
Основные	40	40	50
Промежуточного состава	20	30	
Гранодиориты	10	35	
Граниты	5	50	200
Сланцы	15	25	100
Известняки	5	15	22

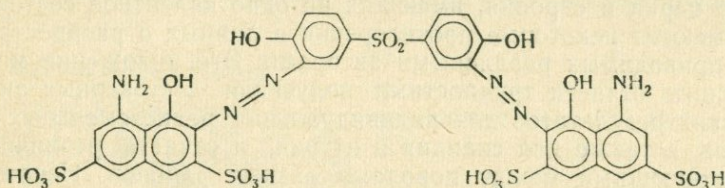
Не считая очень редкого минерала тортвейтита $Sc_2Si_2O_7$ с содержанием окиси скандия около 40%, для скандия самостоятельных минералов не известно. Заметные количества этого элемента могут содержать вольфрамит, касситерит и триплиты. Иттрий встречается в виде иттрофлюорита, ксенотима, таленита ($Y_2Si_2O_7$), гадолинита, как компонент, имеющий подчиненное

значение в цирконе, торите, а также в монаците, алланите и других редкоземельных минералах.

В процессе дифференциации магмы остаточные расплавы обогащаются всеми редкоземельными элементами, содержание которых в поздних кристаллизатах возрастает, и, наконец, ассоциируют с фосфатами, фторидами и окисными минералами в пегматитовой фракции.

Геохимия редкоземельных элементов изучалась многими исследователями, и в последние годы опубликовано очень большое количество работ. Обзор некоторых аспектов геохимии этих элементов был опубликован Аренсом [6].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ



XXVI

Большая часть определений скандия в силикатных породах была выполнена методом эмиссионной спектрографии. В последние годы успешно использовался также и нейтронно-активационный анализ [7—9]. Для определения скандия было предложено множество фотометрических реагентов, но среди них нет специфичных, и даже наиболее избирательные реагенты требуют тщательных методов отделения для удаления мешающих элементов. Брудзь с сотр. [10] изучили 14 реагентов, образующих со скандием окрашенные комплексы, включая арсеназо, торон, ализарин, хинализарин, кармин и мурексид, но рекомендовали сульфоназо (XXVI) как реагент, сочетающий высокую чувствительность с максимальной избирательностью на скандий.

Сульфоназо имеет темно-красную окраску, легко растворяется в воде с образованием фиолетово-красного раствора, который при добавлении разбавленной соляной кислоты изменяет окраску до розовой. При pH 4,0—5,5 сульфоназо образует со скандием прочный водорастворимый комплекс, окрашенный в фиолетово-синий цвет. Комплекс сульфоназо со скандием и аналогичный комплекс с иттрием имеют спектр поглощения, близкий к самому реагенту, и по этой причине измерения оптической плотности производят при длине волны, несколько удаленной от максимума поглощения. В ацетатном буферном растворе поглощение комплекса иттрия аналогично поглощению реагента и не мешает определению скандия.

К элементам, реагирующим с сульфозано и оказывающим мешающее действие на определение скандия, относятся ванадий, кобальт, галлий, медь, индий, никель, уран(VI), алюминий и цинк. Железо, титан и цирконий оказывают помехи вследствие гидролиза. Метод выделения скандия, описанный Брудзем с сотр. [10], состоит в осаждении едким натром для удаления алюминия, экстракции эфиром для удаления железа и осаждении скандия тартратом аммония в присутствии соосаждителя — иттрия. Осадок тартрата иттрия-скандия прокачивают до образования смешанных окислов, растворяют в соляной кислоте и измеряют окраску комплекса с сульфозано, образующегося в растворе ацетата и уротропина (гексаметилентетрамина) при рН 5.

Аналогичный метод отделения, состоящий в осаждении в виде смешанного тартрата иттрия-скандия, описали Белопольский и Попов [11], которые для конечного фотометрического определения скандия применили ксиленоловый оранжевый. Шимицу [12] для определения скандия в силикатных породах рекомендует арсенозано, но в его методе отделение, основанное на катионном и анионном обмене, имеет более широкий характер.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИТРИЯ

Как и скандий, иттрий чаще всего определяют в силикатных породах методами эмиссионной спектрографии. Чувствительность этого определения невелика, однако, применяя метод обогащения на катионите, описанный в работе [13], можно добиться некоторого ее повышения. К реагентам, предложенным для фотометрии иттрия, относятся метилтимоловый синий, ализариновый красный С, торон, пирокатехиновый фиолетовый и ксиленоловый оранжевый. Эти реагенты недостаточно избирательны для данной цели, поэтому необходимы дополнительные исследования, чтобы они могли быть применены для определения иттрия в силикатных породах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНИДОВ

Индивидуальные редкоземельные элементы обычно определяют такими физическими методами, как эмиссионная спектрография, или сочетанием химических и физических методов, например с помощью нейтронно-активационного анализа, или химическими методами с рентгеновской флуоресцентной спектрографией*. Для определения суммы редкоземельных элементов в породах или минералах можно применять весовые методы.

* Большие возможности для анализа природных объектов на содержание индивидуальных редкоземельных элементов открывает использование хроматографии на бумаге. Многолетний опыт работы ЦХЛ ИГЕМ АН СССР (Москва)

Весовое определение в силикатных породах

Конечной стадией определения редкоземельных элементов является осаждение их в виде смешанных оксалатов с последующим прокаливанием до смешанных окислов и взвешиванием в этой форме. Основная часть церия будет присутствовать в этих окислах в высшей степени окисления — в виде CeO_2 ; в то же время взвешенный остаток будет содержать также торий, присутствующий в породе в виде ThO_2 , и иттрий в виде Y_2O_3 . В случае необходимости церий и торий могут быть отделены от остальных редкоземельных элементов химическими методами и определены самостоятельно.

Перед осаждением оксалатов редкоземельные элементы необходимо отделить от большинства других компонентов, присутствующих в силикатных породах. К методам, применяемым для этой цели, относятся осаждение едким натром для удаления алюминия и щелочноземельных элементов, осаждение плавиковой кислотой для удаления железа, титана, циркония и других элементов, образующих растворимые фториды, и хлорирование для удаления элементов, образующих летучие хлориды, включая железо, титан, алюминий и цирконий.

Разнообразие методов для определения суммы редкоземельных элементов основано на сочетании этих методов отделения. В большинстве из них наблюдаются значительные потери редкоземельных элементов, количественно оцениваемые от 3 до 25% и даже более. Эти потери можно регистрировать и корректировать методом добавок радиоактивного изотопа одного или нескольких редкоземельных элементов на начальной стадии отделения. Для этой цели были предложены изотопы ^{144}Ce и ^{90}Y , хотя могут быть использованы и другие радиоактивные изотопы редкоземельных элементов.

Приводимый ниже метод основан на работе Варшал и Рябчикова [14]. Силикатную породу разлагают выпариванием с плавиковой и хлорной кислотами обычным путем. Стадия отделения

по разработке и применению этого метода показывает, что любые минеральные объекты могут быть проанализированы на содержание всех 15 РЗЭ.

Для этой цели навеску пробы породы или минерала (0,01—2 г, в зависимости от содержания РЗЭ) переводят в раствор обычными методами, применяя отделение других элементов в форме гидроокисей или хлоридов. Оксалаты РЗЭ озоляют и растворяют в нескольких каплях азотной кислоты и перекиси водорода. Аликвотную порцию 150—300 мкг РЗЭ наносят на хроматографическую бумагу, пропитанную 10%-ным раствором нитрата аммония, и разделяют с помощью 0,11 М раствора роданида аммония в метилэтилкетоне с добавкой соляной кислоты. Проявление зон РЗЭ осуществляется спиртовым раствором арсената I в насыщенном растворе уротропина.

РЗЭ из зон элюируют и определяют обратным комплексометрическим титрованием.— *Прим. ред.*

включает осаждение едким натром и затем сочетается с хлорированием до осаждения редкоземельных элементов в виде смешанных оксалатов.

Пользуясь для разложения анализируемого материала сплавлением со щелочными карбонатами, определение суммы редкоземельных элементов можно сочетать с определениями хрома, ванадия, хлора, бария и циркония. Редкоземельные элементы выделяют осаждением аммиаком после выделения циркония фосфатным осаждением. Осадок гидроокисей, содержащий фосфаты, растворяют затем в плавиковой кислоте и остаток фторидов выделяют для последующего перевода в оксалаты, а затем в окислы.

Если определения циркония не требуется, то раствором фосфата аммония не пользуются, а осадок гидроокисей получают добавлением аммиака к серноокислому раствору. Этот осадок должен быть прокален и подвергнут хлорированию, как описано ниже. Если определение бария также не обязательно, то остаток, полученный после выщелачивания полученного плава водой, растворяют в разбавленной соляной кислоте, гидроокиси осаждают аммиаком и затем перед хлорированием прокаливают.

Методика

Оборудование. Требуемая для хлорирования установка показана на рис. 82 (заимствована из работы Иорданова и Давева [15]). Она состоит из кварцевой трубки, нагреваемой в печи до температуры 600°C , и устройства, обеспечивающего подачу в реакционное пространство газовой смеси, содержащей пары четыреххлористого углерода. В качестве газа-носителя применяют сухую двуокись углерода или сухой азот.

Реагенты. *Раствор едкого натра.* Растворяют 40 г реагента в воде и разбавляют до 100 мл. Хранят в полиэтиленовом сосуде.

Промывной раствор едкого натра. Растворяют 2,5 г едкого натра в 500 мл воды. Хранят в полиэтиленовом сосуде.

Четыреххлористый углерод.

Углекислый газ или азот в баллонах под давлением.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Промывной раствор нитрата аммония. Растворяют 10 г реагента в 500 мл воды и подщелачивают его аммиаком по метиловому красному.

Раствор оксалата аммония. Растворяют 4 г оксалата аммония в 100 мл воды.

Раствор щавелевой кислоты, насыщенный.

Раствор гексаметилентетрамина (уротропина). Растворяют 2,5 г реагента в 10 мл воды.

Промывной раствор щавелевой кислоты. Растворяют 4 г щавелевой кислоты в 100 мл воды и добавляют 2 капли раствора уротропина.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 5 г) тонкоизмельченной силикатной породы в платиновую чашку, смачивают водой, добавляют 10 мл концентрированной хлорной кислоты и 40 мл концентрированной плавиковой кислоты. помещают чашку на горячую плиту и выпаривают до появления обильных паров хлорной кислоты. Оставляют до охлаждения, приливают 10 мл концентрированной плавиковой кислоты и снова выпаривают до появления паров. Оставляют до охлаждения, смывают стенки чашки небольшим количеством воды и выпаривают досуха. Охлаждают, смачивают остаток хлорной кис-

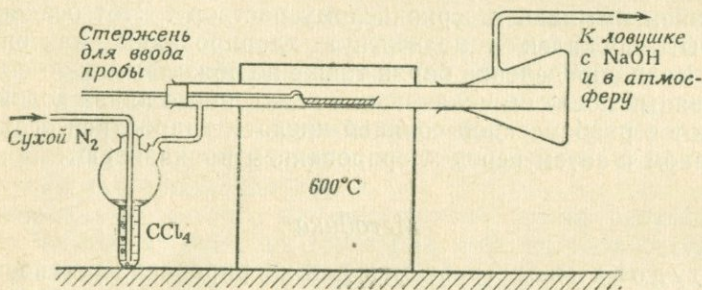


Рис. 82. Прибор для хлорирования осадков, содержащих редкоземельные элементы.

лотой и повторяют выпаривание досуха. Еще раз выпаривают с небольшим количеством хлорной кислоты, но на этот раз снимают чашку с горячей плиты перед тем, как остаток станет совсем сухим. Оставляют до охлаждения и растворяют влажные перхлораты в ~ 400 мл воды.

Если при этом наблюдается остаток, его тщательно собирают на небольшой фильтр, промывают небольшим количеством воды, сушат и прокаливают в маленьком платиновом тигле. Сплавляют остаток с небольшим количеством безводного карбоната натрия, плав выщелачивают водой, подкисляют разбавленной хлорной кислотой и объединяют с основной фракцией раствора пробы.

Нагревают раствор пробы до температуры $\sim 60^\circ C$ и добавляют раствор едкого натра до прекращения выпадения осадка плюс 10 мл в избыток. Оставляют стоять на горячей плите примерно 15 мин, охлаждают и отфильтровывают осадок через твердый пористый фильтр. Промывают остаток 4—5 раз промывным раствором едкого натра. Фильтрат и промывные воды отбрасывают.

Смывают остаток обратно в стакан водой и растворяют его, добавляя 10 мл концентрированной соляной кислоты. Фильтруют раствор через фильтр, использованный для осадка гидроокисей, и тщательно промывают водой. Разбавляют водой до объема ~ 250 мл и осаждают гидроокиси обработкой концентрированным аммиаком до прекращения выпадения осадка, после чего добавляют еще 15 мл в избыток. Оставляют стакан на горячей плите на 30 мин, собирают осадок на новом твердом пористом фильтре и промывают 5 раз промывным раствором нитрата аммония. Фильтрат и промывные воды отбрасывают. Остаток снова растворяют в соляной кислоте, как указывалось выше, а гидроокиси переосаждают аммиаком и снова отфильтровывают осадок через твердый пористый фильтр.

Переносят фильтр и осадок в кварцевый тигель, сушат и озоляют остаток в муфеле при температуре 600° С. Оставляют до охлаждения и сметают остаток окислов в кварцевую лодочку для сжигания. Собирают установку, как показано на рис. 82, помещая лодочку для сжигания вне горячей зоны муфеля, который нагревают до температуры 600° С. Пропускают сухой азот (или CO₂) через четыреххлористый углерод и через кварцевую трубку. Медленно продвигают лодочку в горячую зону муфеля, где происходит хлорирование, до образования полностью белого остатка. Следить за этим можно, временно удаляя лодочку из муфеля железным прутом, снабженным крючком. Хлорирование длится 1 час или более, в зависимости от веса остатка окислов.

Удаляют лодочку из трубки, оставляют до охлаждения и смачивают остаток водой. Смывают в стакан емкостью 50 мл, добавляют несколько миллилитров концентрированной азотной кислоты и несколько капель перекиси водорода, покрывают часовым стеклом и ставят на горячую плиту на 30 мин. Снимают стекло и выпаривают раствор почти досуха. Оставляют до охлаждения, добавляют несколько миллилитров концентрированной азотной кислоты и снова повторяют выпаривание почти досуха. Приливают к остатку ~ 4 мл горячей воды, перемешивают до полного растворения растворимого материала и отфильтровывают остаток на очень маленьком плотном фильтре. Промывают остаток небольшим количеством горячей воды, содержащей несколько капель разбавленной азотной кислоты, и отбрасывают его (примечание 1).

Собирают объединенный фильтрат и промывные воды общим объемом ~ 7 мл в стакан емкостью 25 мл. Нагревают на паровой бане и осаждают гидроокиси добавлением по каплям концентрированного раствора аммиака до прекращения выпадения осадка плюс 1 мл в избыток. Выдерживают на паровой бане 15 мин и отфильтровывают осадок через маленький фильтр. Фильтрат проверяют на содержание кальция раствором оксалата

аммония. Если обнаружен кальций, растворяют осадок редкоземельных элементов в небольшом количестве азотной кислоты и переосаждают гидроокиси, как описано выше. Отфильтровывают осадок и промывают промывным раствором нитрата аммония.

Остаток растворяют в небольшом количестве разбавленной азотной кислоты и фильтруют через фильтр в стакан емкостью 10 мл. Удаляют избыток кислоты выпариванием почти досуха и растворяют влажный остаток в 2 мл воды. Приливают раствор аммиака для нейтрализации последних следов азотной кислоты и нагревают на паровой бане для удаления избытка аммиака. Охлаждают, добавляют 3 мл воды, 1 каплю раствора уротропина и 3 мл раствора щавелевой кислоты. Перемешивают и оставляют на ночь.

Отфильтровывают осадок на маленький плотный фильтр и промывают 4 раза промывным раствором щавелевой кислоты. Фильтрат и промывные воды отбрасывают. Переносят фильтр и осадок во взвешенный платиновый тигель, сушат, прокаливают и взвешивают в виде суммы окислов редкоземельных элементов.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Этот остаток состоит главным образом из кремнезема, но может содержать и заметную часть суммы редкоземельных элементов, находящихся в пробе. Редкоземельные элементы можно выделить выпариванием с плавиковой и азотной кислотами и азотнокислый раствор присоединить к основной фракции раствора пробы.

2. Если к анализируемому материалу добавляли радиоактивный изотоп, то перед отбрасыванием фильтратов и промывных вод их проверяют на радиоактивность. Для подтверждения правильности весового определения окислы редкоземельных элементов сплавляют с небольшим количеством соды, выщелачивают плав водой, подкисляют азотной кислотой и сравнивают активность с первоначально введенной.

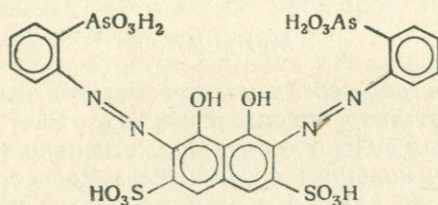
Весовое определение в карбонатитах

Некоторые карбонатитные породы содержат большие количества редкоземельных элементов в основном в виде минерала монацита, а также бастнезита и других кислоторастворимых минералов. Встречаются образцы с содержанием редкоземельных элементов 15%, а содержание 5—10% для таких месторождений — явление достаточно обычное. Содержание суммы редкоземельных элементов может быть определено весовым методом, как описано выше.

Карбонатную фракцию карбонатитной породы разлагают нагреванием с разбавленной соляной кислотой. Монацит и другие минералы в нерастворимом остатке разлагают продолжительным дымлением с концентрированной серной кислотой после выпаривания со смесью плавиковой и серной кислот. Для осаждения

гидроокисей применяют аммиак и затем растворяют гидроокиси в плавиковой кислоте, выщелачивая остаток фторидов, содержащий редкоземельные элементы. Остаток разлагают выпариванием с хлорной кислотой, перхлораты растворяют в разбавленной соляной кислоте и смешанные окислы редкоземельных элементов осаждают в виде оксалатов обычным путем. Для пород, содержащих 2—15% редкоземельных элементов, метод изотопного разбавления дает около 97% их выделения.

Фотометрическое определение редкоземельных элементов в силикатных породах



XXVII

К реагентам, предложенным для фотометрического определения суммы редкоземельных элементов, относятся ализариновый красный С, алюминон, ксиленоловый оранжевый, арсеназо I и III, ПАН [1-(2-пиридилазо)-2-нафтол] и ПАР [4-(2-пиридилазо)-резорцин]. Среди них нет специфического реагента на редкоземельные элементы, и избирательность всех их недостаточна. Лучшим сочетанием высокой чувствительности с определенной избирательностью обладает реагент арсеназо III (XXVII)*. Этот реагент образует комплексы со многими другими элементами, включая торий, уран и цирконий при низких значениях pH, железо, иттрий, редкоземельные и другие элементы при более высоких значениях pH. В методе, описанном ниже, определение редкоземельных элементов производится при значениях pH 1,8—2,0.

Комплексы, образуемые иттрием и редкоземельными элементами с арсеназо III, имеют аналогичные спектры поглощения

* Для фотометрического определения 0,0n—0,00n% суммы или индивидуальных РЗЭ в породах или минералах после обычного выделения целесообразно использовать новый, более чувствительный реагент антипирин С (бис-2,7-антипирин-1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислота) [Budésinsky B., Vrzalova D., *Analyt. Chim. Acta*, **36**, 246 (1966)], который, по данным Павлуцкой и Розовского (ИГЕМ АН СССР, М., 1971), позволяет при pH 2,5—3,0 и $\lambda = 730$ нм ($\epsilon_{\text{La}} = 9,5 \cdot 10^4$) получать надежные результаты. Арсеназо III ($\epsilon = 6,4 \cdot 10^4$) уступает по чувствительности новому реагенту.—Прим. ред.

с максимумом при ~ 660 нм. Комплекс арсеназо III со скандием имеет максимум поглощения в области несколько более длинных волн и оказывает некоторое мешающее действие при определении редкоземельных элементов. Для такого определения рекомендуется [16] широкополосный красный фильтр.

Перед фотометрическим определением необходимо редкоземельные элементы отделить от других элементов, реагирующих с арсеназо III. Это отделение выполняется осаждением гидроокисей аммиаком с последующим осаждением оксалатов, где применяется кальций в качестве соосадителя. Метод, детально описанный ниже, основан на работе Горюшиной, Саввина и Романовой [16].

Методика

Реагенты. Раствор перекиси водорода, 30% -ный.

Промывной раствор нитрата аммония. Растворяют 10 г реагента в 500 мл воды и добавляют несколько капель аммиака.

Раствор соли кальция, соосадитель. Растворяют 0,50 г чистого карбоната кальция в минимальном количестве разбавленной соляной кислоты и разбавляют водой до 100 мл. Раствор содержит 2,0 мг/мл Са.

Щавелевая кислота.

Промывной раствор щавелевой кислоты. Растворяют 5 г щавелевой кислоты в 500 мл воды.

Буферный раствор хлорида калия. Смешивают 80 мл 0,2 н. соляной кислоты, 250 мл 0,2 М раствора хлорида калия и 670 мл воды.

Раствор арсеназо III. Растворяют 0,10 г реагента в 100 мл 0,01 н. соляной кислоты.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 1 г) (примечание 1) тонкоизмельченной силикатной породы в платиновую чашку, смачивают водой и добавляют 15 мл концентрированной плавиковой кислоты, 1 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл 20 н. серной кислоты. Помещают чашку на горячую плиту и выпаривают до появления паров серной кислоты. Оставляют до охлаждения, смывают стенки чашки небольшим количеством воды, приливают 5 мл концентрированной плавиковой кислоты и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Оставляют охладиться, снова смывают стенки чашки небольшим количеством воды и выпаривают на этот раз до удаления большей части избытка серной кислоты, оставляя влажный остаток сульфатов. Оставляют чашку для охлаждения, добавляют ~ 10 мл воды, разрыхляя остаток стеклянной палочкой, и смывают водой содержимое чашки в стакан емкостью 250 мл (~ 100 мл). Добавляют 3 капли раствора перекиси водорода и 10 мл концентриро-

ванной соляной кислоты и нагревают на горячей плите до образования прозрачного раствора.

Если остается осадок, его отфильтровывают, промывают водой, сушат, прокаливают в маленьком платиновом тигле и сплавляют с небольшим количеством безводного карбоната натрия. Плав выщелачивают водой, подкисляют небольшим количеством соляной кислоты и присоединяют к основной фракции раствора пробы.

Нагревают раствор почти до кипения и добавляют концентрированный раствор аммиака до прекращения выпадения осадка гидроокисей плюс еще 15 мл в избыток. Дают осадку отстояться и затем фильтруют горячим через твердый пористый фильтр, тщательно промывая промывным раствором нитрата аммония. Фильтрат и промывные воды отбрасывают.

Остаток смывают обратно в стакан 100 мл воды и растворяют, нагревая с 10 мл концентрированной соляной кислоты. Теплый раствор фильтруют через ранее использованный фильтр и тщательно промывают водой. Добавляют в фильтрат 10 мл раствора соли кальция (соосадителя) и 1,5 г щавелевой кислоты. Перемешивают и нагревают раствор почти до кипения. Затем приливают концентрированный раствор аммиака, доводя рН раствора до 5 (контроль по индикаторной бумаге). Выдерживают на горячей плите в течение 1 ч и затем оставляют на ночь.

Отфильтровывают осадок оксалатов на плотный фильтр и промывают промывным раствором щавелевой кислоты. Фильтрат и промывные воды отбрасывают. Переносят фильтр и остаток в маленький платиновый или кварцевый тигель, сушат и прокаливают в муфеле при температуре 500°С для перевода оксалатов в карбонаты. Оставляют до охлаждения, растворяют остаток в небольшом объеме соляной кислоты, содержащей несколько капель перекиси водорода. Переносят раствор в стакан емкостью 50 мл и выпаривают досуха на паровой бане. Остаток хлоридов растворяют в 0,01 н. соляной кислоте и разбавляют до метки в мерной колбе емкостью 100 мл 0,01 н. соляной кислотой.

Аликвотную часть этого раствора (примечание 2), содержащую 5—30 мкг редкоземельных элементов, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 5 мл буферного раствора хлорида калия и 2 мл раствора арсеназо III. Разбавляют до метки 0,01 н. соляной кислотой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность этого раствора на фотометре с красным светофильтром. Раствор сравнения готовят из 0,01 н. соляной кислоты, к которой добавляют 5 мл буферного раствора и 2 мл раствора арсеназо III.

Построение калибровочного графика. Калибровочный график строят путем измерения оптических плотностей растворов, содержащих 0—30 мкг редкоземельных элементов,

к которым добавляют буферный раствор и раствор арсеназо III, как описано выше, для раствора сравнения. В идеальном случае для построения калибровочного графика должна применяться проверенная смесь редкоземельных элементов, выделенная из силикатной породы, однако применение осадка редкоземельных элементов других силикатных пород или из других источников не вносит значительных ошибок в это определение.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Величина навески предложена из расчета содержания в породе не более 0,05% редкоземельных элементов. Для более высоких содержаний редкоземельных элементов в породах навеску следует уменьшить до 0,2 г.
2. Для основных и других пород с содержанием редкоземельных элементов значительно меньше 0,01% может оказаться необходимым для фотометрического определения весь раствор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисенко Л. Ф., *Геохимия*, 7, 623 (1959).
2. Taylor S. R., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 81 (1962).
3. Flanagan F. J., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 289 (1967).
4. Fryklund V. C., Jr., *Fleischer M.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 643 (1963).
5. Fleischer M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 755 (1965).
6. Ahrens L. H., *Progress Sci. Tech. Rare Earths*, Pergamon, 1, 1 (1964).
7. Kemp D. M., *Smales A. A.*, *Anal. Chim. Acta*, 23 410 (1960).
8. Desai H. B., *Krishnamoorthy Iyer R.*, *Sankar Das M.*, *Talanta*, 11, 1249 (1964).
9. Hamaguchi H., *Watanabe T.*, *Onuma N.*, *Tomura K.*, *Kuroda R.*, *Anal. Chim. Acta*, 33, 13 (1965).
10. Брудзь В. Г., Титов В. И., Осико Е. П., Драпкина Д. А., Смирнова К. А., *ЖАХ*, 17, 568 (1962)
11. Белопольский М. П., Попов Н. П., *Зав. лаб.*, 30, 1441 (1964).
12. Shimizu T., *Anal. Chim. Acta*, 37, 75 (1967).
13. Edge R. A., *Ahrens L. H.*, *Anal. Chim. Acta*, 26, 355 (1962).
14. Варшал Г. М., Рябчиков Д. И., *ЖАХ*, 19, 202 (1964).
15. Иорданов Н., Даев К., *ЖАХ*, 17, 429 (1962).
16. Горюшина В. Г., Саввин С. Б., Романова Е. В., *ЖАХ*, 18, 1340 (1963).

38 ГЛАВА

СЕЛЕН И ТЕЛЛУР

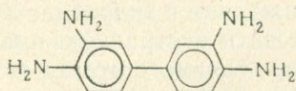
РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Эти два элемента очень напоминают серу и в силикатных породах главным образом связаны с аксессуарными сульфидными минералами. Для магматических пород отношение Se : S по Голд-

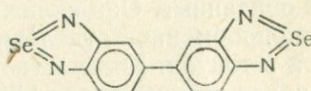
шмидту [1] составляет 1:6000, а среднее содержание селена $0,9 \cdot 10^{-5}\%$. Эти данные совпадают с недавно полученными для селена в серии стандартных пород, проанализированных нейтронно-активационным методом [2]. Среднее содержание теллура, вероятно, на порядок меньше, чем селена. Сульфидные минералы содержат несколько большие количества как селена, так и теллура, содержания их $n \cdot 10^{-4}\%$ — явление обычное.

Известно несколько редких селенидов и теллуридов, главным образом тяжелых металлов — свинца, меди, висмута, золота, серебра и платиновых металлов, но промышленными источниками обоих элементов являются пыль и анодные шламы, образующиеся при выделении и очистке металлов из сульфидных руд.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА



XXVIIa



XXVIIIб

Селен реагирует с 3,3'-диаминобензидином * (XXVIIa), образуя продукт интенсивно желтого цвета, известный как пиазоселенол (XXVIIIб). Эта реакция, о которой сообщили Хосте и Гиллис [3], была использована как основа для определения селена Ченгом [4], который применил ЭДТА в качестве маскирующего средства для устранения помех от нескольких металлов и экстрагировал комплекс в толуол для фотометрического измерения. Растворы пиазоселенола имеют максимум поглощения при 340 и 420 нм, причем последняя длина волны предпочтительнее, поскольку сам реагент меньше поглощает при 420 нм, чем при 340 нм. Закон Ламберта—Бера соблюдается в интервале концентраций селена 5—25 мкг в 10 мл толуола.

Для развития окраски комплекса требуется приблизительно 30 мин; окраска развивается при pH 2—3 в присутствии муравьиной кислоты. Для экстракции в толуол pH раствора доводят до значения 6—7.

Эта цветная реакция была использована для определения селена в породах и почвах Раппом, Виллигманом и Патравом [5],

* Более чувствителен и избирателен реагент 2,3-диаминонафталин (Parker C. A., Harvey L. C., Analyst, 87, 558 (1962)). Детальное изучение его свойств показало, что реагент позволяет флуориметрически определять селен в сульфидных рудах без отделения обычно мешающих элементов с чувствительностью 0,001 мкг/мл Se [Назаренко И. И. и др., ЖАХ, 25, 1135 (1970)]. В этой же работе приведен метод синтеза и очистки 2,3-диаминонафталина.— Прим. ред.

а в почвах и осадочных породах — Стантоном и МакДональд [6]. Эти два метода предложены для материала, встречающегося в зонах минерализации, где содержание селена может быть значительно выше, чем в обычных силикатных породах. Белопольская [7] описала быстрый метод определения селена в сульфидных и силикатных минералах, включающий разложение спеканием со смесью Эшке в течение 1,5—2 ч при температуре 750—800 °С. Водный экстракт подкисляют соляной кислотой и нагревают с бромистоводородной кислотой. Добавляют сульфосалициловую кислоту и ЭДТА, устанавливая рН равным 2—3 и затем приливают раствор диаминобензидина. Спустя 30 мин устанавливают рН равным 7—8 и пиазоселенол экстрагируют толуолом для фотометрического измерения.

Чжао и Райли [8] приводят методы определения селена в морской воде, силикатах и морских организмах более точные, чем ранее описанные. Они включают соосаждение с гидроокисью железа, ионообменное отделение от железа и экстракцию пиазоселенола в толуол. Количество селена, выделяемого этим методом, составляет обычно около 95% и определяется при помощи добавки ^{75}Se на стадии разложения, а активность водного раствора после отделения селена сравнивают с аналогичной аликвотной частью активного раствора. Этот метод описан ниже.

Методика

Оборудование. *Ионообменная колонка* длиной 10 см и диаметром 1,5 см, наполненная катионитом цеокарб-225 (52—100 меш). Смолу промывают 1 н. соляной кислотой до отрицательной реакции на железо, а затем водой почти до нейтральной реакции.

Кюветы для спектрофотометра. Для измерения необходимы кюветы l 4 см емкостью несколько миллилитров (микрокюветы).

Реагенты. *Раствор диаминобензидина.* Растворяют 50 мг солянокислого диаминобензидина в 10 мл воды. Хранят в холодильнике не более 3 дней, а в случае потемнения раствора заменяют его новым. Реагент дорогой, поэтому растворы готовят в небольшом количестве, по мере необходимости.

Раствор ЭДТА. Растворяют 3,72 г двуназиевой соли ЭДТА в 100 мл воды.

Муравьиная кислота, 2,5 М раствор.

Раствор железа, соосаждитель. Растворяют 2 г безводного хлорида железа в 100 мл воды, содержащей несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты для предотвращения гидролиза.

Раствор ^{75}Se . Разбавляют водой раствор активного селенита до получения активности $\sim 10\,000$ имп/мин \cdot мл.

Стандартный запасной раствор селена. Растворяют 0,25 г чистого селена в 1—2 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют до 250 мл водой. Этот раствор содержит 1 мг/мл Se.

Стандартный рабочий раствор селена, содержащий 2 мкг/мл Se.

Готовят разбавлением запасного раствора водой.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 1—2 г) тонкоизмельченной силикатной породы (примечание 1) в платиновую чашку, смачивают водой и добавляют 2 мл радиоактивного раствора ^{75}Se . Одновременно помещают аналогичную аликвотную часть радиоактивного раствора (2 мл) в кювету для измерения радиоактивности, выпаривают досуха и оставляют стоять. К пробе в платиновой чашке добавляют 10 мл концентрированной плавиковой кислоты и 10 мл концентрированной азотной кислоты, покрывают чашку крышкой и оставляют на ночь. Обмывают и удаляют крышку и смесь выпаривают на кипящей водяной бане досуха. Приливают по 10 мл концентрированной плавиковой и 10 мл концентрированной азотной кислот и повторяют выпаривание досуха. Добавляют к сухому остатку 5 мл концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают досуха. Повторяют выпаривание с двумя порциями по 5 мл азотной кислоты для разложения фторидов и удаления фтора в виде фтористого водорода.

Смачивают остаток азотной кислотой, смывают его в стакан емкостью 100 мл и выпаривают досуха. Добавляют 25 мл 4 н. соляной кислоты и осторожно кипятят в течение 5 мин для перевода селенатов в селениты. Если на этой стадии анализа имеется остаток, его отфильтровывают на небольшой фильтр, промывают водой и фильтрат объединяют с промывными водами. Остаток отбрасывают (примечание 2).

Разбавляют раствор приблизительно до 5 л водой и добавляют разбавленный раствор едкого натра, доводя рН до значения 3,5—4. Загружают 60 г кристаллического хлорида натрия, перемешивают до растворения и приливают при перемешивании 3 мл раствора железа в качестве соосадителя. Устанавливают рН 4,5—5,0 с помощью разбавленного раствора аммиака, перемешивают и оставляют стоять на 2 час. Добавляют еще 3 мл раствора железа, проверяют рН и корректируют его (если необходимо) до 4,5—5,0, перемешивают и оставляют стоять не менее чем на 2 дня. Декантируют или сифонируют жидкость и отфильтровывают осадок на небольшой фильтр. Промывают осадок гидроксида железа разбавленным раствором нитрата аммония, а фильтрат и промывные воды отбрасывают.

Смывают осадок в небольшой стакан, растворяют его в 1—2 мл концентрированной азотной кислоты (примечание 3) и растворяют оставшиеся следы осадка на фильтре. Разбавляют раствор до концентрации 0,2 н. по азотной кислоте и пропускают его через колонку с катионитом. Промывают колонку 350 мл 0,2 н. азотной кислоты. Объединяют обе порции элюата, добавляют 1 мл 2 н. едкого натра и выпаривают почти досуха. Переносят в кювету для измерения радиоактивности и выпаривают досуха. Сравнивают активность с активностью остатка, полученного ранее, и рассчитывают выделение селена (в %).

Смывают остаток из кюветы для измерения активности в небольшой стакан, добавляют 2 мл 2,5 М муравьиной кислоты и 5 мл раствора ЭДТА и разбавляют водой приблизительно до 25 мл. Устанавливают рН раствора равным 2—3, приливая, если необходимо, разбавленную азотную кислоту или водный раствор аммиака. Затем добавляют 2 мл раствора диаминобензидина и оставляют стоять на 30 мин, после чего раствором аммиака доводят рН раствора до 6—7 и переносят раствор в делительную воронку.

Наливают 5 мл толуола и взбалтывают в течение 3 мин. Отбрасывают нижний, водный слой и измеряют оптическую плотность экстракта толуола в микрокюветах / 4 см на спектрофотометре при 429 нм по отношению к раствору толуола.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части 0—5 мл стандартного раствора селена, содержащие 0—10 мкг селена, в отдельные стаканы, добавляют по 2 мл 2,5 М муравьиной кислоты и продолжают анализ, как описано выше. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации селена.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Морские осадки и другие породы, содержащие водорастворимые соединения хлора, промывают водой до исчезновения в промывных водах реакции на хлор-ион и перед анализом сушат.

2. Если остаток содержит силикатные минералы, его снова выпаривают с небольшими количествами плавиковой и азотной кислот, как было описано, остаток растворяют в соляной кислоте и присоединяют к основному раствору пробы.

3. Если трудно добиться полного растворения, к азотнокислому экстракту добавляют 0,1 мл концентрированной соляной кислоты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА

Определение малых количеств теллура сопряжено с трудностями. Хансон [9] описал спектрофотометрический метод, основанный на восстановлении теллура до коллоидальной формы раствором хлорида олова (II). Андерсон и Петерсон [10] применили

этот метод для природных материалов с нижшим пределом обнаружения $0,5 \cdot 10^{-4}\%$, используя навески в 10 г. Однако эта концентрация значительно выше содержания теллура в большинстве силикатных пород.

Ловеринг, Лакин и МакКарти [11] определяли до $0,1 \cdot 10^{-4}\%$ теллура в джаспероидных пробах методом, основанным на каталитическом осаждении элементного золота из 6 н. солянокислого раствора, содержащего хлорид золота, хлорид меди(II) и гипофосфористую кислоту. Количество восстановленного золота пропорционально количеству присутствующего теллура [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goldschmidt V. M.*, *Geochemistry*, Oxford, 1954, 532.
2. *Brunfelt A. O.*, *Steinnes E.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 283 (1967).
3. *Hoste J.*, *Gillis J.*, *Anal. Chim. Acta*, 12, 158 (1955).
4. *Cheng K. L.*, *Analyt. Chem.*, 28, 1738 (1956).
5. *Rapp G. Jr.*, *Willigman M. G.*, *Patraw J.*, *Proc. S. Dakota Acad. Sci.*, 43, 57 (1964).
6. *Stanton R. E.*, *McDonald A. J.*, *Analyst*, 90, 497 (1965).
7. *Белопольская Т. Л.*, Труды Всесоюзного научно-исследовательского геологического ин-та (ВСЕГЕИ, Л-д), 117, 85 (1964).
8. *Chau Y. K.*, *Riley J. P.*, *Anal. Chim. Acta*, 33, 36 (1965).
9. *Hanson C. K.*, *Analyt. Chem.*, 29, 1204 (1957).
10. *Anderson W. L.*, *Peterson H. E.*, *U. S. Bur. Mines. Rept. Invest.*, 1963, 6201.
11. *Lovering T. G.*, *Lakin H. W.*, *McCarthy J. H.*, *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 550-B*, B138, 1966.
12. *Lakin H. W.*, *Thompson C. E.*, *Science*, 141, 42 (1963).

39 ГЛАВА

КРЕМНИЙ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

После кислорода кремний является наиболее распространенным элементом, составляя почти 28% от пород литосферы [1]. Даже в тех случаях, когда кремний присутствует в следовых количествах, его почти всегда принято выражать в виде кремнезема SiO_2 ; эта форма выражения принята и здесь. Существует несколько классификаций силикатных пород, основанных на текстуре, размерах кристаллов, условиях залегания и т. д., но

простейшая классификация связана с химическим составом — конкретно с содержанием кремнезема (рис. 83).

Распределение кремнезема в силикатных породах исследовали Ричардсон и Снисби [2], которые показали, что максимальные известные значения 52,5% и 73% SiO_2 соответствуют двум наиболее простым изверженным породам — базальту и граниту. Детали такой системы распределения критиковались некоторыми исследователями, в том числе и Аренсом [3], который объясняет ошибки в распределении, касающегося базальтных пород, включением неверного соотношения необычных и редких пород в общую сумму примененных анализов. Очевидно также, что в прежних весовых определениях кремнезема все или почти все анализы включали систематическую ошибку.

В большинстве силикатных пород содержится от 35 до 80% кремнезема, хотя порядок значений, которые может встретить аналитик, расширяется песчаниками

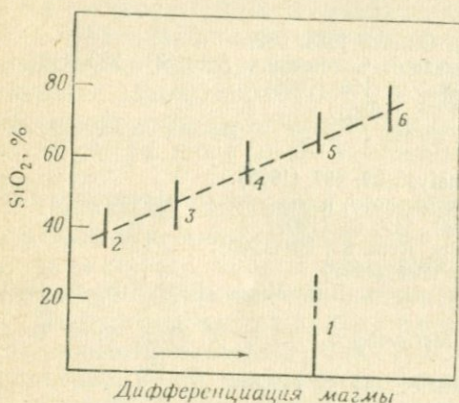


Рис. 83. Содержание кремния в изверженных породах.

1 — карбонатит; 2 — дунит, перидотит; 3 — базальт, габбро; 4 — андезит, диорит, тоналит; 5 — гранодиорит; 6 — гранит.

и кварцитами на одном конце шкалы и кремнистыми и аргиллитовыми карбонатами на другом.

Кварциты и песчаники могут содержать до 99% кремнезема, хотя наиболее часто встречаются породы с содержанием SiO_2 90—95%. В то время как содержание кремнезема в этих породах редко представляет собой интерес для петролога или геохимика, они имеют существенное значение с экономической точки зрения для минералогов, поскольку эти материалы используются в больших количествах в стекольной, химической и строительной промышленности, производстве огнеупоров.

Карбонатные породы представлены большой и разнообразной группой изверженных (карбонатиты), осадочных и метаморфических пород с содержанием кремнезема от <1% (например, в некоторых известняках, как-то: мел или некоторые виды мрамора) до 30% и более в некоторых осадочных породах и карбонатитах.

Кремнезем встречается в нескольких кристаллических формах (кварц, тридимит, кристобалит, цоизит) и в аморфном со-

стоянии (опал, оникс, халцедон)*. Обычно он присутствует в силикатных породах в сочетании с магнием, железом, алюминием, щелочными и щелочноземельными элементами в виде сложных силикатных минералов. Простейшими из них являются породообразующие минералы, а именно минералы оливина, пироксена, амфибола, слюд и полевого шпата. К другим силикатным минералам относят фельдшпатоиды (нефелин, нозеан, лейцит, содалит и т. д.), алюмосиликаты (кианит, каолин, силлиманит) и ряд аксессуарных минералов (циркон, турмалин, сфен).

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В КВАРЦИТАХ И ПЕСЧАНИКАХ

В классическом методе определения кремнезема остаток его, получаемый в процессе химического разложения анализируемого материала, выпаривают со смесью плавиковой и серной кислот и по потере веса, обусловленной летучестью тетрафторида кремния, определяют содержание кремнезема в остатке. Для пород, обогащенных кремнеземом, таких, как кварциты, содержание элементов, в частности натрия в остатке кремнезема, полученного обычными химическими методами, вероятно, выше, чем в самих кварцитах. Кроме того, не весь кремнезем попадает

* Применяемые в настоящее время химические методы определения аморфного кремнезема основываются исключительно на его растворимости в углекислых и едких щелочах. Растворимость тонкодисперсных зерен некоторых полиморфных модификаций кристаллического кремнезема (кристобалит) значительна и, следовательно, возможно завышение аналитических результатов. Методы, основанные на реакционной способности ОН-групп аморфных минералов кремнезема, перспективны, но недостаточно разработаны и не нашли еще широкого практического применения.

Для определения кварца могут быть рекомендованы фосфорноокислый, фторидный и фтороборный методы. Присутствие в анализируемом материале других, химических менее устойчивых полиморфных модификаций кристаллического кремнезема и скрытокристаллических разновидностей кварца ведет к получению заниженных результатов определения содержания свободного кристаллического кремнезема по любому из указанных методов. В этом случае необходимо корректировать данные химического анализа физическими методами исследования — микроскопическим, минералогическим и рентгеноструктурным.

Минералы с большой химической стойкостью концентрируются полностью или частично вместе с кварцем. Присутствие этих минералов может быть установлено минералогическим анализом кварцевого концентрата или химическим анализом нелетучего остатка после обработки плавиковой и серной кислотой.

Критический обзор существующих химических методов фазового анализа минералов кремнезема и обширный перечень литературы по этому вопросу можно найти в книге: М. П. Белополюский, М. П. Филатова, Химические методы фазового (вещественного) анализа минералов кремнезема. Серия «Лабораторные и технологические исследования и методы обогащения минерального сырья», вып. 3, М., 1970. Издание ОНТИ ВИЭМС Министерства геологии СССР. — *Прим. перев.*

в этот остаток. По этим причинам лучше опустить предварительную стадию отделения и по потере веса, обусловленной летучестью кремнезема, определять его непосредственно в измельченном материале.

Этот метод применим только к образцам с высоким содержанием кремнезема, где количество остающихся компонентов не превышает 1—2% от суммарного. Однако этот метод часто применяют к пескам и песчаникам, содержащим гораздо меньше кремнезема, и тогда возможны значительные ошибки. Карбонатные минералы редко присутствуют в этих породах, но железистый карбонатный материал заметно цементирует частицы кремнезема в некоторых песчаниках. Потеря углекислого газа, наблюдаемая в начальной стадии нагревания, не ведет к ошибке в определении кремнезема, однако присутствующее закисное железо будет окисляться до окисного в процессе разложения сульфатов и, как следствие, приводить к отрицательной ошибке. Аналогичная ошибка возможна в тех случаях, когда песчаник содержит частицы магнетита или ильменита, из которых железо(II) переходит в состояние высшей валентности. Другой источник ошибок связан с летучестью щелочных металлов, если, как это часто бывает, песчаник содержит частицы полевого шпата.

Методика

Реагенты. *Плавиковая кислота*, концентрированная.

Серная кислота 20 н.

Ход анализа. Чистый платиновый тигель емкостью около 30 мл прокаливают в пламени горелки Мекера, охлаждают и взвешивают пустым. Помещают в него приблизительно 1 г тонкоизмельченного кварцита и снова взвешивают, чтобы найти вес взятой пробы (примечание 1). Снова прокаливают тигель в пламени горелки, сначала осторожно, а затем в полном пламени в течение 1 ч. Оставляют до охлаждения и снова взвешивают тигель с содержимым. Повторяют прокаливание до тех пор, пока не прекратятся потери веса. Учитывают изменение веса как «потерю при прокаливании». Эта потеря обусловлена окислением закисного железа и органического вещества, а также улетучиванием водяных паров, углекислоты и других газов.

Добавляют к остатку 4 капли 20 н. серной кислоты и затем 20 мл концентрированной плавиковой кислоты. Переносят тигель на горячую плиту или на песчаную баню и удаляют кремнезем и избыток плавиковой кислоты обычной отгонкой. Осторожно нагревают тигель на горячей плите для удаления избытка серной кислоты и прокаливают над полным пламенем горелки Мекера в течение 10 мин. Охлаждают тигель и взвешивают. Прокаливание повторяют до тех пор, пока не прекратятся потери веса.

Проводят холостую пробу аналогичным путем, опуская стадии, связанные с анализируемым материалом. Холостая проба, полученная с плавиковой кислотой марки ч. д. а., будет, видимо, иметь значение 0,3—1,0 мг. Эту величину суммируют с потерей от улетучивания и получают общее содержание кремнезема в пробе.

Иногда какие-то частички силикатных минералов могут остаться неразложившимися. Их обычно разлагают повторным выпариванием с меньшими количествами плавиковой и серной кислот.

ПРИМЕЧАНИЕ

Цубаки [4] предложил усовершенствованный метод, в котором к навеске анализируемого материала, предварительно прокаленного при 1000 °С, 0,5 г добавляют 3 г борной кислоты и затем заканчивают определение, как описано выше.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СИЛИКАТНЫХ И КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ

Классический метод определения кремнезема в силикатных породах уже был детально описан (гл. 4). Он состоит из сплавления пробы со щелочным карбонатом, выщелачивания водой, растворения и дегидратации соляной кислотой и, наконец, определения потери от улетучивания с плавиковой кислотой. Обычно применяют две последовательные стадии дегидратации и двуокись кремния, остающаяся в фильтрате от второй стадии, выделяют из аммиачного осадка.

Этот метод очень продолжителен и сам по себе и вследствие того, что последующие стадии анализа породы этим классическим методом нельзя начать до тех пор, пока не закончено определение кремнезема. На это уходит до 3 дней. Поэтому не случайно, что были приложены значительные усилия, чтобы найти лучший и более быстрый путь выделения кремнезема из раствора плава в соляной кислоте.

Для эффективной дегидратации кремнезема применялись серная и хлорная кислоты. Серная кислота для этой цели более эффективна, чем соляная, и еще более эффективна хлорная, но при работе с последней необходимо применять меры предосторожности во избежание взрывов. Взрывы возможны или вследствие бурного окисления органического вещества, присутствующего в растворе, или, что более вероятно, из-за неполного удаления хлорной кислоты с фильтра, используемого для отделения дегидратированного кремнезема.

Определение в карбонатных породах

Хлорная кислота нашла очень широкое применение при определении основных (5% и выше) количеств кремнезема в карбонатных породах. Ниже приводится этот метод.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 1 г) тонкоизмельченной карбонатной породы в платиновый тигель, неплотно закрывают крышкой и энергично прокаливают в пламени горелки Мекера в течение 30 мин (примечание 1). Оставляют до охлаждения, смачивают массу водой и смывают остаток в платиновую чашку (примечание 2). Добавляют 50 мл воды, 5 мл концентрированной азотной кислоты и 10 мл концентрированной хлорной кислоты. Обмывают тигель и крышку небольшим количеством разбавленной азотной кислоты и соединяют промывной раствор с раствором в платиновой чашке. Ставят чашку на кипящую водяную баню и выпаривают основную часть воды. Переносят чашку на горячую плиту или песчаную баню и продолжают выпаривание до появления паров хлорной кислоты. Оставляют осторожно дымиться на 10 мин, затем охлаждают и добавляют 50 мл воды. Нагревают до тех пор, пока растворимые соли не перейдут в раствор, и отфильтровывают остаток на плотный фильтр. Дважды промывают его 0,1 н. соляной кислотой, а затем несколько раз горячей водой. Из фильтрата второй дегидратацией можно выделить (если необходимо) несколько миллиграммов кремнезема, в противном случае фильтрат и промывные воды объединяют и сохраняют для определения железа, кальция, магния и других компонентов известняка.

Остаток или объединенные остатки, если проводилась вторая дегидратация, переносят во взвешенный платиновый тигель и содержание кремнезема определяют по улетучиванию с плавиковой кислотой, как описано в классическом методе анализа силикатов (гл. 4).

ПРИМЕЧАНИЯ

1. На этой стадии, если необходимо, можно определить «потерю при прокаливании». Очень часто в процессе прокаливания карбонатные минералы переходят в окислы; при этом также кислотонерастворимые силикатные минералы превращаются в кислоторастворимые силикаты кальция.

2. При дегидратации кремнезема хлорной кислотой также применялись кварцевые чашки и стаканы из кварца и боросиликатного стекла.

Весовое определение без дегидратации

При определении кремнезема замена соляной кислоты хлорной сокращает продолжительность анализа лишь незначительно. Гораздо большего сокращения можно достичь, исключив стадию

дегидратации вообще. Для этого добавляют желатину к кислому раствору, полученному после обработки соляной кислотой водного экстракта плава. Желатина выполняет роль коагулянта кремнезема, позволяя собирать и определять ее обычным путем. Этот метод длительное время использовался в промышленности при силикатном анализе шлака, где скорость анализа имеет большее значение, чем его точность. В зависимости от применяемых условий и состава шлака 2—4% кремнезема остается в растворе. Это небольшое количество теряется при исключении стадии дегидратации.

Вместо желатины Беннетт и Рид [5] предложили применять промышленные коагулянты, такие, как полимеры окиси этилена. Были проверены несколько таких полимеров, и все они оказались эффективными коагулянтами для SiO_2 , позволяющими исключить дегидратацию. Преимущества этого метода заключаются в том, что в растворе остается всего около 0,5% кремнезема (эти следы могут быть определены фотометрически). Введенный в раствор полиоксиэтилен не влияет на последующее фотометрическое определение железа, титана или алюминия. Кремнезему сопутствует очень небольшое количество бора даже в том случае, когда на стадии разложения пробы к щелочному карбонату добавлялся борат. Приводимый ниже метод основан на работе Беннетта и Рида [5].

Методика

Реагенты. Смесь для сплавления. Смесь карбонатов калия и натрия в эквимолярных соотношениях.

Борная кислота.

Раствор полиоксиэтилена. Растворяют 0,25 г коагулянта в 100 мл воды.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 1 г) тонкоизмельченной силикатной породы в платиновую чашку, добавляют 3 г смеси для сплавления и 0,4 г борной кислоты (примечание 1). Перемешивают маленьким шпателем и осторожно сплавляют в пламени горелки, пока не закончится бурная стадия разложения, а затем смесь переносят в электрический муфель, нагретый до температуры 1200 °С, на 10 мин. Оставляют до охлаждения, приливают в чашку 10 мл воды и 15 мл концентрированной соляной кислоты. Закрывают и нагревают на кипящей водяной бане до полного разложения плава и прекращения выделения углекислого газа. Снимают крышку и смывают жидкость, оставшуюся на ней, обратно в чашку небольшой порцией воды.

Помещают чашку на кипящую водяную баню и нагревают в течение 30 мин, затем вводят в раствор, содержащий теперь

желатинообразную двуокись кремния, немного бумажной пульпы, 5 мл раствора полиоксиэтилена и 10 мл воды. Оставляют стоять на 5 мин и затем отфильтровывают остаток на плотный фильтр (примечание 2). Трижды промывают остаток 0,5 н. соляной кислотой, а затем водой до отрицательной реакции фильтрата на хлорид-ион. Объединяют фильтрат и промывные воды и сохраняют их для определения следов кремнезема (гл. 4), железа, титана и алюминия. Фильтр с остатком переносят во взвешенный платиновый тигель, сушат, прокаливают и определяют кремнезем выпариванием с плавиковой кислотой обычным путем (гл. 4).

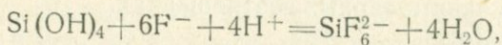
ПРИМЕЧАНИЯ

1. Этот флюс рекомендуется для глин и материалов с высоким содержанием кремнезема, например для силикатных пород. Для огнеупоров и других материалов с высоким содержанием окиси алюминия следует применять 2 г смеси для сплавления и 0,4 г борной кислоты, а также увеличивать период сплавления на последней стадии до 30 мин.

2. При фильтровании могут возникнуть трудности, если раствор полиоксиэтилена добавить до перехода кремнезема в гелеобразное состояние. Для материалов, содержащих менее 30% кремнезема, гелеобразования не наблюдается; чтобы его вызвать, анализируемый раствор выдерживают на кипящей водяной бане, что приводит к полимеризации и позволяет избежать трудностей при фильтровании.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ СИЛИКАТНЫХ ПОРОД

Единственный титриметрический метод, применимый для определения кремнезема, основан на реакции



протекающей в кислом растворе, к которому добавлен избыток фторида щелочного металла. Чтобы применить эту реакцию к силикатным породам, Хализова с сотр. [6] предложили разлагать породу сплавлением с едким кали и перекисью натрия, растворять плав в воде, подкислять соляной кислотой и удалять алюминий, железо, титан, кальций, магний и другие элементы, пропуская раствор через колонку, содержащую катионит. При этом во избежание полимеризации кремнезема раствор следует значительно разбавлять.

Элюат нейтрализуют по метиловому оранжевому и берут известный избыток титрованной соляной кислоты. Затем добавляют фторид калия и хлорид калия, избыток соляной кислоты титруют стандартным раствором едкого натра. Требуется некоторый опыт для того, чтобы точно установить конечную точку титрования, хотя эту операцию можно, по-видимому, усовершенствовать, применяя экранирующий индикатор.

Методика

Оборудование. Ионообменная колонка длиной 20 см, диаметром 1,2—1,3 см, наполненная сильнокислой катионообменной смолой (КУ-2).

Реагенты. *Раствор едкого кали*, приблизительно 2,5 М.

Раствор едкого натра, 0,25 М стандартный раствор.

Соляная кислота, 0,3 М стандартный раствор.

Раствор фторида калия. Растворяют 25 г KF в воде и разбавляют до 100 мл.

Хлорид калия.

Ход анализа. Сплавляют приблизительно 5 г едкого кали в никелевом тигле и оставляют до охлаждения. Берут точную навеску (около 0,5 г) тонкоизмельченной силикатной породы на плав и добавляют приблизительно 0,5 г перекиси натрия. Закрывают тигель никелевой крышкой и смесь сплавляют при температуре 500—600 °С в течение 3 мин. Охлаждают тигель, погружая его наполовину в холодную воду, а затем кладут тигель на бок вместе с крышкой в стакан емкостью 250 мл. Наливают 100 мл горячей воды и нагревают, если необходимо, до полного разложения плава. Промывают и удаляют тигель и крышку. Смесь разбавляют до 150 мл, покрывают часовым стеклом и осторожно приливают 15 мл концентрированной соляной кислоты. На этой стадии раствор может быть мутным, однако при нагревании он становится прозрачным.

Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. Переносят этот раствор небольшими порциями (около 10 мл) на ионообменную колонку и собирают элюат. Первую порцию элюата (50 мл) отбрасывают, а последующие порции (приблизительно по 60 мл) собирают в отдельные стаканы емкостью 100 мл.

Пользуясь пипеткой, переносят 50 мл элюата в стакан из полиэтилена или полипропилена, добавляют 3 капли раствора индикатора метилового оранжевого. Нейтрализуют сначала 2,5 М раствором едкого кали до появления желто-розовой окраски, а затем 0,25 М раствором едкого натра до отчетливо выраженной желтой окраски. Пипеткой добавляют 25 мл 0,3 М раствора соляной кислоты, а затем 5 мл раствора фторида калия и 35 г кристаллического хлорида калия. Перемешивают до растворения, оставляют стоять на ледяной бане или в холодильнике в течение 1 ч и затем титруют избыток соляной кислоты 0,25 М раствором едкого натра. Одновременно титруют холостую пробу.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

Имеется огромное количество работ, описывающих фотометрическое определение кремнезема, однако почти все они не что иное, как варианты двух главных методов, основанных на определении в виде желтого кремнемолибдата и в виде молибденовой сини, до которой этот желтый комплекс может быть восстановлен.

Фосфор, мышьяк и германий образуют аналогичные желтые молибдатные комплексы, которые также способны восстанавливаться до молибденовой сини. Однако ни мышьяк, ни германий не присутствуют в силикатных породах в количествах, способных оказать мешающее влияние, а желтый фосфомолибдат можно разложить винной, лимонной или щавелевой кислотой.

Эта добавка предотвращает также возможные помехи от железа.

К реагентам, предложенным для восстановления желтого кремнемолибдата до молибденовой сини, относятся хлорид олова (II), гидроксилламин, гидрохинон, аскорбиновая кис-

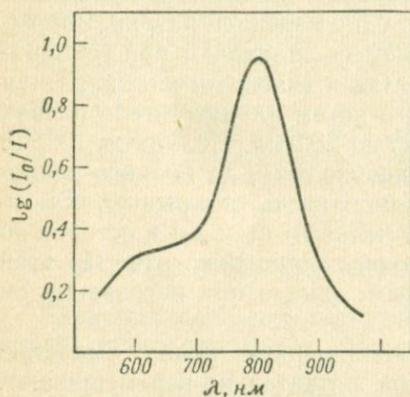


Рис. 84. Спектр поглощения раствора кремнемолибдата после восстановления до молибденовой сини (кюветы 1 см; SiO₂ 125 мкг).

лота, сульфат железа (II) и 1-амино-2-нафтол-5-сульфокислота. Хлорид олова (II) — очень энергичный восстановитель, он имеет преимущество перед другими восстановителями благодаря исключительно быстрому действию. Однако получаемая окраска сини менее устойчива, чем с 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислотой, которая в сочетании со щелочным сульфитом и бисульфитом рекомендована многими авторами.

Растворы желтого кремнемолибдата имеют максимум поглощения примерно при 350 нм; некоторые авторы рекомендовали более высокие значения волн с некоторой потерей чувствительности. При анализе силикатных пород это обстоятельство не имеет значения, поскольку редко можно извлечь какие-либо преимущества из полной чувствительности. Методы, основанные на образовании молибденовой сини, даже более чувствительны, чем основанные на измерении интенсивности окраски желтого комплекса. Растворы, содержащие молибденовую синь, имеют мак-

симум поглощения при 810 нм (рис. 84), однако была рекомендована [7] и несколько меньшая длина волны — 650 нм, при которой получают более воспроизводимые результаты оптической плотности в присутствии железа.

Описываемый ниже метод основан на образовании молибденовой сини по прописи Шапиро и Браннока [8] для определения кремнезема в их объединенной схеме экспресс-анализа силикатных пород.

Методика

Сочетание хорошей чувствительности метода с присутствием кремнезема как основного компонента (во многих породах превышающем сумму остальных окислов) приводит к необходимости брать очень малые аликвотные части для его определения. Тщательность взвешивания таких образцов должна сочетаться с тщательным выполнением анализа на всех последующих стадиях, если необходимо получить точные результаты.

В выборе силикатного материала для стандартов также необходим некоторый опыт. Для этой цели рекомендуется использовать предварительно проанализированные образцы силикатных пород, однако ошибки, допущенные в ранее выполненных анализах, могут быть повторены и в последующих фотометрических определениях. Такие образцы стандартных пород, как гранит G-1, диабаз W-1 или полевой шпат № 99 NBS*, можно считать лучшими стандартами. Хорошими стандартами могут служить и приготовленные соответствующим образом кварцит или кварцевый песок (99% кремнезема) или чистый кристаллический кварц (99,5% и более кремнезема), для которых точные определения кремнезема можно осуществить по методике, включающей выпаривание с плавиковой кислотой, как описано на стр. 370.

Реагенты. *Раствор едкого натра.* Растворяют 30 г таблеток едкого натра в воде и раствор разбавляют до 100 мл. Хранят в полиэтиленовой бутылке.

Раствор молибдата аммония. Растворяют 7,5 г реагента в 80 мл воды и добавляют 20 мл 9 н. серной кислоты. Хранят в полиэтиленовой бутылке.

Раствор винной кислоты. Растворяют 25 г реагента в воде и разбавляют до 250 мл.

Раствор восстановителя. Растворяют 0,7 г сульфита натрия и 0,15 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфо кислоты в 100 мл воды, добавляют 9 г метабисульфита натрия и перемешивают до полного растворения. Хранят на холоду в темноте. Каждые несколько дней готовят свежий раствор.

* NBS — Национальное бюро стандартов США. — Прим. перев.

Ход анализа. Переносят аликвотные части по 5 мл раствора едкого натра в шесть никелевых тиглей, пользуясь или полипропиленовой пипеткой или, проще, прямым взвешиванием на лабораторных технических весах. Ставят все шесть тиглей на горячую плиту и выпаривают растворы досуха. Тщательно следят за тем, чтобы избежать больших потерь реагента, однако небольшими потерями от разбрызгивания можно пренебречь. Оставляют до охлаждения в эксикаторе.

Берут точные навески (около 0,05 г) тонкоизмельченной породы в три из шести тиглей, содержащих едкий натр, в два тигля загружают по 0,05 г тонкоизмельченной пробы стандартного образца силикатной породы и последний тигель оставляют для холостой пробы. Закрывают тигли никелевыми крышками, переносят на горячую плиту, нагретую до температуры плавления едкого натра и оставляют до начала плавления. Затем нагревают до красного каления все тигли по очереди в пламени газовой горелки в течение ~5 мин и тщательно перемешивают плав вращательными движениями (примечание 1). Оставляют до охлаждения.

Каждый тигель (вместе с крышкой) кладут на бок в полипропиленовый стаканчик и наливают 100 мл воды. Стакан закрывают полиэтиленовой или полипропиленовой крышкой и осторожно нагревают на горячей плите до растворения всего растворимого материала. Каждый из растворов обрабатывают следующим образом. Обмывают и удаляют крышку стакана, а затем удаляют тигель с крышкой, тщательно промывая их. Пользуясь палочкой с резиновым наконечником, счищают весь остаток, приставший к тиглю и крышке, и смывают его в стакан тонкой струей воды из промывалки. Убирают тигель с крышкой до следующего определения (примечание 2). Сливают анализируемый раствор, содержащий остаток гидроокисей, в стакан емкостью 600 мл, в котором находится 400 мл воды и 10 мл концентрированной соляной кислоты. Обмывают полипропиленовый стакан и присоединяют промывную жидкость к основной фракции раствора. Если раствор непрозрачный, его осторожно нагревают несколько минут до осветления, затем охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки водой. Тщательно перемешивают. Кислый раствор анализируемой пробы в стеклянной посуде неустойчив, и если развитие окраски происходит с задержкой, то раствор следует хранить в полиэтиленовом сосуде.

Переносят по 10 мл каждого из трех анализируемых растворов, оба раствора стандартных образцов и холостой раствор, в отдельные мерные колбы емкостью 100 мл, разбавляют каждый раствор водой до 60 мл, добавляют пипеткой по 2 мл раствора молибдата аммония, тщательно перемешивают и остав-

ляют на 10 мин. Спустя точно 10 мин добавляют пипеткой в каждую колбу по 4 мл раствора винной кислоты и снова хорошо перемешивают. Затем приливают по 1 мл раствора восстановителя, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Все шесть растворов оставляют не меньше чем на 30 мин, а лучше на 1 час. Измеряют оптическую плотность каждого раствора относительно воды в кюветах l 1 см на спектрофотометре при 650 нм.

Построение калибровочного графика. Поскольку соблюдается закон Ламберта — Бера, среднюю оптическую плотность двух растворов стандартных образцов пород после вычитания значения холостой пробы можно использовать для установления положения калибровочного графика. Возможен и прямой расчет содержания кремнезема в каждой пробе:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{S \times (\log I_0/I_1) \times w_2}{(\log I_0/I_2) \times w_1},$$

где w_1 и w_2 — навески пробы и стандарта, $(\log I_0/I_1)$ и $(\log I_0/I_2)$ соответственно оптические плотности, S — содержание SiO_2 (в %) в стандартном образце. Отсюда рассчитывают среднее содержание кремнезема в пробе.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. При плавлении едкого натра часть вещества некоторых проб может всплывать на поверхности плава и оставаться неразложенной. В этом случае плав осторожно перемешивают вращательными движениями, чтобы смочить частицы, и оставляют плав затвердевать. При дальнейшем плавлении образец разлагается полностью.

2. Перед новым анализом крышку и тигель промывают разбавленной соляной кислотой.

3. Описанный здесь метод определения кремнезема в силикатных породах можно применить непосредственно и для карбонатных пород. В таком случае для анализа берут навеску 0,2 г и ведут определение, как для силикатных пород. В качестве образца сравнения применяют стандартный образец карбонатной породы.

КОМБИНИРОВАННОЕ ВЕСОВОЕ И ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

Точность фотометрического определения кремнезема в значительной степени зависит от существующих ограничений, присущих спектрофотометрии. Такие определения по своей природе не могут быть точны в той же степени, что и полученные весовыми методами, хотя, конечно, возможны систематические ошибки в случае и того и другого методов. Чтобы сочетать преимущества и избежать некоторых недостатков обоих методов, Джеффри и

Вильсон [7] предложили новый метод, основанный на однократной дегидратации с соляной кислотой, позволяющий основную фракцию кремнезема выделить в нерастворимый остаток, а остаточную фракцию в фильтрате определить фотометрически. Поскольку осуществляется только одна дегидратация, анализ происходит быстрее, чем по классическому методу, а так как весь остаток кремнезема, не отделенный на фильтре, определяется фотометрически, анализ можно выполнить и более точно. Более того, поскольку фотометрическое определение является теперь второстепенной операцией (2—8 мг эквивалентно менее чем 1% состава породы), ограничение точности, обусловленное самой природой фотометрических методов, в данном случае не является фактором, лимитирующим точность определения.

Недостаток метода заключается в том, что в фильтрате от основной фракции кремнезема все оставшиеся элементы имеют повышенную концентрацию относительно кремнезема. При этом элементы, которые обычно не присутствуют в количествах, достаточных, чтобы оказать мешающее действие, могут оказаться сконцентрированными как раз до таких количеств. Так было замечено, что титан и фосфор оказывают помехи, хотя содержание в породе TiO_2 до 5% и P_2O_5 до 10% обычно вполне допустимо.

Следы фтора не влияют на определение, однако если он присутствует в больших количествах, то в процессе дегидратации возможна потеря кремнезема вследствие летучести, как в классическом методе определения кремнезема.

Методика

Реагенты. *Раствор молибдата аммония.* Растворяют 10 г молибдата аммония в 1 н. водном аммиаке и разбавляют до 100 мл 1 н. раствором аммиака.

Раствор щавелевой кислоты. Растворяют 10 г в воде и разбавляют до 100 мл.

Раствор восстановителя. Растворяют 0,15 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфо кислоты, 0,7 г безводного сульфита натрия и 9 г метабисульфита натрия в 100 мл воды. Раствор заменяют свежим каждый месяц.

Ход анализа. Детали сплавления силикатной породы, растворения плава, дегидратации кремнезема и определения отгонкой с плавиковой кислотой, описанные на стр. 42, здесь упоминаются очень кратко.

Сплавляют 1 г породы с 5 г безводного карбоната натрия в платиновом тигле и выщелачивают плав водой. Подкисляют концентрированной соляной кислотой, добавляют еще ~10 мл в избыток и смесь выпаривают досуха в большой платиновой

чашке. К совершенно сухому остатку приливают еще 10 мл концентрированной соляной кислоты и такое количество воды, чтобы растворить весь растворимый материал. Фильтруют остаток кремнезема на маленький фильтр, тщательно промывают горячей водой и определяют основную фракцию кремнезема обычным путем. Собирают фильтрат и промывные воды от остатка кремнезема в мерную колбу емкостью 200 мл и разбавляют водой до метки.

Пользуясь пипеткой, переносят 5 мл этого раствора в мерную колбу емкостью 100 мл и приливают 10 мл воды. Затем добавляют 1 мл раствора молибдата аммония и оставляют стоять на 10 мин до полного развития окраски кремнемолибденового комплекса. Спустя точно 10 мин добавляют 5 мл раствора щавелевой кислоты, осторожно перемешивают содержимое колбы и затем приливают 2 мл раствора восстановителя. Добавление раствора восстановителя следует производить без задержки. Разбавляют раствор водой до метки и оставляют стоять не меньше чем на 30 мин, а лучше на 1 час, и затем измеряют оптическую плотность раствора в кюветах l 2 см на спектрофотометре при 650 нм.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части стандартного раствора силиката, содержащие 0—200 мкг кремнезема, в отдельные мерные колбы емкостью по 100 мл, разбавляют до 15 мл водой и добавляют по 1 мл 3 н. соляной кислоты в каждую колбу. Затем приливают по 1 мл раствора молибдата аммония, оставляют стоять на 10 мин и, наконец, восстанавливают кремнемолибдат до молибденовой сини, как описано выше. Каждый раствор разбавляют до метки водой и измеряют оптическую плотность в кюветах l 2 см на спектрофотометре при 650 нм. Строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации кремнезема. Поскольку калибровочный график представляет прямую линию, проходящую через начало координат, для последующей его проверки пригоден метод одной точки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goldschmidt V. M.*, *Geochemistry*, Oxford, 1954.
2. *Richardson W. A., Sneesby G.*, *Min. Mag.*, **19**, 303 (1922).
3. *Ahrens L. H.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 271 (1964).
4. *Tsubaki I.*, *Bunseki Kagaku*, **16**, 610 (1967).
5. *Bennett H., Reed R. A.*, *Analyst*, **92**, 466 (1967).
6. *Хализова В. А., Алексеева А. Я., Смирнова Е. П.*, *Зав. лаб.*, **30**, 530 (1964).
7. *Jeffery P. G., Wilson A. D.*, *Analyst*, **85**, 478 (1960).
8. *Shapiro L., Brannock W. M.*, *U. S. Geol. Surv. Circ.*, **165**, 1952, *Bull.* 1036-C, 1956 and *Bull.* 1144-A, 1962.

40 ГЛАВА

СЕРЕБРО, ЗОЛОТО И ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

По данным Хамагучи и Курода [1], основные породы содержат несколько больше серебра, чем кислые, как это видно из табл. 34. Такое поведение серебра находится в противоречии с соображениями, связанными с электроотрицательностью и величиной потенциала ионизации, согласно которым серебро должно накапливаться в остаточных расплавах [2]. Это аномальное явление обусловлено легкостью, с которой серебро удаляется из силикатных расплавов, накапливаясь в сульфидной фазе. В частности, галенит и халькопирит указываются как носители серебра. Эти сульфиды являются основными промышленными источниками серебра; они предпочтительнее минералов серебра, поскольку последние доступны лишь в малых количествах. К та-

Таблица 34

Среднее содержание серебра
в силикатных породах [1]^a

Тип породы	Ag, $n \cdot 10^{-7}$ %
Ультраосновные	60
Основные	110
Промежуточного состава	73
Кислые	46

^a Среднее содержание в земной коре $\cdot 10^{-6}$ %.

ким минералам относят самородное серебро, которое обычно содержит незначительные примеси других элементов, главным образом золота и меди, галогениды [кераргирит AgCl , бромирит AgBr , иодирит AgI и эмболит $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$], сульфиды (аргентит Ag_2S , стефанит Ag_5SbS_4 , прустит Ag_3AsS_3) и даже редкие теллуриды (гессит Ag_2Te).

Исследования Винсента и Крокета [3], проведенные на интрузивных породах Скергарда, показали, что содержание золота в силикатных породах составляет, по-видимому, $(1-10) \cdot 10^{-7}$ %. Аналогичный порядок величин для многих силикатов и некоторых других типов пород дают Де Гразиа и Хаскин [4] (табл. 35).

Учитывая неоднородность распределения золота в силикатных породах, Де Гразиа и Хаскин [4] предполагают, что золото встречается в виде тонкодисперсных частиц, возможно коллоидных размеров, которые остаются химически инертными в большинстве геохимических процессов и, очевидно, находятся во взве-

Таблица 35

Среднее содержание золота в некоторых породах [4] ^а

Тип породы	Au, $\mu \cdot 10^{-7}$ %
Кислые изверженные и метаморфические	2,4
Основные изверженные и метаморфические	2,6
Базальты Срединно-Атлантического хребта	10
Карбонаты	2,5
Сланцы	4,7
Песчаники	6,0
Морские глины	12

^а Среднее содержание в земной коре $2,5 \cdot 10^{-7}$ %.

шенном состоянии в сплавах и растворах. Довольно высокие значения содержания золота в некоторых силикатных породах приведены Щербаковым и Пережоговым [5] (табл. 36). Хотя это может свидетельствовать о региональных различиях в распределении золота, необходимы дальнейшие исследования по установлению действительного распределения золота.

Таблица 36

Среднее содержание золота в некоторых породах и минералах [5]

Породы и минералы	Au, $\mu \cdot 10^{-7}$ %	Породы и минералы	Au, $\mu \cdot 10^{-7}$ %
Гранит	3,2	Известняки и мрамор	3,2
Гранодиорит	4,0	Мусковит	3,8
Кварц порфировый	5,4	Сфен	3,9
Сиениты	4,4	Биотит	4,0
Диориты	3,5	Полевой шпат	4,0
Габбро (Алтай—Саяны)	6,4	Амфиболы	5,9
Габбро траппов	10,0	Кварц	11
Нейтральное габбро	8,7	Турмалин	12
Диабазы и порфириты	6,5	Оливин	14
Ультраосновные	9,4	Пироксены	16
Сланцы и песчаники	3,6	Магнетит	48

В противоположность серебру основным источником золота являются месторождения самородного металла. При благоприятных условиях разработка золотоносных пород с содержанием золота $3-4 \cdot 10^{-4}\%$ может быть рентабельной. К минералам золота, встречающимся в основном как случайные, следует отнести калаверит AuTe_2 , петцит $(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{Te}$ и сильванит AuAgTe_4 . Некоторые сульфидные и мышьяковые минералы также содержат заметные количества золота.

Платиновые металлы по распространению напоминают золото и встречаются главным образом в металлическом состоянии; они почти всегда ассоциируются друг с другом, а часто с золотом, медью и другими металлами. Известно и несколько минералов, главным образом сульфидов и теллуридов.

Платиновые металлы не замещают других металлов в решетках порообразующих силикатов, однако имеют тенденцию кристаллизоваться в металлической форме. Это повышает неоднородность распределения [6] и приводит к трудностям в получении представительных проб для анализа. Это проявляется в работе аналитиков, которые пытаются оценить содержание металлической платины, подвергая анализу единственную породу и отмечая при этом широкий разброс значений, отличающихся на порядок при параллельных определениях. Определение металлов этой группы сопряжено с трудностями, и аналитические ошибки могут обуславливать значительный разброс значений.

О распространенности шести металлов платиновой группы в силикатных породах известно очень мало вследствие указанных выше причин, многие из полученных результатов явно ошибочны или не типичны. Крокет и Скиппен [7] обнаружили $(1,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-7}\%$ палладия в недислоцированных океанических базальтах и $8,2 \cdot 10^{-7}\%$ в дислоцированных континентальных базальтах. Для стандартного образца W-1 получено значение $16 \cdot 10^{-7}\%$, а для стандартного образца G-1 — $1,6 \cdot 10^{-7}\%$. Аналогичные значения для палладия опубликованы Райтом и Флейшером [6]. Виноградов [8] сообщает о нескольких определениях иридия, выполненных ранее, в том числе приводится значение $40 \cdot 10^{-7}\%$ для основных пород. Для платины приводятся самостоятельные значения $(0,5-0,3) \cdot 10^{-4}\%$ в ультраосновных породах, $(0,2-0,1) \cdot 10^{-4}\%$ в основных и $0,02 \cdot 10^{-4}\%$ в кислых. Эти данные, по видимому, завышены и могут потребовать существенного пересмотра с помощью более чувствительных методов, поскольку последние стали доступными. Так, Бейдекер и Эманн [9] приводят значения для иридия в стандартных образцах G-1 и W-1 $0,07 \cdot 10^{-7}\%$ и $0,05 \cdot 10^{-7}\%$ соответственно, в то время как Сарма, Сен и Чаудхури [10] нашли в этих двух породах $8,2 \cdot 10^{-7}$ и $9,2 \cdot 10^{-7}\%$ платины. Морган [11] для осмия в стандартных образцах G-1 и W-1 приводит значения $0,05 \cdot 10^{-7}$ и $0,026 \cdot 10^{-7}\%$ соответственно.

Несколько более высокие значения приводят Бейт и Хёйзенга [12]: $0,2 \cdot 10^{-7}$ и $0,46 \cdot 10^{-7}\%$. Надежных данных по содержанию родия или рутения в силикатных и других породах, по-видимому, нет.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА, ЗОЛОТА И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Уровень концентраций этой группы металлов в силикатных породах не позволяет проводить определения спектрофотометрическими и спектрохимическими методами, поэтому необходимо применять более чувствительные методы, такие, как нейтронно-активационный анализ [13, 14]. Для определения родия и рутения в обычных силикатных породах недостаточна даже чувствительность нейтронно-активационного анализа, к остальным металлам он применим, хотя и с определенными ограничениями. Для анализа руд, содержащих серебро, золото и платиновые металлы, обычно применяют методы пробирного анализа [15]*. Пользуясь методами пробирного анализа для выделения благородных металлов из породообразующих минералов, можно несколько повысить чувствительность путем сочетания определений со спектрохимическими или спектрофотометрическими методами. Такая техника описана Шоу с сотр. [16]. Кислоторастворимый палладий в концентрациях порядка $n \cdot 10^{-7}\%$ определяли Гримальди и Шнепфе [17], используя навеску 10 г, экстракцию царской водкой, соосаждение с добавками платины и теллура и,

* Кроме пробирного метода в последние годы разработаны эффективные методы концентрирования, выделения и определения благородных металлов, нашедшие широкое применение в аналитической практике. Эти методы отражены в следующих монографиях и руководствах по аналитической химии:

1. Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А. и др., Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота, изд-во «Наука», М., 1965.

2. Бимшиш Ф., Аналитическая химия благородных металлов, части 1, 2, изд-во «Мир», М., 1969.

3. Сборник «Анализ и технология благородных металлов», Труды 8-го совещания по химическому анализу и технологии благородных металлов, изд-во «Металлургия», М., 1971.

4. Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Шленская В. И., Беленький Н. К., Аналитическая химия платиновых металлов, изд-во «Наука», М., 1972.

Из методов концентрирования платиновых и других металлов привлекают своей простотой и эффективностью методы соосаждения с органическими соосадителями [Кузнецов В. И., Магурия В. А., Зав. лаб., 36, 1318, 1320 (1970); сб. «Анализ и технология благородных металлов», изд-во «Металлургия», М., 1971, стр. 47—52]. См. также монографию: Кузнецов В. И., Акимова Т. Г., Концентрирование актинидов с органическими соосадителями, Атомиздат, М., 1968.—Прим. ред.

наконец, спектрофотометрирование с *n*-нитрозодиметиланилином*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamaguchi H., Kuroda R., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **17**, 44 (1959).
2. Taylor S. R., *Phys. Chem. Earth*, **6**, 177 (1965).
3. Vincent E. A., Crockett J. H., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **18**, 130 (1960).
4. DeGrazia A. R., Haskin L., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 559 (1964).
5. Щербakov Ю. Г., Пережогин Г. А., *Геохимия*, **1964**, 518.
6. Wright T. L., Fleischer M., *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1214-A, 1965.
7. Crockett J. H., Skippen G. B., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**, 129 (1966).
8. Виноградов А. П., *Геохимия* (англ. перев.), **1**, 1 (1956).
9. Baedecker P. A., Ehmann W. D., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 329 (1965).
10. Sarma B. D., Sen B. N., Chowdhury A. N., *Econ. Geol.*, **60**, 373 (1965).
11. Morgan J. W., *Anal. Chim. Acta*, **32**, 8 (1965).
12. Bate G. L., Huiszenga J. R., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 345 (1963).
13. Beamish F. E., Chung K. S., Chow A., *Talanta*, **14**, 1 (1967).
14. Maleszewska H., *Chem. Anal., Warsaw*, **12**, 281 (1967).
15. Smith E. A., *The Sampling and Assay of the Precious Metals*, Griffin, London, 2nd ed., 1947.
16. Chow A., Lewis C. L., Moddle D. A., Beamish F. F., *Talanta*, **12**, 277 (1965).
17. Grimaldi F. S., Schnepfe M. M., *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper.*, 575-C, C141, 1967.

41 ГЛАВА

СТРОНЦИЙ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Все силикатные породы, за исключением, возможно, ультраосновных, содержащие стронция в которых не превышает $n \cdot 10^{-4}\%$, содержат значительные количества элемента — до сотых долей процента. С этой точки зрения и с учетом легкости, с которой стронций может быть определен эмиссионной спектрографией, неудивительно пристальное внимание, уделяемое геохимии этого элемента. Данные по распространенности элемента в силикатных и других породах опубликованы несколькими исследователями [1—4], а типичные значения из этих работ и других источников

* Недавно Ю. Г. Розовским предложен чувствительный и относительно избирательный реагент для фотометрического определения платины и палладия — родазол-ХС [роданин-(5-азо-2)-1-окси-4-хлорбензол-6-сульфокислота]: $\epsilon_{\text{Pd}} = 120\,000$, $\epsilon_{\text{Pt}} = 100\,000$ [Изв. АН СССР, Сер. Хим., 2360 (1971); — Зав. лаб., **38**, 260 (1972)]. — *Прим. ред.*

приведены в табл. 37. Многие аналитики указывают на значительные отклонения отдельных значений от среднего для каждой отдельной группы пород.

Таблица 37

Типичные данные по содержанию стронция в породах

Тип породы	Sr, $n \cdot 10^{-4}$ %	Тип породы	Sr, $n \cdot 10^{-4}$ %
Гранит	100	Ультраосновные	25
Гранодиорит	400	Известняки	600
Риолит	200	Сланцы	300
Диорит	300	Известковые морские глубоководные осадки	2000
Базальтовые	450		

Соотношение стронция и кальция в силикатных породах сложно [4]. В некоторых породах, например в гранитах и гранодиоритах, содержание стронция в отдельных образцах, взятых из одного и того же магматического тела, увеличивается пропорционально содержанию кальция, в то время как для пород, принадлежащих к простому базальтовому магматическому телу, наблюдалась обратная зависимость.

Хотя в некоторых силикатных породах стронций и присутствует в количествах $n \cdot 10^{-1}$ %, он редко встречается в виде определенных стронциевых минералов. Стронций обладает свойством внедряться в решетку силикатных минералов, особенно полевых шпатов и фельдшпатоидов, таких, как ортоклаз, микроклин, лейцит и нефелин.

Основная руда стронция — целестин SrSO_4 . Как минерал, образующийся при испарении растворов, он часто ассоциирует с гипсоносными породами, известняками и доломитами. Стронционит SrCO_3 , который также встречается в некоторых месторождениях, образовавшихся в результате испарения, известен и как основной компонент некоторых карбонатитов и был отмечен в отдельных гранитных пегматитах поздней стадии кристаллизации.

Для установления абсолютного возраста рубидий-стронциевым методом необходимы точные данные о концентрации стронция в некоторых силикатных минералах. Рубидий-стронциевый метод основан на накоплении ^{87}Sr в течение геологической эпохи за счет распада радиоактивного ^{87}Rb и требует точного знания не только общего содержания стронция, но также и общего содержания рубидия и изотопного состава стронция.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ

Многие из опубликованных значений для стронция были получены методами эмиссионной спектрографии; они, по-видимому, значительно точнее данных, полученных ранее с помощью весовых методов. Общеизвестный химический метод основан на осаждении с кальцием в виде оксалата в фильтрате после удаления железа, алюминия, титана и других элементов осаждением аммиаком. Смесь оксалатов переводят в безводные нитраты и нитрат стронция отделяют от нитрата кальция, растворяя последний в концентрированной азотной кислоте. Гровс [5] полагает, что ошибка, допускаемая при таком разделении, не превышает присутствующей выделению стронция из пород оксалатным осаждением.

Другой весовой метод основан на совместном осаждении бария и стронция с кальцием в виде их сульфатов из анализируемого раствора, к которому добавляют разбавленную серную кислоту и спирт. Сульфаты переводят в карбонаты сплавлением с карбонатами щелочных металлов и удаляют кальций растворением нитрата в концентрированной азотной кислоте, как описано выше. Затем барий осаждают в виде хромата, а стронций определяют в фильтрате осаждением в виде сульфата. Этот метод продолжителен и трудоемок. Он был приведен Гровсом в его книге «Анализ силикатов» [5], но, по-видимому, применяется редко.

Спектрофотометрические методы не нашли широкого применения при определении стронция, возможно, из-за помех от других щелочноземельных элементов. Среди использовавшихся реагентов следует отметить комплексон *o*-крезолфталеин [6], мурексид [7] и хлорфосфозадо III [8]*. В настоящее время для определения стронция в силикатных и других породах вместо весовых методов применяются фотометрия пламени и атомно-абсорбционная спектрофотометрия. Поскольку оба метода могут быть использованы для определения многих элементов в силикатных породах, их применяют теперь в тех случаях, в каких ранее использовалась эмиссионная спектрография.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИИ ПЛАМЕНИ

Наряду с кальцием и барием стронций имеет очень характерное излучение в пламени. Наиболее сильное излучение стронция наблюдается при резонансной линии 460,7 нм. Другие линии стронция 407,8 и 421,6 нм и полосы находятся в оранжевой и

* Чувствительные титриметрический и фотометрический методы определения стронция в присутствии бария разработаны А. П. Крешковым и В. В. Кузнецовым с применением реагента нитрохромазо [ЖАХ, 25, 49 (1970); Зав. лаб., 34, 134 (1968)].— *Прим. ред.*

красной частях спектра. Как и у других щелочноземельных элементов, пламенная эмиссия зависит не только от условий пламени, но и от природы распыляемого раствора и концентрации в нем других элементов. Калибровочный график для стронция, построенный по резонансной линии, приближается к прямой. При необходимости получения точных результатов рекомендуется работать «методом добавок».

Натрий и калий, подобно кальцию, при высоких концентрациях имеют тенденцию усиливать излучение стронция при 460,7 нм. Магний, железо, кремнезем, фосфаты, сульфаты и особенно алюминий подавляют излучение стронция.

Для устранения большинства этих помех Фабрикова и Исаева [9] предложили предварительно отделять кальций, стронций и магний от железа, алюминия и фосфора двукратным осаждением последних водным раствором аммиака. Объединенные фильтраты от двух осадков выпаривают до небольшого объема и измеряют излучение при 460,7 нм. Описанный метод дает только приблизительные результаты с отклонением от среднего значения при параллельных определениях до 28,5%.

В приведенном ниже методе избегают всех отделений, за исключением отделения кремнезема, и определение проводят, добавляя стандартный раствор стронция к отдельным аликвотным частям анализируемого раствора. Эффект подавления излучения алюминием и другими элементами устраняют добавлением значительного избытка кальция к анализируемому раствору, как описано Форнасери и Гранди [10] и позже Кирилловым и Алхименковой [11]. Кремнезем удаляют выпариванием с плавиковой и хлорной кислотами.

Методика

Реагенты. *Раствор перхлората кальция.* Растворяют 25 г чистого карбоната кальция в разбавленной хлорной кислоте, избегая избытка, и разбавляют до 500 мл водой. Этот раствор содержит 20 мг/мл Са.

Стандартный запасной раствор стронция. Растворяют 0,1685 г чистого карбоната стронция в разбавленной хлорной кислоте, также избегая избытка кислоты, и разбавляют до 500 мл водой. Этот раствор содержит 200 мкг/мл Sr.

Стандартный рабочий раствор стронция. Готовят разбавлением водой запасного раствора (по мере надобности).

Ход анализа. Берут точную навеску (приблизительно 2 г) тонкоизмельченной силикатной породы в маленькую платиновую чашку, смачивают водой, добавляют 20 мл концентрированной хлорной кислоты, плавиковую кислоту и выпаривают досуха обычным путем. Охлаждают, приливают 3 мл хлорной кислоты,

плавиковую кислоту и снова выпаривают досуха. Охлаждают, добавляют 1 мл хлорной кислоты и снова выпаривают, на этот раз до образования влажных перхлоратов. Оставляют до охлаждения, растворяют остаток в ~ 10 мл воды, приливают 10 мл раствора перхлората кальция и разбавляют до метки в мерной колбе емкостью 100 мл (примечание 1). Отбирают пипеткой 25 мл этого раствора в чистую мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки водой. Измеряют эмиссию пламени этого раствора при 460,7 нм на пламенном фотометре. Если имеется записывающее устройство, регистрируют эмиссию в интервале от 480 до 450 нм. Пользуясь полученными данными по эмиссии и калибровочным графиком на стронций, рассчитывают приблизительное содержание элемента в разбавленном растворе.

Готовят два новых раствора пробы, отбирая две аликвотные части анализируемого раствора по 25 мл в отдельные мерные колбы емкостью 50 мл, добавляя аликвотные части стандартного раствора стронция и разбавляя до метки водой. Добавки стронция выбирают с таким расчетом, чтобы получить новые концентрации, приблизительно в 2—3 раза большие по сравнению с концентрацией первоначального разведения анализируемого раствора.

Измеряют эмиссию в пламени всех трех разбавленных растворов породы вместе с холостым раствором (примечание 2) и определяют содержание стронция в пробе.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Для обычных силикатных пород и минералов осаждение перхлората калия при таком разбавлении не имеет места. Для пород и минералов, обогащенных калием, где это осаждение происходит, перед отбором аликвотных частей по 25 мл кристаллическому осадку дают осесть.

2. Даже х. ч. карбонат калия может содержать небольшие количества стронция, поэтому необходима холостая проба.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Резонансную линию 460,7 нм можно также использовать для определения стронция атомно-абсорбционной спектроскопией. К элементам, оказывающим мешающее действие, относятся фосфор в виде фосфатов [12] и алюминий [13]. Однако было показано [14], что влияние обоих элементов подавляется добавкой лантана к раствору. Метод добавок, упомянутый в предыдущем разделе, может быть использован и для этого определения, хотя, вероятно, менее эффективно, поскольку атомно-абсорбционный метод не так чувствителен к помехам от присутствия других элементов.

Методика

Реагенты. Раствор лантана. Растворяют 23,4 г окиси лантана нагреванием с 100 мл 9 М соляной кислоты. Добавляют хлорную кислоту и выпаривают сначала до появления паров, а затем до образования влажного остатка перхлората. Растворяют в воде и разбавляют до 500 мл водой. Этот раствор содержит 40 мг/мл La.

Ход анализа. Приготавливают перхлоратный раствор анализируемого материала, как описано выше, но с добавкой к пробе вместо кальция 10 мл раствора лантана перед разбавлением водных перхлоратов до 100 мл. Разбавляют 25 мл этого раствора до 50 мл в мерной колбе и, используя обогащенное воздушно-ацетиленовое пламя, определяют поглощение при 460,7 нм обычным путем. Приготавливают новые разбавленные пробы анализируемого раствора с добавками стронция, как описано в предыдущем разделе, измеряют поглощение пламени для каждого раствора и рассчитывают содержание стронция в породе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Noll W., *Chemie der Erde*, 8, 507 (1934).
2. Ahrens L. H., *Min. Mag.*, 28, 277 (1948).
3. Wager L. R., Mitchell R. L., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1, 131 (1951).
4. Turekian K. K., Kulp J. L., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 10, 245 (1956).
5. Groves A. W., *Silicate Analysis*, Allen & Unwin, London, 2nd ed. 1951.
6. Pollard F. H., Martin J. V., *Analyst*, 81, 348 (1956).
7. Russell D. S., Campbell J. B., Berman S. S., *Anal. Chim. Acta*, 25, 81 (1961).
8. Лукин А. М., Зеличенко С. Л., Чернышова Т. В., *ЖАХ*, 19, 1513 (1964).
9. Фабрикова Е. А., Исаева А. Г., Труды Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, АН СССР, 18, 175 (1963).
10. Fornaseri M., Grandi L., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 19, 218 (1960).
11. Кириллов А. И., Алхименкова Г. И., *Зав. лаб.*, 31, 57 (1965).
12. David D. J., *Analyst*, 87, 585 (1962).
13. Belcher C. B., Brooks K. A., *Anal. Chim. Acta*, 29, 202 (1963).
14. Dinnin J. I., *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 424-D, 1961.

42 ГЛАВА

СЕРА

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

В подавляющем большинстве силикатных пород содержание серы очень незначительно, оно не превышает нескольких сотых долей процента. В метеоритах, наоборот, сера по распространен-

ности занимает пятое место, встречаясь чаще, чем алюминий [1]. Причины такого различия заключаются в легкости, с которой сульфиды железа, никеля и кобальта выкристаллизовываются из первичной магмы и выделяются из нее, погружаясь под жидкий силикатный расплав меньшего удельного веса. Дифференциацию сульфидов часто связывают с интрузией габбро и других основных пород, иногда в виде гидротермальных жил, образующих значительные сульфидные рудные тела. Породы с большим количеством интрузий и более кислые породы, появившиеся в поздней стадии кристаллизации магмы, содержат очень мало серы. Осадочные породы, особенно морские илы и сланцы, могут содержать значительные количества серы, которая может накапливаться в природном газе и нефти. Описан ряд сульфидных (и некоторых сульфатных) минералов из карбонатитных пород, хотя, с другой стороны, карбонатные породы и песчаники содержат очень мало серы.

К минералам серы, обнаруженным в силикатных породах, относятся сульфиды — пирит, марказит, пирротин, петландит, сфалерит, халькопирит, молибденит и многие другие в меньших количествах. Сульфаты включают барит, гипс, целестин, каинит, полигалит и несколько силикатных минералов, таких, как лазурит, гаюин и нозеан. Иногда сера встречается и в свободном состоянии.

СВОБОДНАЯ СЕРА

Методы определения элементной серы основаны на экстракции ее из измельченной породы органическим растворителем. В методе, описанном Волковым [2], применялся экстрактор типа аппарата Соклета и проба экстрагировалась ацетоном в течение 16 ч. Элементную серу вместе с растворимыми серосодержащими органическими соединениями выделяют выпариванием ацетона и окислением до серной кислоты раствором брома в четыреххлоридной кислоте. Затем сульфаты восстанавливают иодистоводородной кислотой до сероводорода, который отгоняют из раствора и поглощают раствором ацетата кадмия. Добавляют избыток иода и избыточное количество иода оттитровывают стандартным раствором тиосульфата.

Озава [3], пользуясь для экстракции сероуглеродом или бензолом, сократил время, необходимое для этой операции, до 10 мин. Органические растворы серы подчиняются закону Ламберта—Бера, и оптические плотности можно измерять непосредственно при 390 или 395 нм (раствор в сероуглероде) и при 330 или 360 нм (раствор в бензоле).

СУЛЬФИДНАЯ СЕРА

Для большинства целей определение серы, растворимой в азотной кислоте, можно рассматривать как определение содержания сульфидов силикатных пород. Однако в результате этого определения входит и сера из сульфатных минералов, растворимых в азотной кислоте, и следы серы из нерастворимых, например барита. Другим способом определения сульфидной серы, которая не содержала бы сульфатной серы, является восстановление сульфидов до сероводорода иодистоводородной кислотой [4]. Выделяющиеся газы пропускают через суспензию гидроокиси кадмия и сульфид кадмия определяют при помощи иода обычным путем. Большинство сульфидов разлагается, но чтобы полностью разложить пирит и халькопирит, необходимо присутствие ртути [5].

Методика

Реагенты. *Иодистоводородная кислота.* Смешивают равные объемы концентрированной соляной кислоты и водного раствора, содержащего 50 г иодида калия в 100 мл. Добавляют несколько кристалликов гипофосфита натрия для восстановления выделившегося иода (но избегая избытка) и декантируют жидкость над осажденным хлоридом калия.

Раствор ацетата кадмия. Растворяют 2 г ацетата кадмия в воде и разбавляют до 100 мл.

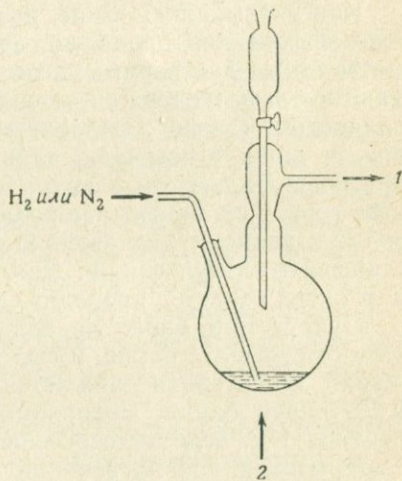


Рис. 85. Прибор для восстановления, отгонки и сбора серы при анализе сульфидных минералов.

1 — к сосуду для промывания газа; 2 — нагрев.

Иод. Стандартный 0,1 н. раствор.

Уксусная кислота 1 н.

Стандартный раствор тиосульфата натрия, 0,1 н.

Ход анализа. Берут точную навеску (2г или более) тонкоизмельченной породы в реакционную колбу и добавляют несколько миллиграммов ртути. Наливают 25 мл раствора ацетата кадмия в две поглотительные склянки и добавляют по 5 мл 1 н. раствора едкого натра в каждую. Собирают прибор, как показано

на рис. 85, и вытесняют воздух из колбы азотом или водородом. Наливают в колбу 10 мл иодистоводородной кислоты и осторожно нагревают для разложения сульфидных минералов. Продолжают пропускать газ через прибор в течение 1 ч. Оставляют до охлаждения, отсоединяют обе склянки и объединяют их содержимое. Добавляют избыток стандартного раствора иода и уксусную кислоту в количестве, достаточном для получения конечной концентрации $\sim 0,5$ н., и титруют избыток иода стандартным раствором тиосульфата.

ВОДОРАСТВОРИМАЯ СЕРА

Извлечение из силикатных пород в водный раствор количеств сульфат-ионов больших, чем следовые, указывает на присутствие в них образовавшихся в процессе выпаривания минералов, таких, как кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$, каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ и т. д. Сульфат-ион легко определяют весовым методом, осаждая хлоридом бария, как описано ниже.

КИСЛОТОРАСТВОРИМАЯ СЕРА

Как указывалось выше, разложение сульфидов металлов можно эффективно проводить азотной кислотой. Некоторые сульфаты также растворимы, хотя барит в основном не разлагается. Такие сульфатсодержащие силикаты, как лазурит, разлагаются полностью. Полного разложения силикатов можно обычно добиться лишь с помощью плавиковой кислоты. Этот метод был применен Вильсоном с сотр. [6] для определения общего количества серы в силикатных породах. Введение хлорной кислоты приводит к полному разложению органического вещества и трудно-вскрываемых сульфидов. Для ускорения окисления добавляют пятиокись ванадия, проводят его в тefлоновой чашке.

Присутствие бария приводит к увеличению осадка нерастворимого сульфата бария, и выделение серы при высоком ее содержании значительно снижается в случае присутствия в образце 0,2% окиси бария. Содержание окиси бария в пробе, эквивалентное 1%, ведет к серьезным потерям серы. Потери серы от выпаривания при нагревании с хлорной кислотой в посуде из тefлона, особенно в присутствии избытка солей кальция, практически исключены.

Методика

Реагенты. *Пятиокись ванадия.*

Хлорид кальция.

Раствор купферона. Растворяют 0,5 г реагента в 50 мл хлороформа. Готовят по мере надобности.

Раствор хлорида бария. Растворяют 3 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды.

Ход анализа. Берут точную навеску (1 г) тонкоизмельченной породы в чашку из тефлона, смачивают водой и добавляют последовательно 15 мл концентрированной азотной кислоты, 2 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл концентрированной плавиковой кислоты. Накрывают чашку и оставляют на ночь. На другой день снимают крышку и смесь выпаривают досуха на воздушной бане. Если порода разложилась полностью, добавляют несколько миллилитров воды, 10 мл концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают досуха. Повторяют эту операцию еще раз. Если разложение после первого выпаривания неполное, приливают 5 мл концентрированной хлорной кислоты (60% по весу) и, в случае присутствия органического вещества, 100 мг пятиоксида ванадия. Кроме того, если анализируемый материал содержит мало кальция, добавляют не менее 100 мг хлорида кальция (на каждый эквивалент серы должно приходиться не менее двух эквивалентов кальция). Выпаривают досуха и, если остался органический материал или темные частички минералов, выпаривают с новой порцией хлорной кислоты до полного разложения.

После окончания выпаривания добавляют 3 мл концентрированной плавиковой кислоты и около 20 мл воды. Выдерживают на воздушной бане 15 мин, периодически помешивая, затем охлаждают и переносят раствор в делительную воронку емкостью 250 мл. Разбавляют до объема ~ 100 мл и экстрагируют железо и титан несколькими порциями по 50 мл раствора купферона до тех пор, пока в экстракте не исчезнет коричневая окраска. Промывают раствор хлороформом, двумя порциями по 50 мл, и в заключение 50 мл легкого бензина. Сливают водный слой в стакан емкостью 400 мл и промывают легкий бензин водой, двумя порциями по 10 мл. Разбавляют объединенные водный слой и промывные воды приблизительно до 200 мл и при необходимости фильтруют.

Нагревают раствор до кипения и добавляют небольшой избыток горячего раствора хлорида бария. Оставляют раствор на 1 ч на кипящей водяной бане, затем снимают и оставляют на ночь. Отфильтровывают осадок сульфата бария на маленький плотный фильтр и промывают несколькими небольшими порциями холодной воды. Переносят фильтр во взвешенный платиновый тигель, сушат, прокалывают и взвешивают в виде BaSO_4 .

После прокалывания остаток сульфата бария должен быть совершенно белым. Холостая проба обычно дает незначительные величины.

ОБЩАЯ СЕРА

Всю серу в анализируемом материале, присутствующую в виде элементарной, органической, сульфидной или сульфатной, переводят в щелочной сульфат сплавлением с карбонатом натрия и небольшим количеством нитрата калия. Плав выщелачивают водой и сульфат в водном растворе выделяют добавлением кислоты и осаждением хлоридом бария. Иногда получаются завышенные результаты и разброс в значениях холостых проб; особенно если сплавление проводят на газовых горелках, вследствие чего рекомендуется пользоваться муфелем. Барий мешающего действия не оказывает.

Описан также метод сжигания, в котором пробу нагревают с пятиокисью ванадия при температуре 900—950 °С в токе чистого азота [7]. Образующийся SO_3 восстанавливают до SO_2 медной стружкой и определяют SO_2 объемным или спектрофотометрическим методом*.

Приводимый ниже метод основан на сплавлении с содой.

Методика

Ход анализа. Берут точную навеску (около 2 г) тонкоизмельченной породы в большой платиновый тигель и смешивают с 10 г безводного карбоната натрия и 0,25 г нитрата калия (примечание 1). Ставят тигель в небольшой муфель, закрывают платиновой крышкой и медленно поднимают температуру приблизительно до 1000 °С. Поддерживают эту температуру в течение ~30 мин и затем смеси дают охладиться. Выщелачивают плав горячей водой и выливают раствор с остатком в стакан емкостью 250 мл, добавляют несколько капель спирта для восстановления манганата, образовавшегося в процессе спекания, и разбавляют водой приблизительно до 150 мл. Накрывают стакан и нагревают на кипящей водяной бане, пользуясь стеклянной палочкой для измельчения нерастворившегося материала.

Фильтруют раствор через неплотный фильтр и остаток промывают горячим раствором соды. Остаток отбрасывают (примечание 2). Фильтрат и промывные воды собирают в стакан емкостью 800 мл и разбавляют приблизительно до 500 мл. Добавляют несколько капель раствора индикатора метилового красного и кон-

* Для определения общей серы в породах, рудах и минералах предложен объемный экспресс-метод, основанный на спекании образца со смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnO}$, выщелачивании плава водой и титровании аликвотной части стандартным раствором BaCl_2 в присутствии индикатора нитхромазо. Метод рекомендован для образцов, содержащих 1—40% S. Погрешность $\leq 5\%$. (Басаргин Н. Н., Басалаева И. В. Материалы IV конференции Юго-Востока СССР; Физико-химические методы анализа и контроля производства. Часть II. Фотометрические методы, изд-во Даг. ГУ, Махачкала, стр. 15, 1972).—
Прим. ред.

центрированной соляной кислоты до нейтральной реакции, а затем еще 10 мл в избыток. Кипятят раствор для удаления углекислоты и осаждают серу из кипящего раствора раствором хлорида бария, взятым в небольшом избытке, как описано в предыдущем разделе. Фильтруют, прокаливают и взвешивают осадок. Если порода содержит значительное количество серы, может возникнуть необходимость очистки образовавшегося сульфата бария (см. стр. 129).

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Для пород, содержащих много закисного железа или органического вещества, количество нитрата калия следует увеличить до 1 г.

2. В случае необходимости этот остаток можно использовать для определения бария, циркония и т. д.

Влсидис [8] описал метод определения сульфатной серы в присутствии сульфидной, которую затем определяют по разности. Пробу выщелачивают подкисленным раствором хлорида бария в инертной атмосфере, переводя при этом все сульфаты в сульфат бария. Добавляют хлорид кадмия для осаждения сульфид-ионов. Сульфаты, присутствующие в осадке в виде сульфата бария, затем определяют непосредственным взвешиванием. Сульфатсодержащие силикаты, такие, как лазурит, гельвин и даналит, растворимы в соляной кислоте, и их определение не вызывает трудностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goldschmidt V. M.*, *Geochemistry*, Oxford, 1954, 524.
2. *Волков И. И.*, *ЖАХ*, **14**; 592 (1959).
3. *Ozawa T.*, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **87**, 587 (1966).
4. *Murthy A. R. V., Narayan V. A., Rao M. R. A.*, *Analyst*, **81**, 373 (1963).
5. *Murthy A. R. V., Sharada K.*, *Analyst*, **85**, 299 (1960).
6. *Wilson A. D., Sergeant G. A., Lionnel L. J.*, *Analyst*, **88**, 138 (1963).
7. *Gupta J. G. Sen.*, *Analyt. Chem.*, **35**, 1971 (1963).
8. *Vlissidis A. C.*, *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1214-D, 1966.

43 ГЛАВА

ТАЛЛИИ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Обычные спектрографические методы недостаточно чувствительны для обнаружения таллия в силикатных породах, хотя для этой цели был предложен специальный метод с двойной дугой [1].

Пользуясь этим методом, Шоу показал, что таллий присутствует в первичных темноцветных магмах в количестве до $0,13 \cdot 10^{-4} \%$. Молодые ультраосновные породы содержат очень мало таллия, и как следует из табл. 38, его содержание повышается в более

Таблица 38

Содержание таллия в некоторых силикатных породах [1]

Тип породы	Tl, $n \cdot 10^{-4} \%$	Тип породы	Tl, $n \cdot 10^{-4} \%$
Анортозит	0,015	Гранодиорит и т. д.	0,43
Перидотит и пироксенит	0,06	Сиенит и монзонит	1,4
Базальт	0,124	Гранит	3,1
Габбро	0,134	Риолит и обсидиан	3,5
Диорит и андезит	0,15	Нефелиновые	3,6

древних породах. Эти данные основаны на анализах лишь нескольких образцов, однако они в основном подтверждаются более поздними результатами, полученными Бруксом и Аренсом [2] и

Таблица 39

Содержание таллия в некоторых силикатных породах [2]

Тип породы	Tl, $n \cdot 10^{-4} \%$
Граниты и близкие к ним породы	0,73
Базальт, диабаз и габбро	0,11
Осадочные	0,34

приведенными в табл. 39. Последние исследователи использовали для концентрирования таллия из больших навесок метод ионного обмена и заканчивали определение обычными спектрографическими методами.

Как следствие способности таллия накапливаться в остаточных магмах, более древние минералы также обогащены этим элементом. Это явление

особенно заметно в минералах калия (особенно в слюде и в меньшей степени в полевых шпатах), где Tl^+ может замещать K^+ , аналогично тому как Rb^+ — все близкие по величине ионы. Наибольшие концентрации таллия отмечены в таких пегматитовых минералах, как лепидолит, где его количество достигает $120 \cdot 10^{-4} \%$ [2].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Предложено немало реагентов для фотометрического определения таллия, однако ни один из них не является настолько избирательным, чтобы его можно было использовать без предварительного отделения. Для практического применения были предложены дитизон [3], бриллиантовый зеленый [14], кристаллический фиолетовый [5], метиловый фиолетовый [6] и родамин Б [7]*. Метод, детально описанный ниже, основан на работах Воскресенской [4, 8], которая применяла бриллиантовый зеленый. Этот метод предусматривает вначале отделение таллия от мешающих элементов, в частности от сурьмы, олова, ртути, кадмия, хрома и вольфрама. Для этого применяют экстракцию бромида таллия диэтиловым эфиром.

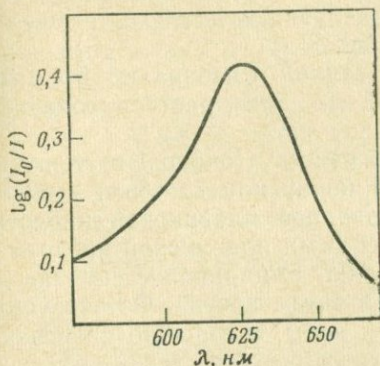


Рис. 86. Спектр поглощения комплекса таллия с бриллиантовым зеленым (кюветы l 1 см; Тl 5 мкг/5 мл).

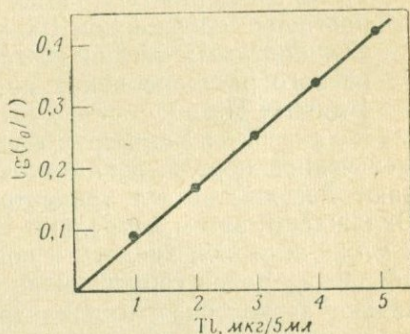


Рис. 87. Калибровочный график для определения таллия бриллиантовым зеленым (кюветы l 1 см; λ 627 нм).

Реакция между анионом TlBr_4^- и катионом бриллиантового зеленого приводит к образованию окрашенного в зеленый цвет комплекса, растворимого в органических растворителях. Комплекс имеет максимум поглощения при 627 нм (рис. 86). Закон Ламберта—Бера соблюдается в интервале концентраций таллия в экстракте 0,1—5 мкг/мл. Часть этого интервала концентраций показана на рис. 87.

Силикатные породы разлагают выпариванием с плавиковой кислотой или со смесью плавиковой и серной кислот обычным путем. Сухой остаток переводят в бромиды выпариванием с бромистоводородной кислотой. Сплавления с карбонатами щелочных металлов следует избегать, так как это ведет к потерям таллия вследствие его летучести [9].

* См. также монографию: Блюм И. А., Экстракционно-фотометрические методы анализа, изд-во «Наука», М., 1970.—Прим. ред.

Методика

Реагенты. *Бромистоводородная кислота*, концентрированная и 1 н.

Бромистоводородная кислота, насыщенная бромом. Концентрированную и 1 н. бромистоводородную кислоту насыщают бромом.

Бромид калия.

Диэтиловый эфир. Насыщают 1 н. бромистоводородной кислотой.

Раствор бриллиантового зеленого. 10 мг реагента растворяют в 100 мл воды.

Амилацетат.

Стандартный запасной раствор таллия. Растворяют 0,0618 г сульфата таллия (I) в воде и разбавляют до 500 мл, получая раствор с содержанием 100 мкг/мл Tl.

Стандартный рабочий раствор таллия. Разбавляют 5 мл запасного раствора водой до 500 мл. Этот раствор содержит 1 мкг/мл Tl.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 1 г) тонкоизмельченной породы в платиновую чашку или тигель и выпаривают досуха с 5 мл концентрированной плавиковой кислоты. Охлаждают, затем добавляют смесь 5 мл плавиковой кислоты и 2 мл 20 н. серной кислоты и повторяют выпаривание сначала до появления паров серной кислоты, а затем досуха. Остаток смачивают несколькими миллилитрами воды, осторожно нагревают и разрушают остаток. Смывают остаток водой в стакан емкостью 100 мл, добавляют 5 мл концентрированной бромистоводородной кислоты и выпаривают досуха. Смачивают сухой остаток концентрированной бромистоводородной кислотой, насыщенной бромом, и снова выпаривают досуха. Повторяют выпаривание с бромистоводородной кислотой и бромом, но на этот раз оставляя остаток влажным. Растворяют остаток в 25 мл 1 н. бромистоводородной кислоты, насыщенной бромом, и переносят в делительную воронку емкостью 100 мл.

Добавляют к раствору 25 мл диэтилового эфира, насыщенного 1 н. бромистоводородной кислотой, и встряхивают в течение 1 мин для извлечения таллия. Оставляют смесь для разделения и удаляют эфирный слой. Добавляют новую порцию 25 мл эфира, насыщенного 1 н. бромистоводородной кислотой, и повторяют экстракцию. Водный слой отбрасывают. Объединяют эфирные экстракты, промывают 2—3 мл 1 н. бромистоводородной кислоты и переносят эфирный слой в стакан емкостью 100 мл. Удаляют эфир выпариванием на водяной бане.

Добавляют к небольшому остатку 2 мл концентрированной соляной кислоты, затем 2 мл бромной воды и выпаривают досуха.

Дважды повторяют эти операции и в заключение растворяют сухой остаток в 3 мл 1 н. соляной кислоты. Затем добавляют 2 мл бромной воды и нагревают на горячей плите для удаления свободного брома. Раствор охлаждают, переносят в делительную воронку емкостью 100 мл, разбавляют до 25 мл водой и приливают 1 мл раствора бриллиантового зеленого. Встряхивают 1 мин, затем добавляют точно 5 мл амилацетата и снова встряхивают для экстракции зеленого комплекса таллия. Оставляют на 20—30 мин для отделения органического слоя и измеряют оптическую плотность в кюветах / 1 см на спектрофотометре при 627 нм. Измеряют также оптическую плотность холостого раствора.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части стандартного раствора таллия 1—5 мл, содержащие 1—5 мкг Тl, в отдельные стаканы емкостью 100 мл. Наливают в каждый стакан по 2 мл концентрированной соляной кислоты и по 2 мл бромной воды. Выпаривают каждый раствор на горячей плите досуха и затем повторяют эти операции дважды. Добавляют 3 мл 1 н. соляной кислоты, 10 мг бромида калия и 2 мл бромной воды. Нагревают раствор для удаления свободного брома и продолжают определение, как описано выше для анализируемого раствора. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации таллия (рис. 87).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shaw D. M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 118 (1952).
2. Brooks R. R., Ahrens L. H., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **23**, 100 (1961).
3. Clarke R. S., Jr., Cuttitta F., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 555 (1958).
4. Воскресенская Н. Т., *Зав. лаб.*, **24**, 395 (1958).
5. Patrovsky V., *Chem. Listy*, **57**, 961 (1963).
6. Ошман В. А., Труды Уральского научно-исследовательского и проектного ин-та медной промышленности, **7**, 417 (1963).
7. Minczewski J., Wieteska E., Marczenko Z., *Chem. Anal.*, Warsaw, **6**, 515 (1963).
8. Воскресенская Н. Т., *ЖАХ*, **11**, 623 (1956).
9. Кузнецов В. И., Мясоедова Г. В., *ЖПХ*, **29**, 1875 (1956).

44 ГЛАВА

ТОРИЙ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Обзор геохимии тория и урана был опубликован Адамсом с сотр. [1]. Торий не появляется в древних магматических породах, а концентрируется в остаточных магмах и, следовательно,

в гранитных породах, особенно в гранитных пегматитах. Средние значения содержания тория в некоторых силикатных породах приведены в табл. 40. Эта таблица составлена на основании работ [2, 3] и других.

Таблица 40

Содержание тория в некоторых силикатных породах

Тип породы	Th, $\mu \cdot 10^{-4}$ %	Тип породы	Th, $\mu \cdot 10^{-4}$ %
Ультраосновные	0,003	Гранит	12
Базальт и диабаз	2	Глинистый сланец	12
Сиенит	10	Известняк	1
Гранодиорит	10		

Основное количество тория находится в силикатных породах в виде аксессуарных минералов, особенно в редкоземельных минералах — монаците и алланите и в меньших количествах — в цирконе, сфене и эпидоте. Известны два самостоятельных минерала тория — торинит $(Th, U)O_2$ и торит $ThSiO_4$, которые встречаются в гранитных пегматитах как сопутствующие компоненты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ

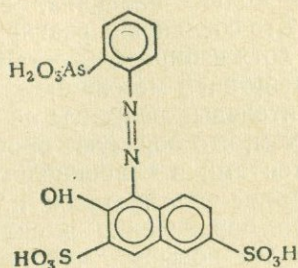
Весовое определение

Морские пески и пегматиты, содержащие значительные количества тория, разлагают сплавлением с едким кали и торий выделяют осаждением в виде нерастворимых фторидов. После отделения от редкоземельных и других элементов торий осаждают в виде оксалата, прокачивают и взвешивают как ThO_2 . Этот весовой метод применим к обычным силикатным породам лишь при условии работы очень большими навесками, поэтому он был заменен фотометрическими методами.

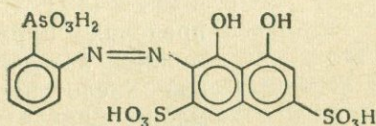
Фотометрические методы

Известно лишь несколько реагентов, образующих с торием окрашенные комплексы, пригодные для фотометрического опре-

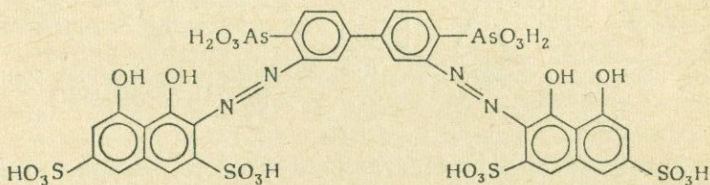
деления. Из них обычно применяют четыре: торон, арсеназо I, II и III (XXIX—XXXII)*.



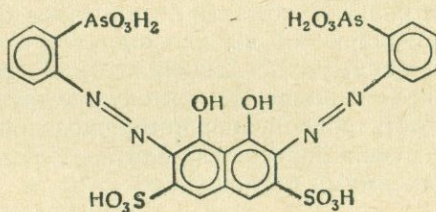
XXIX



XXX



XXXI



XXXII

* Для определения тория в присутствии редкоземельных элементов рекомендуется реагент дибромарсеназо II [Саввин С. Б., Басаргин Н. Н., Макарова В. П., ЖАХ, 18, 61 (1963)], позволяющий определять торий в среде 1 н. соляной кислоты без отделения 5000-кратного избытка редкоземельных элементов. Чувствительность определения 0,05 мкг/мл Th. Сульфаты, фосфаты в концентрации до 100 мг/25 мл раствора не мешают определению.—Прим. ред.

Все эти реагенты содержат мышьяк и имеют подобные структуры*.

Торон** имеет несколько названий, в том числе торин, АРАНС и нафтарсен. Это соединение реагирует также со многими другими элементами, хотя избирательность его может быть повышена маскирующим действием мезовинной кислоты [4]. Арсеназо I и II — более чувствительные реагенты на торий, чем торон, но вообще подобны ему тем, что образуют прочные комплексы с торием и другими элементами в слабокислом растворе. Арсеназо III*** значительно более чувствителен и, кроме того, может быть использован для определения в сильнокислом растворе. Такое свойство позволяет повысить чувствительность на торий,

при этом мешающее действие оказывают только цирконий, гафний и уран (IV). В соответствующих пределах цирконий и гафний можно замаскировать щавелевой кислотой, тогда как уран можно окислить до урана (VI), который не реагирует с арсеназо III.

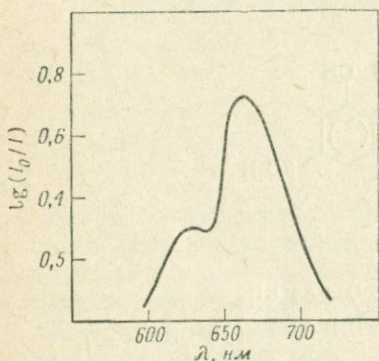


Рис. 88. Спектр поглощения комплекса тория с арсеназо III.

Реагент арсеназо III представляет собой темно-красный порошок, растворяющийся в воде с образованием розово-красного раствора. Комплекс тория имеет изумрудно-зеленую окраску, хотя растворы обычно окрашены в фиолетовый цвет благодаря присутствию избытка реагента. Спектр поглощения комплекса тория показан на рис. 88. При 665 нм наблюдается небольшое поглощение реагента, максимум поглощения комплексов тория отмечается также при этой волне. Как в случае других комплексов арсеназо III, область поглощения комплекса тория очень узкая, поэтому все измерения оптической плотности следует производить в области максимума поглощения.

* Правильнее говорить об однотипной функционально-аналитической группе, которой является *o*-оксидо-*o'*-арсоновая группа.— *Прим. ред.*

** Впервые синтезирован и введен под таким названием в аналитическую практику как реагент на торий и уран В. И. Кузнецовым.— *Прим. ред.*

*** Впервые синтезирован и введен в аналитическую практику С. Б. Саввинным (Саввин С. Б., Органические реагенты группы арсеназо III, Атомиздат, М., 1971).— *Прим. ред.*

Калибровочные графики, приводимые Саввиным [5] и Саввиным и Багреевым [7], показывают любопытное изменение наклона при концентрации тория $\sim 0,4 \cdot 10^{-4}\%$. Это наблюдение подтвердил Абби [6], который заметил, что в смешанном растворе соляной и хлорной кислот излом кривой появляется при концентрации $\sim 0,6 \cdot 10^{-4}\%$. В работе [8] получены прямолинейные калибровочные графики при концентрациях тория до $2 \cdot 10^{-4}\%$, однако рекомендуется пользоваться калибровочным графиком в интервале от 0 до $0,4 \cdot 10^{-4}\%$ тория.

Методы отделения

Для отделения тория предложены методы ионного обмена, хроматография на колонках, жидкостная экстракция и осаждение. Ни один из этих методов не обеспечивает полного отделения тория за одну операцию, и многие авторы рекомендуют сочетание двух и более методов. Аниониты применяются для отделения тех элементов, которые в хлоридных растворах образуют анионные комплексы, от тория и других элементов, не образующих их [8]. Таким путем можно отделить уран и цирконий — элементы, мешающие фотометрическому определению тория с арсеназо III. Редкоземельные элементы, которые также мешают определению тория, проходят вместе с торием в элюат. Калкин и Райли [9] применили метод жидкостной экстракции трибутилфосфатом для выделения тория, циркония (+гафния) и церия из силикатных пород и отделения этих элементов на колонке с катионитом. Для вымывания циркония (+гафния) и тория применялись растворы щавелевой кислоты, а для вымывания церия — соляная кислота.

Колоночная хроматография с использованием целлюлозной пульпы с окисью алюминия и без нее [10, 11] применялась для анализа ториевых руд и минералов, но не нашла широкого распространения для анализа силикатных пород. Методы жидкостной экстракции также имеют ограниченное применение в этой области анализа, хотя имеется сообщение [12] об экстракции окисью мезитила [12] и, как указывалось выше, экстракцию трибутилфосфатом можно использовать для выделения тория с цирконием и церием [9].

Одним из старейших методов, применяемых для выделения тория, является осаждение его в виде оксалата. Этот метод был использован Абби [6], который использовал в качестве соосаждителя кальций и проводил фотометрическое определение. При обработке щавелевой кислотой вместе с торием осаждаются редкоземельные элементы. Они могут быть также осаждены совместно в виде нерастворимых фторидов, для чего в качестве соосаждителя

используется кальций [13]*. Отделение тория от редкоземельных элементов достигается осаждением первого в виде иодата из раствора в азотной кислоте [14, 15].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Приводимый ниже детальный метод определения тория основан на работе [13]. Силикатный материал разлагают выпариванием с плавиковой и азотной кислотами, а торий, редкоземельные элементы и кальций осаждают совместно в виде фторидов после добавления раствора кальция для соосаждения. Осаждение с гидроокисью калия и иодатом калия служит для завершения отделения тория от других элементов перед их фотометрическим определением с арсеназо III.

Методика

Реагенты. *Раствор-соосадитель кальция.* Растворяют 5 г карбоната кальция в смеси 100 мл концентрированной азотной кислоты и 200 мл воды. Кипятят для удаления CO_2 , осаждают и разбавляют до 500 мл водой.

Промывной раствор плавиковой кислоты. Разбавляют 5 мл концентрированной плавиковой кислоты 95 мл воды.

Раствор-соосадитель железа. Растворяют 0,875 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды, содержащей 1 мл концентрированной азотной кислоты.

Раствор-соосадитель ртути. Растворяют 0,158 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 2 мл 8 н. азотной кислоты и разбавляют водой до 100 мл.

Раствор щавелевой кислоты. Растворяют 50 г реагента (дигидрата) в горячей смеси, состоящей из 500 мл воды и 500 мл концентрированной соляной кислоты.

Концентрированный раствор едкого кали. Растворяют 50 г КОН в 50 мл воды.

Промывной раствор едкого кали. Разбавляют 5 мл концентрированного раствора водой до 1 л.

Раствор иодата калия. Растворяют 15 г иодата калия в воде и разбавляют до 250 мл.

Промывной раствор иодата калия. Смешивают 30 мл концентрированной азотной кислоты, 3 мл 30%-ной перекиси водо-

* В отсутствие кальция как соосадителя не достигается полного выделения фторидов редкоземельных элементов вследствие растворимости фторида церия (IV) и влияния алюминия, что было установлено В. С. Быковой (сб. «Химические анализы и формулы минералов», изд-во «Наука», М., 1969, стр. 13). — *Прим. ред.*

рода и 100 мл раствора иодата калия. Разбавляют водой до 500 мл.

Раствор оксина. Растворяют 0,5 г кристаллического реагента в 100 мл воды, содержащей 1 мл концентрированной азотной кислоты.

Раствор перекиси водорода. 3- и 30%-ные растворы.

Раствор арсеназо III. Растворяют 50 мг реагента с 1 мл воды и разбавляют водой до 100 мл. Готовят свежий раствор ежедневно.

Стандартный запасной раствор тория. Сплавляют 0,114 г чистой ThO_2 с 2 г KOH . Выщелачивают плав водой, подкисляют соляной кислотой, добавляя 25 мл в избыток. Нагревают до полного растворения, охлаждают и разбавляют до метки водой в колбе емкостью 1 л. Этот раствор содержит 100 мкг/мл Th .

Стандартный рабочий раствор тория. Переносят 5 мл запасного раствора в мерную колбу емкостью 500 мл, добавляют 25 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют до метки водой. Этот раствор содержит 1 мкг/мл Th .

Ход анализа. Берут точную навеску (около 1 г) тонкоизмельченного материала в платиновую чашку, смачивают водой, добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты и 10 мл концентрированной плавиковой кислоты и выпаривают досуха на кипящей водяной бане. Оставляют для охлаждения, добавляют по 5 мл концентрированных азотной и плавиковой кислот и снова выпаривают досуха на кипящей водяной бане. Повторяют выпаривание досуха 4—5 раз с небольшими количествами азотной кислоты и, наконец, растворяют остаток нитратов нагреванием с 5 мл концентрированной азотной кислоты и 30 мл воды.

Если на этой стадии анализа имеется остаток, его отфильтровывают на маленький фильтр, промывают горячей водой, сушат, прокаливают и сплавляют в платиновом тигле с небольшим количеством безводного карбоната натрия. Плав выщелачивают водой, подкисляют азотной кислотой, нагревают до полного растворения и объединяют с основной фракцией раствора пробы (примечание 1).

Переносят раствор пробы или его аликвотную часть (примечание 2) в платиновую чашку, добавляют 5 мл раствора-соосади-теля кальция и выпаривают досуха. Смачивают сухой остаток водой, приливают 20 мл концентрированной плавиковой кислоты и 20 мл воды и выдерживают в течение 2 час на кипящей водяной бане. Оставляют до охлаждения. Загружают в раствор бумажную пульпу (измельченный фильтр диаметром 9 см), затем отфильтровывают бумажную пульпу вместе с осадком фторидов на маленький плотный бумажный фильтр, предварительно промытый промывным раствором плавиковой кислоты. Осадок

тщательно промывают промывным раствором, фильтрат и промывные воды отбрасывают.

Переносят фильтр и осадок в платиновый тигель, сушат, прокаливают и сплавляют с 2 г пиросульфата калия. Оставляют до охлаждения и растворяют плав в ~ 10 мл воды, содержащей 2 мл азотной кислоты. Выливают раствор в стакан емкостью 400 мл и разбавляют водой приблизительно до 150 мл. Добавляют 1 мл раствора железа для соосаждения, 2 капли концентрированного раствора перекиси водорода, концентрированного раствора едкого кали до нейтрализации кислоты плюс 15 мл в избыток. Переносят стакан на кипящую водяную баню, выдерживают на ней примерно 15 мин и затем отфильтровывают осадок на крупнопористый бумажный фильтр. Стакан и осадок промывают несколько раз промывным раствором едкого кали.

Смывают осадок в стакан емкостью 100 мл небольшим количеством воды и добавляют 1 мл раствора оксина. Смачивают фильтр 1 мл разбавленного раствора перекиси водорода, затем 2 мл горячей 8 н. азотной кислоты, добавляя ее медленно, по каплям. После того как жидкость с фильтра стечет, приливают 5 мл горячей воды и снова жидкости дают стечь с фильтра. Эту операцию повторяют еще дважды, чтобы убедиться в полном удалении осадка с фильтра.

Пользуясь пипетками, наливают в стакан при постоянном помешивании 10 мл раствора иодата калия и 5 мл раствора ртути для соосаждения. Оставляют стакан на 45 мин в ледяной бане. Перемешивают с небольшим количеством бумажной пульпы и отфильтровывают пульпу с осадком через небольшой плотный фильтр. Стакан и осадок промывают 8—10 раз ледяным промывным раствором иодата калия. Фильтрат и промывные воды отбрасывают. Растворяют осадок на фильтре, добавляя 5 мл горячей 6 н. соляной кислоты и промывая 5 мл горячей воды. Дважды повторяют последнюю операцию, собирая раствор и промывные воды в стакан емкостью 50 мл. Переносят стакан на кипящую водяную баню и смесь выпаривают досуха. Смачивают остаток 2 мл концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают досуха.

Добавляют в стакан 1,6 мл 6 н. соляной кислоты, смачивая осадок и стенки стакана. Приливают 3 мл воды, покрывают стакан часовым стеклом и нагревают 5 мин на кипящей водяной бане. Оставляют до охлаждения и смывают раствор в мерную колбу емкостью 25 мл, пользуясь небольшими порциями воды, не превышающими в сумме 8 мл. Добавляют 10 мл раствора щавелевой кислоты и 2 мл раствора арсената III. Разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора в кюветках 1 см на спектрофотометре при 665 нм относительно раствора сравнения

без добавки тория, приготовленного, как описано ниже в разделе «Построение калибровочного графика».

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части стандартного раствора 0—10 мл с содержанием 0—10 мкг Th в отдельные стаканы емкостью 25 мл. Выпаривают содержимое каждого стакана досуха и затем добавляют 1,6 мл 6 н. соляной кислоты. Переносят каждый раствор в отдельную мерную колбу емкостью 25 мл и после добавления 10 мл раствора щавелевой кислоты и 2 мл раствора арсената III разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность раствора в каждой колбе относительно раствора, не содержащего тория, как было описано выше, в ходе анализа. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации тория.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Циркон и другие трудноразлагаемые силикатные минералы лучше разлагать сплавлением с карбонатом натрия, как уже описано. Если осадок состоит в основном из окисных минералов, то его сплавляют с пиросульфатом калия. Плав выщелачивают водой, растворяют, добавляя азотную кислоту и 1 мл раствора железа для соосаждения, и осаждают аммиаком железо, торий и другие элементы. Осадок отфильтровывают, растворяют в разбавленной азотной кислоте и объединяют с основной фракцией раствора пробы.

2. Этот метод предназначен для силикатных материалов, содержащих до $1 \cdot 10^{-3}\%$ тория. Во многих силикатных породах концентрация тория выше, вследствие чего необходимо брать только часть раствора. Азотнокислый раствор пробы можно разбавить до соответствующего объема и взять для последующих стадий анализа аликвотную часть, содержащую 10 мкг (или менее) тория.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adams J. A. S., Osgood J. K., Rogers J. J. W., Phys. Chem. Earth., 3, 298 (1959).
2. Turekian K. K., Wedephol K. H., Bull. Geol. Soc. Amer., 72, 175 (1961).
3. Whitfield J. M., Rogers J. J. W., Adams J. A. S., Geochim. Cosmochim. Acta, 17, 248 (1959).
4. Fletcher M. H., Grimaldi F. S., Jenkins L. B., Analyt. Chem., 29, 963 (1957).
5. Саввин С. Б., ДАН СССР, 127, 1231 (1959).
6. Abbey S., Anal. Chim. Acta, 30, 176 (1964).
7. Саввин С. Б., Багреев В. В., Зав. лаб., 26, 412 (1960).
8. Arnfelt A-L., Edmundsson I., Talanta, 8, 473 (1961).
9. Culkin F., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 32, 197 (1965).
10. Williams A. F., Analyst, 77, 297 (1952).
11. Kember N. F., Analyst, 77, 78 (1952).
12. Levine H., Grimaldi F. S., Geochim. Cosmochim. Acta, 14, 93 (1958).
13. May I., Jenkins L. B., U. S. Geol. Surv. Prof. Paper. 525-D, 192, 1965.
14. Grimaldi F. S., Jenkins L. B., Fletcher M. H., Analyt. Chem., 29, 848 (1957).
15. Фургова Е. В., Садова Г. Ф., Иванова В. Н., Зайковский Ф. В., ЖАХ, 19, 94 (1964).

45 ГЛАВА

ОЛОВО

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Многие из ранних работ по изучению распространенности олова в силикатных породах были в невыгодном положении из-за отсутствия подходящего метода анализа, т. е. метода с достаточной чувствительностью. Одним из первых систематических исследований по геохимии олова была работа Ониши и Сендела [1], основанная на определениях колориметрическим методом [2]. Другие исследования, выполненные Барсуковым [3] и Хамагучи с сотр. [4], дали аналогичные величины содержания олова в

Таблица 41

Среднее содержание олова
в некоторых изверженных породах

Тип породы	Sn, $\mu \cdot 10^{-4} \%$
Граниты	3,6
Породы промежуточного состава	1,5
Основные	0,9
Ультраосновные	0,35

силикатных породах. Средние значения для некоторых типов пород приведены в табл. 41.

Исследования по геохимии олова включают сравнение с «региональным фактором», которым характеризуется распространенность гранитных пород с высоким содержанием олова в тех районах, где находятся его месторождения. Для этих пород содержание олова $(15-30) \cdot 10^{-4} \%$ — явление

обычное, а в отдельных случаях были отмечены величины до $400 \cdot 10^{-4} \%$ и более.

Хотя Арэнс и Либенберг [5] и предполагают, что олово, по крайней мере частично, включено в решетку слюд, вероятнее, что большая часть олова находится в обычных силикатных породах в виде акцессорного минерала — касситерита SnO_2 . Этот минерал широко распространен в некоторых типах гранитов в виде очень мелких включений. Он встречается в более массивной форме в пегматитах, где может сопровождаться минералами других, менее распространенных элементов, например тантала и лития.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА

На уровне концентраций, характерных для олова в обычных силикатных породах, для его обнаружения ни атомно-абсорбционный метод, ни пламенная фотометрия, ни полярография не обладают достаточной чувствительностью. Могут использоваться спектрофотометрические методы, но некоторые из описанных методик не применимы к породам, содержащим менее $1 \cdot 10^{-4}\%$ Sn. При необходимости более высокой чувствительности может быть использован нейтронно-активационный анализ [6].

Разложение пробы

Породы, содержащие олово в решетке силиката, не вызывают трудностей при разложении пробы. Такие образцы выпаривают с плавиковой кислотой либо с серной или хлорной кислотой обычным путем. Остаток сплавляют с пиросульфатом калия, а полученный плав растворяют в соляной или серной кислоте.

Породы, содержащие дискретные частицы касситерита, разлагаются значительно труднее. Это связано с устойчивостью касситерита, особенно по отношению к кислотам и кислым флюсам, а также с техническими трудностями переноса очень мелких частиц неразложившегося касситерита из одного сосуда в другой с последующим разложением силикатной фазы плавиковой кислотой. Эти частицы легко разлагаются сплавлением с перекисью натрия, но вследствие разрушения платиновой посуды этот метод невозможно применить непосредственно после отгонки кремнезема с плавиковой кислотой. Попытки смешивать сухой остаток с перекисью натрия и спекать при 500°C не привели к полному разложению оставшегося касситерита.

Сплавление породы со смесью соды и серы переводит все олово в тиосульфид, из которой его выделяют вместе с другими тяжелыми металлами в виде сульфидов. Этот метод использован Поповым [7] для определения олова в породах и оловянных рудах, но он непригоден для силикатов, содержащих очень малые количества олова.

Одним из простейших способов разложения касситерита, находящегося в породах, является прокалывание проб с иодидом аммония. Этот метод применяли при геохимических поисках [8], а также успешно использовали для определения олова в силикатных породах [9]. В простейшем случае смесь анализируемого материала с иодидом аммония помещают в пробирку из боросиликатного стекла и нагревают в пламени горелки. Попытки добиться количественного выделения олова из стандартного образца тоналита Т-1 успеха не имели, и был предложен модифицирован-

ный вариант такого разложения [10]. На рис. 89 показан прибор для такого разложения, а ниже приводится ход анализа.

К 0,5 г анализируемого материала, помещенного в маленький платиновый тигель, добавляют 5 мл концентрированной плавиковой кислоты и 0,5 мл концентрированной серной кислоты и удаляют SiO_2 выпариванием досуха. Остаток смешивают с 0,25 г иодида аммония и тигель помещают в кварцевую трубку, как показано на рис. 89. Трубку медленно нагревают до слабо-красного каления и эту температуру поддерживают в течение 5 мин. После охлаждения остаток экстрагируют нагреванием с 1 н. соляной кислотой. Стенки трубки и холодный отвод ее промывают горячей 1 н. соляной кислотой и промывные воды объединяют с кислым экстрактом. С помощью аскорбиновой кислоты удаляют свободный иод, а присутствующее в растворе олово определяют салицилиденамино-2-тиофенолом (XXXIII).

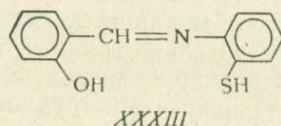
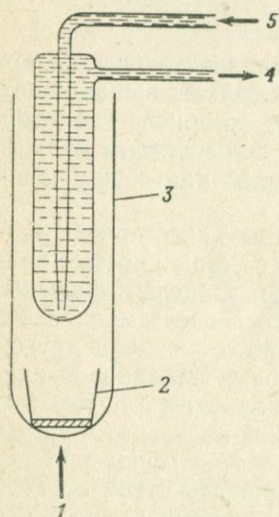


Рис. 89. Прибор для разложения силикатных пород, содержащих касситерит.

1 — горелка; 2 — платиновый тигель; 3 — кварцевая трубка; 4 — сброс воды; 5 — холодная вода.

Хотя этот способ разложения частиц касситерита в силикатных породах и дает лучшие результаты на олово, чем простейший способ разложения, иногда получались сильно заниженные результаты — факт, который до сих пор не нашел объяснения.

Отделение олова

Хауфман и Бартел [11] и Де Латерем и Джеффри [12] описали ионообменные методы отделения. Первые из указанных исследователей применили оксалатную форму анионита и абсорбировали олово из раствора, содержащего соляную и щавелевую кислоты. Олово элюировали разбавленной серной кислотой. Вторые применяли хлоридную форму смолы и абсорбировали олово из 6 М соляной кислоты. Никель и кобальт элюировали 3 М кислотой, железо — 1 М кислотой, олово — 0,1 М соляной кислотой. Рекомендуется повторное отделение на анионообменнике.

Метод выделения олова из кислых растворов, отличающийся высокой избирательностью, описали Росс и Уайт [13]. Он состоит из экстракции комплекса олова с окисью *трис*-(2-этилгексил)-фосфина раствором циклогексана. Об экстракции иодида олова в нитробензол сообщали Гилберт и Сендел [14] и Танака [15], а в толуол — Ньюмен и Джонс [16].

Бромид олова заметно летуч, и метод отделения олова, основанный на его отгонке из раствора бромистоводородной кислоты, применялся Ониши и Сенделом для определения малых количеств олова в силикатных породах. Сначала удаляли отгонкой из солянокислого раствора мышьяк, сурьму и германий. Единственным элементом, сопровождающим олово в процессе отгонки бромида и оказывающим мешающее действие при последующем определении, является селен.

Фотометрическое определение

Для определения олова предложены какотелин, галлеин, оксин, гематоксилин, диэтилдитиокарбамат, фенилфлуорон и дитиол. Среди названных нет идеальных реагентов, хотя каждый из них имеет свои достоинства. Дитиол нашел более широкое применение по сравнению с другими реагентами в основном вследствие легкой идентификации красного комплекса, образуемого с оловом. Окраска комплексов с некоторыми другими реагентами устойчива только в коллоидных растворах. Попытки извлечь комплекс органическим растворителем приводили к потере чувствительности и ослаблению характерной красной окраски. Для фотометрического определения комплекс диспергируют в водном растворе, при этом можно обнаружить приблизительно 3 мкг Sn. При визуальном сравнении предел обнаружения составляет около 0,5 мкг, что позволяет определить $5 \cdot 10^{-5}\%$ Sn в навеске 1 г.

Одним из наиболее ценных реагентов на олово является салицилиденамино-2-тиофенол [17]. Этот реагент легко получить, и он образует с оловом комплекс желтого цвета, который можно экстрагировать для фотометрического измерения многими органическими растворителями (предпочтительнее ксилолом). Максимум оптической плотности находится при 415 нм (рис. 90), а закон Ламберта—Бера соблюдается в интервале до 45 мкг Sn в 10 мл ксилола (рис. 91). Молярный коэффициент погашения составляет около 15 000, что позволяет использовать реагент для определения малых количеств олова, характерных для обычных силикатных пород. Простой метод, обычно применяемый в практике определения олова в рудном анализе, дает ошибочные результаты на олово, поэтому необходимо вводить предварительную стадию отделения и концентрирования.

Некоторые красители образуют с оловом окрашенные комплексы. К ним относятся метиловый фиолетовый и пирокатехиновый фиолетовый. Комплексы, которые они образуют с оловом, растворимы в воде, что делает работу с ними проще, чем с такими

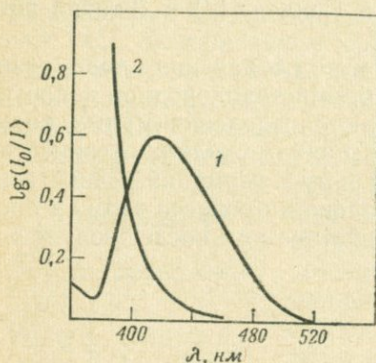


Рис. 90. Спектр поглощения комплекса олова с салицилиденамино-2-тиофенолом.

1 — комплекс олова; 2 — реагент.

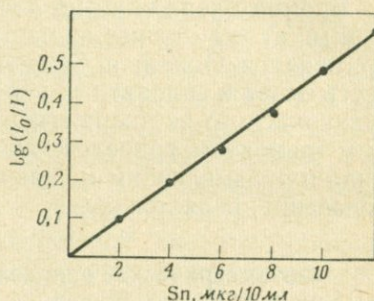


Рис. 91. Калибровочный график для определения олова в комплексе с салицилиденамино-2-тиофенолом (куветы 1 4 см; λ 415 нм).

реагентами, как дитиол или фенолфлуорон, образующими коллоидные системы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Определение пирокатехиновым фиолетовым

В описанном ниже методе кремний удаляют выпариванием с плавиковой кислотой обычным путем. Касситерит, присутствующий в кислотонерастворимом остатке, вскрывают сплавлением с перекисью натрия. Олово, находящееся в растворе, концентрируют, извлекая бромид олова толуолом, и определение заканчивают фотометрически с пирокатехиновым фиолетовым.

Методика

Реагенты. *Раствор иодида калия.* Растворяют 83 г иодида калия в воде и разбавляют до 100 мл. Ежедневно готовят свежий раствор.

Промывной раствор иодида калия. Смешивают 25 мл 9 н. серной кислоты с 2,5 мл раствора иодида калия.

Толуол.

Раствор едкого натра. Готовят ~ 5 М и 0,1 М растворы.

Раствор аскорбиновой кислоты. Растворяют 5 г реагента в 100 мл воды. Приготавливают только по мере надобности.

Раствор пирокатехинового фиолетового. Растворяют 50 мг реагента в 100 мл воды. Ежедневно готовят свежий раствор.

Раствор ацетата натрия. Растворяют 20 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в воде и разбавляют до 100 мл.

Стандартный запасной раствор олова. Растворяют 0,100 г чистого олова выпариванием до появления паров с 20 мл концентрированной серной кислоты. Охлаждают, осторожно разбавляют водой, добавляют 65 мл концентрированной серной кислоты, снова охлаждают и разбавляют водой до 500 мл в мерной колбе. Этот раствор содержит 200 мкг/мл Sn.

Стандартный рабочий раствор олова. По мере необходимости готовят раствор, разбавляя 5 мл запасного раствора водой до 500 мл. Этот раствор содержит 2 мкг/мл Sn.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 1 г) (примечание 1) тонкоизмельченной силикатной породы в платиновый тигель, смачивают водой и добавляют 1 мл 20 н. серной кислоты, 1 мл концентрированной азотной кислоты и 10 мл концентрированной плавиковой кислоты. Ставят тигель на горячую плиту и выпаривают сначала до появления паров серной кислоты, а затем досуха. Оставляют тигель охлаждаться, добавляют 2 г пиросульфата калия и сплавляют в пламени горелки, избегая потерь от разбрызгивания. Тигель охлаждают, растворяют плав нагреванием с разбавленной серной кислотой и сливают в делительную воронку, чтобы получить объем раствора ~25 мл и концентрацию по серной кислоте 9 н. (примечание 2).

Добавляют 2,5 мл раствора иодида калия и перемешивают. Затем приливают 10 мл толуола, закрывают воронку и энергично встряхивают 2—3 мин. Оставляют для разделения фаз. Слой толуола содержит иодид олова вместе с небольшим количеством иода, придающим раствору розовую окраску. Водный слой отделяют и выбрасывают. Не взбалтывая, промывают слой толуола 5 мл промывного раствора иодида калия и промывные воды отбрасывают.

К толуолу приливают по каплям с перемешиванием встряхиванием 5 мл воды и 5 М раствор едкого натра до обесцвечивания розовой окраски слоя толуола плюс 2 капли в избыток. Закрывают воронку, взбалтывают в течение 30 сек, оставляют до разделения фаз и сливают водный слой в маленький стакан. Органический слой промывают взбалтыванием с 3 мл 0,1 М раствора едкого натра и объединяют промывной раствор с водным раствором в маленьком стакане. Оставляют слой толуола в делительной воронке.

Добавляют 2,5 мл 5 н. соляной кислоты к раствору в стакане и по каплям раствор аскорбиновой кислоты до обесцвечивания иода, который может выделиться. Переносят в стакан пипеткой 2 мл раствора пирокатехинового фиолетового и смешивают.

Не встряхивая смесь, промывают толуол в делительной воронке 5 мл раствора ацетата натрия и промывные воды сливают в стакан. Добавляют по каплям разбавленный раствор аммиака к раствору в стакане до достижения рН $3,8 \pm 0,1$ (используя рН-метр). Переносят раствор в мерную колбу емкостью 25 мл, разбавляют до метки водой, тщательно перемешивают и оставляют стоять на 30 мин. Измеряют оптическую плотность раствора в кюветах с l 4 см (примечание 3) на спектрофотометре при 552 нм. Холостую пробу готовят таким же путем, как и анализируемый раствор (примечание 4).

Построение калибровочного графика (кюветы l 4 см). Переносят аликвотные части стандартного раствора с содержанием от 0 до 8 мкг Sn в стаканы емкостью по 50 мл и разбавляют до 10 мл водой. Добавляют 1 мл 5 М раствора едкого натра, перемешивают, приливают 2,5 мл 5 н. соляной кислоты и пипеткой 2 мл раствора пирокатехинового фиолетового. Устанавливают рН $3,8 \pm 0,1$ и переносят каждый раствор в отдельную мерную колбу емкостью 25 мл. Добавляют по 5 мл раствора ацетата натрия, разбавляют до метки водой, тщательно перемешивают и оставляют на 30 мин. Измеряют оптические плотности при 552 нм в кюветах l 4 см относительно раствора, не содержащего олова, как описано выше.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Берут навеску 1 г для пород, содержащих до 30 мкг Sn, и меньшие навески для образцов с более высоким содержанием Sn.

2. Этот метод применим только для тех пород, которые полностью разлагаются выпариванием с плавиковой и серной кислотами с последующим сплавлением остатка с пиросульфатом калия. Если анализируемый материал содержит касситерит, то остаток после выпаривания досуха нагревают с разбавленной серной кислотой, а остающийся при этом остаток отфильтровывают, прокалывают и сплавляют в никелевом тигле с небольшим количеством едкого натра. Плав выщелачивают водой, подкисляют и добавляют к основной порции раствора пробы. Хотя возможны некоторые потери, большая часть олова, присутствующего в касситерите, может быть выделена этим путем [2]. Для пород, содержащих Sn в количествах нескольких сот микрограммов или более, может появиться необходимость в сплавлении остатка с перекисью натрия.

3. Пользуются кюветами l 4 см при содержании Sn до 8 мкг и l 1 см — при содержании до 30 мкг.

4. Измеряют анализируемую и холостую пробу относительно раствора, приготовленного без добавления олова, как описано в разделе «Построение калибровочного графика».

Определение салицилиденамино-2-тиофенолом

Этот метод также включает выпаривание с плавиковой кислотой для удаления кремния и экстракцию иодида олова(IV) толуолом.

Методика

Реагенты. Раствор салицилиденамино-2-тиофенола. Растворяют 1 г аскорбиновой кислоты в 100 мл теплого спирта. Добавляют 0,1 г реагента и перемешивают до растворения. Хранят в склянке из темного стекла, избегая прямых солнечных лучей. Ежедневно готовят свежий раствор.

Раствор молочной кислоты. Смешивают 20 мл молочной кислоты с 80 мл воды.

Ксилол.

Ход анализа. Как описано выше, разлагают и выделяют олово из навески породы 1 г выпариванием с плавиковой, азотной и серной кислотами и сплавлением остатка с пиросульфатом калия (или, если необходимо, с едким натром). Экстрагируют иодид олова(IV) толуолом и реэкстрагируют сильно разбавленным раствором едкого натра.

Разбавляют водой до ~ 20 мл и добавляют 2 мл раствора молочной кислоты. Проверяют рН и доводят его значение до $2 \pm 0,1$. Переносят пипеткой 5 мл раствора салицилиденамино-2-тиофенола, перемешивают и оставляют стоять на 20 мин. Добавляют точно 10 мл ксилола, энергично встряхивают в течение 20 сек и оставляют до разделения фаз. Спустя 5 мин измеряют оптическую плотность органического экстракта в кюветках l 4 см на спектрофотометре при 415 нм. Холостую пробу готовят экстракцией и используют ее как раствор сравнения. Для построения калибровочного графика берут аликвотные части стандартного раствора, содержащие от 0 до 10 мкг Sn.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Onishi H., Sandell E. B., Geochim. Cosmochim. Acta, 12, 262 (1957).
2. Onishi H., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 14, 153 (1956).
3. Барсуков В. Л., Геохимия, 1, 36 (1957).
4. Hamaguchi H., Kuroda R., Onuma N., Kawabuchi K., Mitsubayashi T., Hosohara K., Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1039 (1964).
5. Ahrens L. H., Liebenberg W. R., Amer Mineral., 35, 571 (1950).
6. Hamaguchi H., Kawabuchi K., Onuma N., Kuroda R., Geochim. Cosmochim. Acta, 30, 335 (1964).
7. Понов М. А., Бюлл. научн.-технич. информации Центр. научно-исслед. института олова, сурьмы и ртути, 3, 38 (1962).
8. Stanton R. E., McDonald A. J., Trans. Inst. Min. Metall., 71, 27 (1961).
9. Martinet B., Chim. Anal., 43, 483 (1961).
10. Kerr G. O., unpublished work.
11. Huffjan C. Jr., Bartel A. J., U. S. Geol. Surv. Prof. Paper. 501-D, 1964.
12. De Laeter J. R., Jeffery P. M., J. Geophys. Res., 70, 2895 (1965).
13. Ross W. J., White J. C., Analyt. Chem., 33, 421 (1960).
14. Gilbert D. D., Sandell E. B., Mikrochem. J., 4, 491 (1960).
15. Tanaka K., Japan Analyst, 11, 332 (1962).
16. Newman E. J., Jones P. D., Analyst, 91, 406 (1966).
17. Gregory G. R. E. C., Jeffery P. G., Analyst, 92, 293 (1967).

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

По данным Кларка и Вашингтона [1], общее содержание титана в земных силикатных породах составляет 0,64%. Это значение согласуется с величиной 0,61%, приводимой Хевеши [2], который анализировал состав силикатных образцов, однако оно, вероятно, завышено. Завышение можно объяснить включением в расчет слишком большой доли основных и редких пород, обогащенных титаном, а также частично влиянием прежних анализов с завышенными результатами по титану [3].

Количество титана, присутствующего в отдельных силикатных породах, варьирует от <0,1% (некоторые граниты и другие кислые породы) до 10% и более (некоторые основные породы, например отдельные нориты). В общем в основных породах титана содержится значительно больше, чем в кислых, как это показано в табл. 42, составленной на основании опубликованных анализов изверженных силикатных пород Великобритании [4].

Таблица 42

Содержание титана
в некоторых силикатных породах

Тип породы	Ti, %
Гранит	0,11
Пикрит, перидотит и серпентин	0,27
Диорит и гранодиорит	0,67
Андезит и трахиандезит	0,79
Долерит, габбро и другие основные породы	1,23

Ион титана с трудом внедряется в силикатную решетку, и присутствие титана в материнской магме приводит главным образом к концентрированию его в аксессуарных минералах в процессе дифференциации магмы.

Известно несколько редко встречающихся титансодержащих силикатных минералов, идентифицированных в некоторых щелочных и известково-щелочных породах. Из титановых минералов чаще других встречаются рутил, ильменит, титано-железистый магнетит, сфен и перовскит.

Рутил и ильменит особенно устойчивы к выветриванию и появляются как таковые в осадочных породах. Другие титановые минералы, такие, как сфен и перовскит, могут аккумулироваться

таким же путем, но они могут и разлагаться. Титан, переходящий в раствор, подвергается гидролизу с последующим выделением в осадок. Поэтому содержание титана в осадочных образованиях того же порядка, что и в изверженных породах, т. е. составляет 0,2—1%, однако встречаются и более высокие концентрации в результате предпочтительного накопления или обогащения. В карбонатных породах титана меньше, в основном не более 0,1%, а чаще 0,01% Ti и даже меньше.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Минералы титана значительно устойчивее к разложению по сравнению с силикатной основой, в которой они встречаются, и поэтому в процессе химического анализа необходимо следить за тем, чтобы все частицы минералов полностью разложились. Большинство акцессорных минералов титана разлагают выпариванием до появления паров со смесью серной и плавиковой кислот. Если присутствует минерал перовскит в заметных количествах, некоторые частицы могут остаться неразложенными, хотя повторного выпаривания обычно достаточно для полного разложения. Смеси плавиковой кислоты с азотной или хлорной кислотой для этого разложения менее эффективны. Наиболее оптимальным приемом разложения, по-видимому, является однократное выпаривание досуха с серной и плавиковой кислотами с последующим сплавлением с пиросульфатом калия. Эту операцию можно проводить в одном платиновом тигле и использовать его также для удаления фтора, который в противном случае может оказывать помехи при определении титана.

Таблица 43

Молярные коэффициенты погашения некоторых реагентов на титан

Реагент	
Перекись водорода	740
Хромотроповая кислота	17 000 ^б
Тайрон	15 000
Диантипирилметан	13 000 ^а

^а По данным Поляк [5] — 18 000.

^б По данным многих исследователей, молярный коэффициент погашения комплекса титана с хромотроповой кислотой колеблется в интервале 11 000—13 000. Окач и Соммер, например, дают значение 12 000 [Chem. Listy, 50, 1711 (1956)].—
Прим. ред.

Первоначально для определения титана в породах, содержащих ≥ 2 —3% Ti, применялись весовые, а иногда титриметрические методы, но в настоящее время даже при более высоких содержаниях обычно применяют спектрофотометрические методы. Известно немало реагентов на титан, но лишь немногие из них обладают высокой специфичностью. Все они образуют окрашенные комплексы с титаном в кислых

растворах. Наиболее широкоизвестным из них, по-видимому, является перекись водорода, но хотя метод с этим реагентом и дает высокую точность, он не очень чувствителен, как это видно из данных табл. 43. К другим более чувствительным реагентам относятся хромотроповая кислота (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота)* и тайрон (1,2-диоксибензол-3,5-дисульфокислота). Менее подвержена помехам от ионов других металлов реакция с диантипирилметаном [5]**. Согласно табл. 43 методы, использующие три последних реагента, чувствительнее метода с перекисью водорода в 20 раз.

Определение перекисью водорода

Этот метод основан на образовании желтого комплекса титана с перекисью водорода в кислом растворе. Максимальное значение оптической плотности наблюдается при 400—410 нм (рис. 92). Имеются данные, подтверждающие, что положение максимума поглощения зависит в некоторой степени от условий проведения анализа, но поскольку область поглощения довольно широка, можно использовать для измерения любую волну в этом диапазоне без заметной потери чувствительности.

Ряд других металлов (ванадий, уран, ниобий, молибден и в некоторых случаях хром) также образуют с перекисью водорода окрашенные комплексы. Однако только ванадий, по-видимому, оказывает заметное мешающее влияние при определении титана в породах и минералах, но эти случаи редки. Максимум поглощения растворов, содержащих комплекс ванадия, находится при 460 нм, и поэтому имеется возможность определять как титан, так

* 2,7-Дихлорхромотроповая кислота, предложенная в качестве реагента на титан(IV) В. И. Кузнецовым и Н. Н. Басаргиным [ЖАХ, 16, 573 (1961)], превосходит хромотроповую кислоту по устойчивости в водных растворах и избирательности реакции [Басаргин Н. Н. и др., Зав. лаб., 28, 1311 (1962)], взаимодействует с титаном в среде 0,01—0,1 н. соляной или серной кислоты ($\epsilon=11\ 200$), обеспечивая точные воспроизводимые результаты в анализе пород и минералов при навеске образца 5—20 мг [Классова Н. С., Леонова Л. Л., ЖАХ, 19, 131 (1964); Нестеренко Г. В., Альмухамедов А. И., Геохимия, 8, 972 (1966)]. 2,7-Дихлорхромотроповая кислота введена в ассортимент органических реагентов на титан и выпускается промышленностью химических реактивов.— *Прим. ред.*

** Реагент тихромин [ЖАХ, 24, 384 (1969)] расширяет аналитические возможности в анализе титансодержащих образцов, по сравнению с диантипирилметаном он взаимодействует с титаном(IV) мгновенно в среде 0,1—3 н. соляной или серной кислоты ($\epsilon=10\ 200$), позволяет проводить определение титана в присутствии нитрат- и фосфат-ионов, а также органических оксикислот. Последние используют для связывания больших количеств вольфрама и молибдена без потери чувствительности реакции [Поляк Л. Я. и др., ЖАХ, 28, (1973)]. В минеральнокислых средах ниобий, тантал, олово, висмут и перхлорат-ион не образуют осадков с этим реагентом. Тихромин выпускается промышленностью химических реактивов.— *Прим. ред.*

и ванадий из одного раствора, измеряя оптические плотности при 400 и 460 нм. Затем концентрации обоих элементов могут быть вычислены из уравнений:

$$\lg I_0/I_{(400\text{нм})} = a [\text{Ti}] + b [\text{V}]$$

и

$$\lg I_0/I_{(460\text{нм})} = a' [\text{Ti}] + b' [\text{V}],$$

где a, a', b, b' — наклоны калибровочных графиков для титана и ванадия при обеих длинах волн.

Мешающее действие оказывают также железо, хром и никель — ионы элементов, обладающие окраской в растворе. Однако в силикатных породах только железо может находиться в заметных количествах, способных внести серьезную ошибку в анализы; этой ошибки можно избежать, добавляя известные количества фосфорной кислоты к анализируемому раствору и

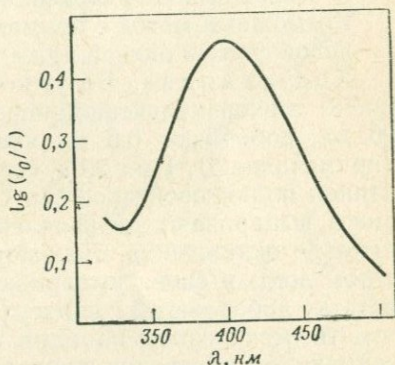


Рис. 92. Спектр поглощения комплекса титана с перекисью водорода (кюветы 1 4 см).

к стандартным растворам при построении калибровочного графика.

Фторид-ионы оказывают помехи при определении титана, ослабляя желтую окраску комплекса. Незначительное ослабление окраски наблюдается также в присутствии щелочных солей, лимонной и фосфорной кислоты, но при определении в силикатных породах эти компоненты не мешают. Высокие концентрации кислоты также могут быть причиной ослабления окраски, и для большинства целей применяют концентрацию серной кислоты 1,5—3 н. Хлорную кислоту можно использовать в концентрации до 3,5 М, а применения соляной кислоты следует избегать вследствие появления интенсивной окраски от железа(III) в этой среде.

Даже ничтожные количества платины, попадающие из старых тиглей в процессе сплавления с пиросульфатом, могут каталитически разлагать перекись водорода, что ведет к постепенному обесцвечиванию желтого титано-перекисного комплекса. Аналогичный процесс разложения перекиси водорода наблюдался с некоторыми образцами, содержащими заметные количества церия.

Методика

Реагент. *Перекись водорода*. 20%- или 30%-ный (по объему) раствор.

Раствор пиросульфата калия. Растворяют 20 г в воде и разбавляют до 100 мл.

Стандартный запасной раствор титана. Раствор готовят из титанилоксалата или фтортитаната калия непосредственно взвешиванием реагентов, выпариванием до появления паров с серной кислотой и разбавлением до соответствующего объема водой. Однако обе эти соли — гидраты, и титр их следует устанавливать осаждением титана аммиаком, купфероном или *N*-бензоилфенилгидроксиламинном и прокаливанием до окиси. Возможный метод с применением чистой металлической титановой фольги описан ниже (примечание 1).

Ход анализа. Берут точную навеску ($\sim 0,5$ г) (примечание 2) тонкоизмельченной породы в платиновый тигель емкостью 25 мл, добавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты (примечание 3), 1 мл 20 н. серной кислоты и 10 мл концентрированной плавиковой кислоты. Ставят тигель на горячую плиту и смесь выпаривают до появления паров серной кислоты. Оставляют до охлаждения, смывают стенки тигля небольшим количеством воды и снова выпаривают, на этот раз досуха. К сухому остатку добавляют 2 г пиросульфата калия и сплавляют в закрытом тигле в низком пламени горелки в течение минимального времени до получения прозрачного плава. Оставляют до охлаждения.

Выщелачивают плав водой, содержащей 10 мл 20 н. серной кислоты и переливают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл. Добавляют 5 мл фосфорной кислоты, раствор перемешивают, разбавляют до метки водой и снова тщательно перемешивают (примечание 4). Наполняют две кюветы спектрофотометра l 1 см этим раствором. В одну из них капают одну каплю раствора перекиси водорода и перемешивают маленькой стеклянной палочкой. Измеряют оптическую плотность этого окрашенного раствора относительно раствора в другой кювете, куда перекись водорода не добавляют. Измерения проводят в интервале 400—410 нм. Если значение оптической плотности при этих длинах волн будет гораздо меньше 0,1, измерение повторяют в кюветах l 4 см.

Построение калибровочного графика. Хотя этот метод менее чувствителен, он очень точен, и между оптической плотностью и концентрацией титана соблюдается линейная зависимость. Это позволяет применить калибровочный фактор для перевода измеренных плотностей в концентрации титана (оптическая плотность 1000 соответствует раствору, содержащему

11,56 мг TiO_2 в 100 мл). Можно использовать и калибровочный график. Его строят следующим образом.

Переносят аликвотные части 4—20 мл стандартного раствора титана, содержащие 2—20 мг TiO_2 , в отдельные мерные колбы емкостью 100 мл и наливают в каждую колбу по 5 мл фосфорной кислоты, 10 мл 20 н. серной кислоты и 10 мл раствора пиросульфата калия. Разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и определяют оптические плотности каждого раствора, наполняя ими по две кюветы спектрофотометра l 1 см и добавляя в одну из них по капле перекиси водорода; измеряют окраску раствора относительно раствора, не содержащего перекиси водорода, как описано выше при анализе образца. Строят зависимость оптической плотности от концентрации (рис. 93).

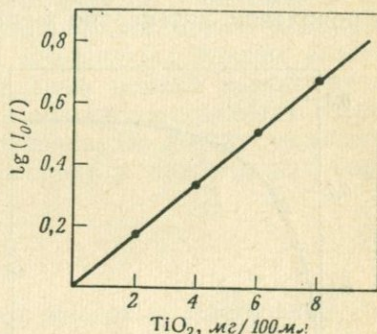


Рис. 93. Калибровочный график для определения титана перекисью водорода (кюветы l 1 см; λ 400 нм).

ПРИМЕЧАНИЯ

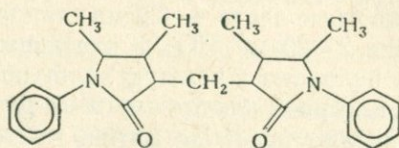
1. Для приготовления стандартного раствора титана из металлической фольги поступают следующим образом. Берут навеску фольги 0,149 г в стакан емкостью 150 мл, наливают 25 мл 20 н. серной кислоты и 50 мл воды и осторожно кипятят на горячей плите до полного растворения титана, что обычно занимает 3—4 ч. Затем добавляют по каплям разбавленный раствор перекиси водорода до обесцвечивания фиолетовой окраски раствора и появления очень слабой желтой окраски, избегая избытка перекиси. Бросают кусочек платины (пригодна платиновая крышка от тигля) и осторожно кипятят раствор до разложения титан-перекисного комплекса, что сопровождается полным обесцвечиванием раствора. Оставляют до охлаждения, переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, добавляют 25 мл 20 н. серной кислоты и разбавляют до метки водой. Тщательно перемешивают. Этот раствор содержит 0,5 мг/мл TiO_2 .

2. Для большинства силикатных пород достаточна навеска 0,5 г. Если количество анализируемого материала ограничено, возможно применение значительно меньших навесок; при этом количества реагентов и конечные объемы должны быть соответственно уменьшены.

3. Для проб, содержащих большие количества железа(II) или органического вещества, объем азотной кислоты необходимо увеличить.

4. Если анализируемый материал содержит больше, чем следовые, количества бария, при растворении плава появляется белый осадок. Такой раствор разбавляют до определенного объема и дают осадку осесть, пренебрегая затем его присутствием.

Метод с диантипирилметаном



XXXIV

Реакция Ti^{4+} с диантипирилметаном (XXXIV), приводящая к появлению интенсивно желтой окраски раствора, впервые описана Мининым [6] для фотометрического определения титана в присутствии железа, ванадия, фторидов и фосфатов. Поляк [5] провела более обширное изучение возможностей использования этого реагента, а Джеффри и Грегори [7] применили его для анализа руд, пород и минералов.

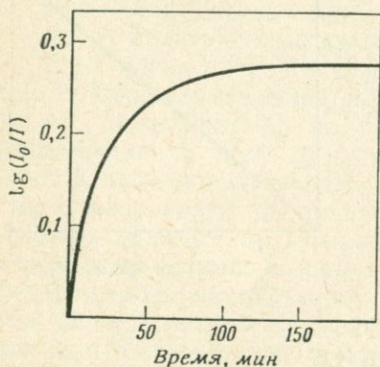


Рис. 94. Образование комплекса титана с диантипирилметаном (кюветы l 4 см; Ti 40 мкг/100 мл).

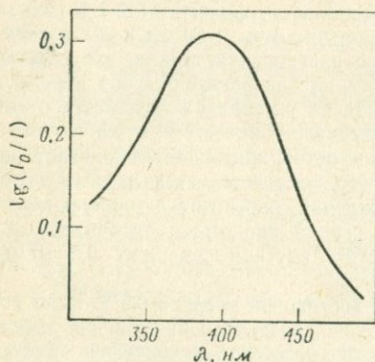


Рис. 95. Спектр поглощения комплекса титана с диантипирилметаном (кюветы l 4 см; Ti 40 мкг/100 мл).

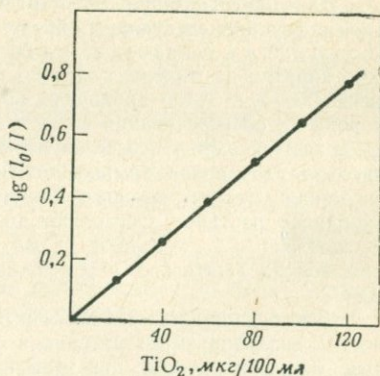


Рис. 96. Калибровочный график для определения титана диантипирилметаном (кюветы l 4 см; λ 380 нм).

Растворы диантипирилметана медленно разлагаются, особенно под действием прямого солнечного света. В процессе разло-

жения раствор постепенно желтеет; это явление можно значительно замедлить путем добавки аскорбиновой кислоты и сохранения раствора в темноте. Окраска с титаном появляется в разбавленной соляной или серной кислоте, некоторое снижение интенсивности ее наблюдается при концентрациях выше 4 н. по соляной кислоте. Хлорная кислота осаждает реагент. Окраска развивается быстро, достигая максимума спустя 3 ч (рис. 94), и устойчива в течение нескольких месяцев. Максимум поглощения наблюдается при 380 нм (рис. 95), закон Ламберта—Бера соблюдается до концентрации 400 мкг Ti в 100 мл (рис. 96).

На реакцию оказывают помехи немногие металлы. Ниобий и тантал осаждаются реагентом, что приводит к занижению результатов для титана, однако этого явления можно избежать, добавляя винную кислоту. Железо и ванадий в низших валентных состояниях не мешают. Небольшие помехи возникают от урана, молибдена и олова в случае присутствия каждого из них в количествах 3—4 мг в 100 мл раствора. От других элементов, присутствующих в обычных силикатных и карбонатных породах, помех не наблюдается.

Методика

Реагенты. *Раствор аскорбиновой кислоты.* Растворяют 10 г реагента в 100 мл воды.

Раствор диантипирилметана. Растворяют 5 г реагента и 5 г аскорбиновой кислоты в 150 мл 2 н. серной кислоты и смесь разбавляют водой до 500 мл. Хранят в темноте в склянке из темного стекла.

Стандартный рабочий раствор титана. В мерную колбу емкостью 500 мл переносят пипеткой 10 мл запасного раствора, содержащего 0,5 мг/мл TiO_2 , добавляют 83 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют до метки водой. Этот раствор содержит 10 мкг/мл TiO_2 .

Ход анализа. В случае гранитных и других кислых пород, содержащих мало титана, берут навеску 0,25 г, для большинства других силикатных пород достаточно 0,1 г.

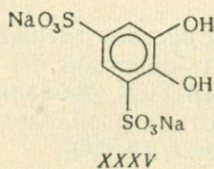
Берут точную навеску (около 0,1 г) тонкоизмельченной силикатной породы в платиновый тигель емкостью 10 мл и выпаривают до появления паров серной кислоты с 0,5 мл концентрированной азотной кислоты, 1 мл 20 н. серной кислоты и 4 мл плавиновой кислоты. Оставляют до охлаждения, смывают стенки тигля и снова выпаривают, на этот раз досуха. Сплавляют остаток с небольшим количеством пиросульфата (не более 2 г) до получения совершенно прозрачного плава. Растворяют этот плав в 2 н. соляной кислоте, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки 2 н. соляной кислотой.

Отбирают пипеткой аликвотную часть этого раствора с содержанием не более 500 мкг TiO_2 в мерную колбу емкостью 100 мл и приливают такое количество 2 н. соляной кислоты, чтобы довести общий объем этой кислоты до 50 мл. Добавляют 5 мл раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают, осторожно вращая колбу, и оставляют стоять на 30 мин. Приливают 25 мл раствора диантипирилметана, разбавляют до метки водой, тщательно перемешивают и оставляют стоять на 3 ч или на ночь. Измеряют оптическую плотность относительно раствора сравнения, содержащего то же количество анализируемого раствора, 50 мл 2 н. соляной кислоты, 5 мл аскорбиновой кислоты и разбавляют до метки в мерной колбе емкостью 100 мл — без добавления диантипирилметана. Измерение проводят на спектрофотометре при 380 нм в кюветах l 1 см или l 4 см.

Построение калибровочного графика. Для построения калибровочного графика отбирают аликвотные части стандартного раствора титана с содержанием 10 мкг/мл TiO_2 , разбавляют до метки соляной кислотой, аскорбиновой кислотой и раствором диантипирилметана, как описано выше. Аликвотные части 2—8 мл, содержащие 20—80 мкг TiO_2 , измеряют в кюветах l 4 см и аликвотные части 10—50 мл при содержании 100—500 мкг TiO_2 — в кюветах l 1 см.

Оптической плотности 1,000 соответствует содержание 153 мкг TiO_2 в 100 мл раствора (измерение в кюветах l 4 см).

Определение тайроном



Тайрон — тривиальное название динатриевой соли 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфокислоты (XXXV) — был использован Иё и Джонсом [8] для определения железа и Иё и Армстронгом [9] для одновременного определения железа и титана. Ригг и Вагенбауэр [10] изучали этот реагент применительно к определению титана в силикатных породах.

Комплекс, образуемый с титаном, имеет желтую окраску и максимум поглощения при 380 нм. Закон Ламберта—Бера соблюдается для концентраций титана по крайней мере до 4 мг/л. Однако оптическая плотность окрашенных растворов зависит от продолжительности хранения и от величины рН раствора.

Тщательный контроль условий, при которых производится определение, обязателен.

Мешающего влияния железа можно избежать путем восстановления его до низшей валентности тиогликолевой кислотой. Применялся и тиосульфат натрия, однако он не рекомендуется из-за тенденции выделять серу при низких значениях pH, что ведет к помутнению растворов. Другие элементы, встречающиеся в силикатных породах, по-видимому, не мешают определению, за исключением ванадия, хрома, меди, вольфрама, молибдена и урана, когда они присутствуют в необычно больших количествах, как, например, в некоторых редких породах и минералах. Пределы допустимых концентраций указаны в табл. 44.

Таблица 44

Допустимые пределы для 0,01 %-ной ошибки при анализе пород, содержащих 0,50 % TiO_2 [10]

Компонент	Содержание в породе, %	Компонент	Содержание в породе, %
Cr_2O_3	0,84	WO_3	0,19
V_2O_3	0,13	MoO_3	0,01
CuO	0,06	U_3O_8	> 0,6

Методика

Реагенты. Раствор титрона. Растворяют 5 г реагента в воде и разбавляют водой до 100 мл. При первом появлении желтой окраски заменяют новым раствором.

Раствор тиогликолевой кислоты. Разбавляют 2 мл кислоты водой до 100 мл.

Уксусная кислота, 1 н. раствор.

Буферный раствор. Растворяют 136 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды и добавляют 390 мл ледяной уксусной кислоты.

Ход анализа. Описанный ниже метод применим к породам, содержащим до 1,0 % TiO_2 . Для пород с большим содержанием титана ход анализа остается таким же, но для фотометрирования отбирают меньшую аликвотную часть.

Берут точную навеску (около 0,1 г) тонкоизмельченного материала в платиновый тигель емкостью 10 мл и разлагают выпариванием со смесью плавиковой, серной и азотной кислот, как описано в предыдущем разделе. Избыток серной кислоты удаляют выпариванием досуха на горячей плите и сплавляют остаток с небольшим количеством пиросульфата калия. Оставляют плав до

охлаждения и выщелачивают его 50 мл 1 н. уксусной кислоты. Имеющийся на этой стадии остаток может быть сульфатом бария, который отфильтровывают на маленький плотный фильтр, промывают небольшим количеством воды и отбрасывают. Неразложившихся частиц минерала не должно быть. Объединяют фильтрат и промывные воды и разбавляют водой в мерной колбе емкостью 100 мл. Концентрация уксусной кислоты должна составлять 0,5 н.

Переносят 10 мл этого раствора пробы в мерную колбу емкостью 50 мл и добавляют реагенты в следующей последовательности: 25 мл буферного раствора, 5 мл водного раствора тайрона, 2 мл раствора тиогликолевой кислоты. На этой стадии анализа рН раствора должен быть 3,8. Взбалтывают содержимое колбы, разбавляют водой до метки и снова тщательно перемешивают. Оставляют колбы стоять не менее чем на 1 ч (а лучше на ночь) и измеряют оптические плотности на спектрофотометре при 380 нм.

Построение калибровочного графика. Калибровочными факторами в этом определении пользоваться нельзя, так как измеряемые оптические плотности будут меняться в зависимости от продолжительности развития окраски. Стандартный рабочий раствор титана, необходимый для построения калибровочного графика, готовят из запасного раствора, добавляя 30 мл ледяной уксусной кислоты к аликвотной части 10 мл и разбавляя до 500 мл водой в мерной колбе. Этот раствор содержит 10 мкг TiO_2 в 1 н. уксусной кислоте. Чтобы построить калибровочный график, переносят аликвотные части этого раствора 2—10 мл с содержанием 20—100 мкг TiO_2 в отдельные мерные колбы емкостью 50 мл и продолжают процедуру, как описано выше для анализируемого раствора. При анализе проб проверяют одновременно хотя бы одну точку на калибровочном графике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clarke F. W., Washington H. S., U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 124, 1924.
2. Hevesy G. V., Alexander E., Wurstlin K., Zeit. Anorg. Chem., **194**, 316 (1930).
3. Tatlock D. B., Geochim. Cosmochim. Acta, **30**, 123 (1966).
4. Guppy E. M., Chemical Analyses of Igneous Rocks, Metamorphic Rocks and Minerals 1931—54, Mem. Geol. Surv. Gt. Brit. 1956.
5. Поляк Л. Я., ЖАХ, **17**, 206 (1962).
6. Минин А. А., Ученые записки Пермского университета, **9**, 177 (1955).
7. Jeffery P. G., Gregory G. R. E. C., Analyst, **90**, 177 (1965).
8. Yoe J. H., Jones A. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 111 (1944).
9. Yoe H., Armstrong A. R., Analyt. Chem., **19**, 100 (1947).
10. Rigg T., Wagenbauer H. A., Analyt. Chem., **33**, 1347 (1961).

УРАН

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Обзоры геохимии урана и тория опубликованы Адамсом с сотр. [1], Туровским [2] и Уитфилдом [3]. В табл. 45 обобщены данные о распространенности, взятые из указанных других источников.

Как и у некоторых других элементов, в отдельных типах пород концентрация урана подвержена региональным изменениям. Так, Ингерсон [4] описал граниты из батолита Южной Калифорнии с содержанием урана $(3-6) \cdot 10^{-4}\%$, в то время как граниты из Белых Гор в Новом Хамшире содержат $(12-14) \cdot 10^{-4}\%$ урана.

Некоторые исследователи, в том числе Свенсон [5], отметили концентрирование урана в сланцах морского происхождения, содержащих сульфиды и карбонатизованный материал. Свенсон считает, что обычные морские сланцы содержат $(1-4) \cdot 10^{-4}\%$ урана главным образом в таких минералах, как циркон и сфен; черные сланцы с содержанием органического вещества 2% и более могут содержать до $2,5 \cdot 10^{-2}\%$ урана, связанного частично с включениями фосфатов и частично с органическим материалом.

Среднее отношение содержаний тория и урана в земной коре составляет $\sim 3,5$, и с несущественными отклонениями это отношение сохраняется как средняя величина для основных типов пород. Однако отдельные значения варьируют весьма существенно. Для обоих элементов имеет место тенденция к повышению концентрации с увеличением содержания кремния в породе. Некоторая часть тория и урана содержится в силикатных минералах, но большая часть встречается в виде аксессуарных минералов,

Таблица 45

Содержание урана в некоторых типах пород

Тип породы	U, $n \cdot 10^{-4}\%$
Гранитные	4
Промежуточного характера	3
Основные	1
Ультраосновные	0,01
Сланцы	4
Песчаники и кварциты	0,4
Карбонатные	2

особенно циркона, торита, апатита, монацита, сфена и ксенотима.

Повышенный интерес, проявленный в последние десятилетия к урану, привел к интенсивным минералогическим исследованиям урановых месторождений и стимулировал появление описания большого числа новых минералов. К первичным урановым минералам относятся урановая смолка, коффинит, уранинит и алланит. В окисленной зоне U(IV) переходит в U(VI), образуя большую группу минералов, содержащую группу UO_2^{2+} включая комплексные сульфаты, карбонаты, арсенаты, ванадаты и фосфаты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА

Один из наиболее чувствительных и широко применяемых методов основан на измерении флуоресценции соединений урана в расплавах [6]. Интенсивность флуоресценции зависит от применяемой среды, а также от условий, при которых проводится плавление. Некоторые элементы повышают, другие, наоборот, гасят флуоресценцию, и поэтому для применения метода к силикатным породам уран необходимо предварительно отделять. Полярнографические методы также широко применяются для определения урана, однако обычно они менее чувствительны, чем современные фотометрические методы.

Фотометрические методы

Известно немало фотометрических реагентов на уран. Среди них нет достаточно чувствительных, пригодных для анализа силикатных пород, хотя некоторые из этих реагентов прежде применялись для указанной цели. К ним можно отнести роданид [7], образующий с ураном комплекс, окрашенный в желтый цвет, и перекись водорода, также образующую желтую окраску в щелочном растворе [8]. К более чувствительным реагентам, предложенным для определения урана, относятся дибензоилметан [9, 10], арсеназо I* [11], 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) [12] и 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР) [13]. Коэффициенты молярного погашения комплексов урана с этими реагентами имеют порядок 35 000, однако мешающее действие многих элементов вызывает необходимость предварительного отделения.

Арсеназо III [14, 15] применяли для анализа без предварительного тщательного отделения урана от других элементов, однако мешающее влияние значительно, и поэтому рекомендуется метод отделения. Коэффициент молярного погашения комплекса

* Впервые арсеназо I синтезирован и предложен как реагент на уран Кузнецовым В. И. [ДАН СССР, 31, 895 (1941)]. — Прим. ред.

урана составляет около 100 000. Спектр поглощения (рис. 97) имеет максимум при 662,5 нм с очень острым пиком. При работе на спектрофотометре необходимо тщательно следить, чтобы измерение оптических плотностей проводилось точно при указанном значении. Целесообразно приготовить раствор для калибровки и измерения с ним делать одновременно с анализируемым раствором, поскольку время от времени могут иметь место незначительные изменения в наклоне калибровочной прямой. Сам реагент значительно поглощает при длине волны < 600 нм, поэтому все измерения оптической плотности проводят относительно холодного раствора, содержащего то же количество реагента арсеназо III. Комплексообразование происходит между реагентом и ураном (IV).

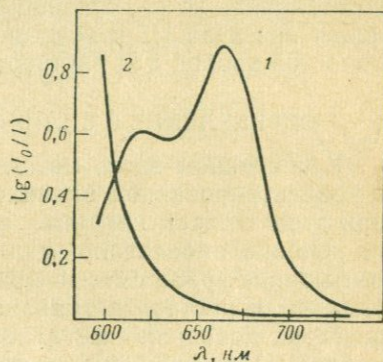


Рис. 97. Спектр поглощения комплекса урана с арсеназо III.

1 — комплекс урана; 2 — реагент.

Отделение урана

Нитрат уранила заметно растворим во многих органических растворителях, и для выделения урана из водных растворов часто применяют экстракционные методы. Эффективность отделения очень сильно зависит от природы и содержания других компонентов в растворе. Небольшие количества других металлов обычно экстрагируются с ураном в органическую фазу. Для экстрагирования пригодны многие органические растворители, но чаще других применяется диэтиловый эфир.

Для выделения урана из растворов используются методы ионного обмена. Коркиш и Аррениус [16] применяли сильноосновной анионит (дауэкс 1×8 в нитратной форме) для отделения урана, тория, редкоземельных элементов, кадмия, висмута и свинца от всех других элементов, присутствующих в глубоководных морских отложениях. В последней работе Хазана с сотр. [17] для отделения урана и свинца от других элементов, присутствующих в силикатной породе, использована адсорбция из солянокислого раствора, содержащего метиленгликоль. Однако методы ионного обмена не нашли широкого применения для определения урана в силикатных породах.

Один из методов, обычно используемых для выделения урана из пород, руд и минералов, состоит из вымывания его с колонки,

наполненной целлюлозой и окисью алюминия [18—20], смесью эфира и азотной кислоты. Этот метод отделения нашел широкое применение и детально описан; ниже он приводится для случая определения урана в силикатных породах. Небольшие количества тория и циркония могут проходить через колонку с целлюлозой — окисью алюминия, что завышает результаты на уран при окончательном фотометрическом определении с реагентом арсеназо III. Этой ошибки можно избежать, если делить раствор на две части и в одной из них нереакционноспособный уран (VI) восстановить до реакционноспособного урана (IV). После добавления арсеназо III невосстановленный раствор может служить холостой пробой для раствора, в котором уран восстановлен.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

В описанном здесь методе кремний удаляют выпариванием с концентрированной плавиковой и азотной кислотами, получая при этом остаток нитратов, используемых для отделения урана на колонке, наполненной целлюлозой и окисью алюминия. После вымывания урана смесью эфира и азотной кислоты растворитель удаляют и раствор разбавляют до метки. К аликвотной части раствора добавляют металлический цинк для восстановления урана (VI) до урана (IV) и измеряют оптическую плотность комплекса урана с арсеназо III относительно второй, невосстановленной, аликвотной части раствора.

Методика

Реагенты. *Диэтиловый эфир.*

Нитрат железа (III).

Аскорбиновая кислота.

Порошкообразная целлюлоза.

Активированная окись алюминия. Измельчают до 100—200 меш.

Винная кислота.

Цинк гранулированный. Вес гранулы ~ 0,5 г.

Раствор арсеназо III. Растирают 50 мг кристаллического реагента с 1 мл воды и 2 каплями 2,5 М раствора едкого натра. Переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 50 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до метки. Ежедневно готовят свежий раствор.

Стандартный запасной раствор урана. Растворяют 0,118 г окиси урана в нескольких миллилитрах концентрированной азотной кислоты и раствор выпаривают досуха. Остаток смачивают водой, добавляют соляную кислоту и снова выпаривают досуха. Растворяют остаток хлоридов в воде и разбавляют раствор до 1 л. Раствор содержит 100 мкг/мл урана.

Стандартный рабочий раствор урана. Разбавляют 5 мл запасного раствора водой до 250 мл в мерной колбе. Раствор содержит 2 мкг/мл урана.

Оборудование. Для каждого образца необходима стеклянная колонка и палочка (рис. 98). Колонку делают из боросиликатного стекла, внутренний диаметр 2 см.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 2,5 г) тонкоизмельченной силикатной породы в платиновую чашку, смачивают водой, добавляют 20 мл концентрированной плавиковой кислоты и 20 мл концентрированной азотной кислоты. Ставят чашку на кипящую водяную баню и выпаривают до суха. Оставляют до охлаждения, добавляют 5 мл концентрированной плавиковой кислоты и 5 мл концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают до суха. Повторяют выпаривание до суха с небольшими объемами концентрированной азотной кислоты для разложения комплексных фторидов и удаления (кроме следов) плавиковой кислоты. Оставляют до охлаждения, применяют 10 мл 4 н. азотной кислоты и нагревают до полного растворения остатка (примечание 1). Добавляют к теплomu раствору 3 г винной кислоты и 3 г нитрата железа (III) и перемешивают до полного растворения. Насыпают достаточное коли-

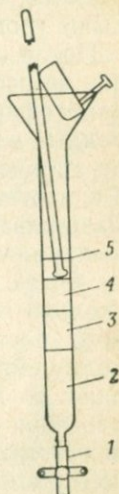


Рис. 98. Прибор для хроматографического отделения урана.

1 — трубка из полихлорвинила; 2 — целлюлоза; 3 — окись алюминия; 4 — анализируемый образец; 5 — уровень растворителя.

чество порошкообразной целлюлозы, чтобы получить рыхлую смесь, перемешивают стеклянной палочкой и оставляют стоять.

Отделение на колонке. Собирают стеклянную колонку, как показано на рис. 98. Приготавливают также смесь из эфира и азотной кислоты, осторожно вливая в диэтиловый эфир такое количество свежей концентрированной азотной кислоты, чтобы получить отношение эфира к азотной кислоте 97 : 3. Для каждой колонки необходимо около 300 мл смеси.

Наполняют стеклянную трубку смесью растворителей, засыпают целлюлозу и уплотняют палочкой содержимое колонки для удаления воздуха и получения однородной массы. Когда первые порции целлюлозы осядут, массу уплотняют и добавляют еще целлюлозы. Продолжают наполнение колонки до тех пор, пока уплотненный слой целлюлозы достигнет высоты ~ 8 см. Дают растворителю стечь, добавляя при этом достаточное количество окиси алюминия с таким расчетом, чтобы в верхней части

колонки получился слой высотой 2 см. Следят за тем, чтобы верхний уровень растворителя не опускался ниже верхнего уровня слоя окиси алюминия. Затем наливают в колонку растворитель и переносят смесь целлюлозы, содержащую адсорбированную пробу, в верхнюю часть колонки, снова пользуясь палочкой для уплотнения целлюлозы. Тщательно смывают платиновую чашку растворителем и переносят промывную жидкость на колонку. Открывают полихлорвиниловый кран внизу колонки и собирают элюат в коническую колбу емкостью 500 мл, содержащую 50 мл воды. Для элюирования применяют 250 мл смеси эфир—азотная кислота, следя за тем, чтобы уровень растворителя был всегда выше уровня целлюлозы в колонке.

После окончания процесса вымывания коническую колбу ставят на асбест, покрывающий водяную баню, и медленно выпаривают эфир (примечание 2). Когда весь эфир выпарен, переносят водный раствор в стакан емкостью 150 мл и выпаривают досуха на горячей плите. Оставляют до охлаждения, добавляют 5 мл 4 н. азотной кислоты и 2 мл концентрированной хлорной кислоты. Выпаривают досуха. Приливают 2 мл хлорной кислоты и снова выпаривают досуха.

Фотометрическое определение. Добавляют несколько миллилитров 6 н. соляной кислоты и нагревают до полного растворения. Охлаждают, переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл при помощи 6 н. соляной кислоты, разбавляют до метки кислотой и тщательно перемешивают. Из этого раствора отбирают две аликвотные части по 20 мл. Одну из них переносят в стакан емкостью 150 мл, а другую в сухую мерную колбу емкостью 25 мл. К раствору в мерной колбе добавляют 5 мл раствора арсеназо III, разбавляя раствор до метки, тщательно перемешивают и оставляют стоять.

Раствор в стакане выпаривают досуха на горячей плите. Добавляют 3 мл 6 н. соляной кислоты и смесь нагревают до полного растворения. Переносят раствор в пробирку и разбавляют кислотой с таким расчетом, чтобы получить общий объем ~ 10 мл; добавляют 50 мг аскорбиновой кислоты, 3 гранулы металлического цинка (около 1,5 г) и оставляют для восстановления на 15 мин. Сливают раствор в мерную колбу емкостью 25 мл, содержащую точно 5 мл раствора арсеназо III, следя за тем, чтобы в колбу не попал металлический цинк. Промывают пробирку, сливая промывную жидкость в колбу, и разбавляют до метки 6 н. соляной кислотой. Охлаждают до комнатной температуры, доводят объем до метки 6 н. соляной кислотой и тщательно перемешивают.

Измеряют оптическую плотность в кюветах / 4 см на спектрофотометре при 662,5 нм, используя в качестве раствора сравнения невосстановленный раствор. Измеряют также оптическую

плотность стандартного раствора, содержащего 10 мкг урана, приготовленного методом, описанным в разделе «Построение калибровочного графика». Все измерения проводят в течение 30 мин после приготовления растворов.

Построение калибровочного графика. Помещают аликвотные части стандартного раствора 0—5 мл с содержанием 0—10 мкг урана в пробирки емкостью 30 мл и разбавляют водой до общего объема 5 мл. Помещают в каждую пробирку по 5 мл концентрированной соляной кислоты, ~50 мг аскорбиновой кислоты и 3 гранулы цинка. Оставляют на 15 мин для восстановления, переносят каждый раствор в свою мерную колбу емкостью 25 мл, содержащую 5 мл раствора арсеназо III, и разбавляют до метки 6 н. соляной кислотой, как описано выше. Измеряют оптическую плотность растворов, содержащих уран, в кюветах l 4 см на спектрофотометре при

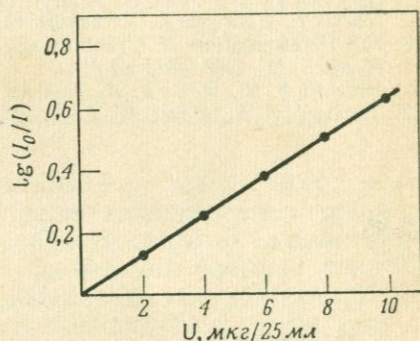


Рис. 99. Калибровочный график для определения урана с использованием арсеназо III (кюветы l 4 см; λ 662,5 нм).

662,5 нм, используя для сравнения раствор, не содержащий урана. Строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации урана (рис. 99).

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Если заметное количество пробы остается неразложившимся, раствор снова выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют приблизительно пятикратное количество перекиси натрия, перемешивают и ставят чашку в муфель, нагретый до 480 °С, на 20 мин. Чашку вынимают, охлаждают, помещают ее в стакан емкостью 400 мл и приливают 25 мл воды, а затем концентрированной азотной кислоты до слабокислой реакции раствора. Ставят стакан на горячую плиту на 10 мин, затем споласкивают и удаляют платиновую чашку. Раствор выпаривают на водяной бане досуха, приливают 10 мл 4 н. азотной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и снова нагревают на водяной бане до получения прозрачного раствора. Оставляют до охлаждения и затем продолжают анализ, как описано выше.

2. Если добавить недостаточное количество воды, может произойти бурная реакция окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adams J. A. S., Osmond J. K., Rogers J. J. W., Phys. Chem. Earth, 3, 298 (1959).

2. *Туровский С. Д.*, *Геохимия*, 2, 199 (1957).
3. *Whitfield J. M., Rogers J. J. W., Adams J. A. S.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 17, 248 (1959).
4. *Ingerson E.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 5, 27 (1954).
5. *Swanson V. E.*, *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 356-C, 1961.
6. *Strasheim A.*, *Spectrochim. Acta*, 4, 200 (1950).
7. *Neitzel O. A., DeSesa M. A.*, *Analyt. Chem.*, 29, 756 (1957).
8. *Harvey C. O.*, *Bull. Geol. Surv. Gt. Brit. (3)*, 43 (1951).
9. *Yoe J. H., Will F., Black R. A.*, *Analyt. Chem.*, 25, 1200 (1953).
10. *Umezaki Y.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 769 (1963).
11. *Holcomb H. P., Yoe J. H.*, *Analyt. Chem.*, 32, 616 (1960).
12. *Cheng K. L.*, *Analyt. Chem.*, 30, 1027 (1958).
13. *Florence T. M., Farrar Y.*, *Analyt. Chem.*, 35, 1613 (1963).
14. *Singer E., Matucha M.*, *Zeit. Anal. Chem.*, 191, 248 (1962).
15. *Немодрук А. А., Глухова Л. П.*, *ЖАХ*, 21, 688 (1966).
16. *Korkisch J., Arrhenius G.*, *Analyt. Chem.*, 36, 850 (1964).
17. *Hazan I., Korkisch J., Arrhenius G.*, *Zeit. Anal. Chem.*, 213, 182 (1965).
18. *The Determination of Uranium and Thorium*, *Nat. Chem. Lab., D. S. I. R. H. M. S. O.*, 1963 (2nd ed.).
19. *Burstall F. H., Wells R. A.*, *Analyst*, 76, 396 (1951).
20. *Adams J. A. S., Maeck W. J.*, *Analyt. Chem.*, 26, 1635 (1954).

48 ГЛАВА

ВАНАДИЙ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Повсеместное распространение ванадия в изверженных и осадочных породах было отмечено многими исследователями и систематизировано Берtrandом [1]. Еще ранее, в 1930 г., Пондал [2] сообщил, что содержание ванадия в основных силикатных породах в несколько раз больше, чем в кислых породах, содержащих его очень мало. Более поздние анализы подтвердили эти выводы, как явствует из обобщения Тейлора [3]. Некоторые типичные данные по содержанию ванадия, взятые из работ [4, 5] и других источников, приведены в табл. 46.

Данные, приведенные для каждой группы силикатных пород, можно рассматривать лишь как округленные средние значения, поскольку для каждого класса наблюдается значительный диапазон в содержании ванадия; например, Арнс [6] для серии из 27 образцов гранитов (округ Онтарио, Канада) приводит значения от $5,5 \cdot 10^{-4}$ до $630 \cdot 10^{-4}\%$, хотя большинство из них попадает в интервал $(5,5-50) \cdot 10^{-4}\%$. Концентрирование ванадия в основных породах происходит главным образом во фракции

Таблица 46

Содержание ванадия
в некоторых силикатных породах

Тип породы	V, $n \cdot 10^{-4}$ %
Ультраосновные	130
Основные (базальты)	250
Промежуточного состава	130
Граниты	20
Сланцы	130
Песчаники	20
Карбонаты	20

железных руд и особенно связано с титаножелезистым магнетитом. Встречаются некоторые магнетиты, содержащие около 2% ванадия; это важный промышленный источник элемента; однако более обычные значения 0,1—0,4%.

Гольдшмидт [7] заметил, что концентрирование ванадия в минералах железа возможно благодаря близости ионных радиусов V^{3+} ($r=65 \text{ \AA}$) и Fe^{3+} ($r=67 \text{ \AA}$). Поэтому относительный недостаток железа (III) на ранних стадиях эволюции магмы может объяснить относительно малые количества ванадия в этих породах.

Некоторые битуминозные и карбонатизованные сланцы морского происхождения содержат аномально большие количества ванадия, для которых указывается органическое происхождение. В песчаниках и известняках ванадия очень мало, хотя и известны отклонения, когда благодаря пористости этих пород происходят накопления ванадийсодержащих битумов или углеводородов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Прежде для определения ванадия в породах при высоком его содержании применялись объемные методы. В настоящее время эти методы заменены спектрофотометрическими и спектрографическими, которые применимы не только для силикатов с высоким содержанием ванадия, но и для гранитов и других пород, содержащих лишь $n \cdot 10^{-4}$ % V.

Одной из простейших методик определения ванадия является измерение оптической плотности щелочных растворов ванадатов в ультрафиолетовой области спектра. Многие элементы оказывают мешающее действие, поэтому необходимо предварительное их отделение, например, экстракцией хлороформом комплекса ванадия с оксидом в сочетании с отделением на катионите, как описано Йошимурой и Мураками [8].

Для анализа силикатных пород предложено несколько фотометрических методов, из которых три детально описаны ниже. В этих методах используются соответственно желтая окраска,

образуемая ванадием с вольфраматом в растворе фосфорной кислоты, фиолетовая окраска комплекса, образуемого с *N*-бензоило-*o*-толилгидроксиламином в 6 н. соляной кислоте, и коричневая окраска соединения, образующегося в результате окисления ванадатом диаминобензидина*.

Фосфовольфраматный метод

Ванадий образует с вольфраматом щелочного металла в растворах, содержащих фосфорную кислоту, комплекс, окрашенный в желтый цвет. Желтый раствор имеет максимум оптической плотности в ультрафиолетовой области спектра, но измерения удобнее проводить при 400 нм в пределах возможностей простейшего спектрофотометра. Закон Ламберта—Бера соблюдается для интервала концентраций, превышающих обычно встречающиеся в силикатных породах (рис. 100). Реакция недостаточно чувствительна для непосредственного применения к си-

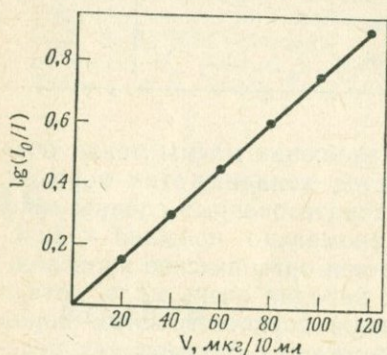


Рис. 100. Калибровочный график для определения ванадия фосфовольфраматным методом (куветы l 2 см; λ 400 нм).

ликатным породам, поэтому необходимо применять метод концентрирования ванадия. В описываемом ниже методе, заимствованном из работы Беннета и Пикупа [9], введена стадия экстракции, при которой ванадий извлекается из разбавленного уксуснокислого раствора в виде комплекса с оксином.

Методика

Реагенты. Раствор оксина. Растворяют 1 г реагента в 100 мл 2 н. уксусной кислоты.

Хлороформ.

Серная кислота, 6 н.

* Для анализа пород и минералов после щелочного разложения образца можно использовать новый реагент невазол-НС, предложенный для фотометрического определения микроколичеств ванадия (IV) [Авт. свид. СССР № 256334, бюлл. изобр., № 34, 1969; Зав. лаб., 35, 411 (1969)]. Реакция протекает в кислой среде (рН 1,5—3,5; $\epsilon = 22\ 000$), что обеспечивает устойчивость состояния V(IV), повышенную избирательность к маскирующим веществам и катионам (Cr, Mo, W, Ni, Co, Al и др.). — Прим. ред.

Фосфорная кислота, 5 н.

Раствор вольфрамата натрия. Растворяют 8,25 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды.

Стандартный запасной раствор ванадия. Растворяют 0,2296 г кристаллического метаванадата аммония в воде и раствор разбавляют водой до 500 мл. Раствор содержит 200 мкг/мл V. *Стандартный рабочий раствор ванадия*. Разбавляют запасной раствор водой так, чтобы получить рабочий раствор с содержанием 10 мкг/мл V.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 0,5 г) тонкоизмельченного материала в платиновый тигель, добавляют 3 г безводного карбоната натрия и 0,1 г нитрата калия (примечание 1). Сплавляют смесь на горелке Бунзена в течение 30 мин (в случае трудноразлагаемых минералов этот процесс идет дольше), оставляют до охлаждения. Выщелачивают плав горячей водой, фильтруют через фильтр средней плотности или очень плотный, тщательно промывают остаток горячим 2%-ным раствором соды. Остаток отбрасывают и объединяют фильтрат и промывные воды.

Переносят этот раствор или соответствующую аликвотную часть, содержащую не более 60 мкг ванадия, в делительную воронку емкостью 100 мл, добавляют 2 капли раствора индикатора метилового оранжевого и титруют 6 н. серной кислотой до эквивалентной точки. Взбалтывая, перемешивают раствор для возможно более полного удаления углекислоты, добавляют 1 мл раствора оксина и 3 мл хлороформа. Встряхивают раствор в течение 1 мин для экстракции комплекса ванадия, окрашенного в темный цвет, оставляют фазы для разделения и удаляют хлороформный слой. Промывают воронку небольшим количеством хлороформа. Добавляют еще 0,5 мл раствора оксина и 3 мл хлороформа и вновь экстрагируют, встряхивая раствор 1 мин. Если экстракт имеет заметную темную окраску, экстрагирование повторяют в третий раз. Водный раствор отбрасывают.

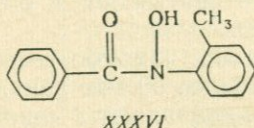
Собирают все хлороформные экстракты в маленький платиновый тигель, добавляют 0,1 г соды и дают хлороформу испариться. Сжигают органическое вещество и остаток сплавляют для перевода всего ванадия в ванадат. Плав растворяют нагреванием с 2—3 мл воды, переносят в мерную колбу емкостью 10 мл, приливают 1 мл 6 н. серной кислоты, 1 мл 5 н. фосфорной кислоты и 0,5 мл раствора вольфрамата натрия. Нагревают раствор до кипения, охлаждают и разбавляют до метки водой. Измеряют оптическую плотность раствора относительно воды в кюветах 1/2 см на спектрофотометре при 400 нм. Измеряют также оптическую плотность холостого раствора, приготовленного таким же путем, как и анализируемый, но без пробы.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части стандартного рабочего раствора ванадия 1—6 мл, содержащие 10—60 мкг V, в отдельные мерные колбы емкостью 10 мл и добавляют в каждую серную кислоту, фосфорную кислоту и раствор вольфрамата натрия, как описано выше для анализируемого раствора. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации ванадия (рис. 100).

ПРИМЕЧАНИЕ

Исключение нитрата калия приводит к заниженным результатам на ванадий, особенно для пород, обогащенных закисным железом. Однако продолжительного нагревания проб с флюсом, содержащим реакционноспособный нитрат калия или другой окислитель, следует избегать, так как это приводит к заметному разрушению платинового тигля.

Определение N-бензоил-о-толилгидроксиламином



В качестве реагентов на ванадий предложено несколько производных гидроксиламина, но очень немногие сочетают достаточную чувствительность с необходимой избирательностью, чтобы применять их для определения ванадия в силикатных породах без предварительного отделения от мешающих элементов. Одним из реагентов, использованных для этой цели, является N-бензоил-о-толилгидроксиламин (XXXVI), образующий с ванадием в сильноокислом растворе комплекс, окрашенный в фиолетовый цвет [10] и легко растворимый в органических растворителях. Коэффициент молярного погашения комплекса 5250, закон Ламберта—Бера соблюдается в интервале концентраций 0—60 мкг ванадия в 10 мл экстракта (рис. 101). Максимум поглощения в спектре наблюдается при 510 нм (рис. 102). Реакция протекает только с ванадием(V), и если аликвотные части стандартного раствора ванадия перед развитием окраски комплекса не окислить, то калибровочные графики могут быть занижены. Для этого окисления применяют водный раствор перманганата калия, приливая его по каплям до появления избытка. Хлор, выделяющийся из добавляемой соляной кислоты, удаляют при помощи сульфаминовой кислоты.

Джеффри и Керр [11] применяли N-бензоил-о-толилгидроксиламин для определения ванадия в силикатных породах и минералах, они предложили метод, подробно описанный ниже. Наи-

более серьезные помехи оказывает титан, который дает с реагентом комплекс, интенсивно окрашенный в желтый цвет. Эту окраску можно полностью подавить, добавляя небольшое количество фторида натрия.

Этот реагент дает также желтые окраски с золотом и платиной. Однако золото и платина встречаются в силикатных породах в количествах, недостаточных, чтобы оказывать мешающее влияние на определение ванадия, но платина, попадающая из платиновой посуды, может полностью исказить фиолетовую окраску от пород, содержащих лишь $n \cdot 10^{-4}\%$ ванадия. По этой

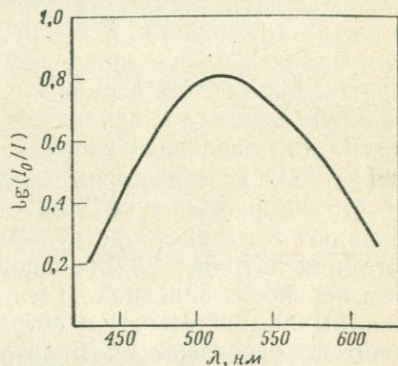
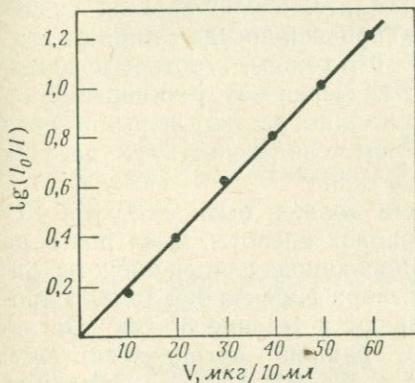


Рис. 101. Калибровочный график для определения ванадия N-бензоил-о-толилгидроксиламином (кюветы l 2 см; λ 510 нм).

Рис. 102. Спектр поглощения комплекса ванадия с N-бензоил-о-толилгидроксиламином (кюветы l 2 см; V 40 мкг/10 мл).

причине следует избегать продолжительного сплавления в платиновых тиглях и по возможности использовать разложение в посуде из тефлона или кварца, особенно для образцов с низким содержанием ванадия.

Комплекс, образуемый ванадием с N-бензоил-о-толилгидроксиламином, растворим в ряде органических растворителей. Растворы в четыреххлористом углероде, хлороформе, изобутилметилкетоне и толуоле дают аналогичные калибровочные графики. Хлороформа следует избегать из-за возможных помех, обусловленных следами спирта, который усиливает желтую окраску комплекса. Наиболее удобным растворителем является четыреххлористый углерод.

Методика

Реагенты. N-Бензоил-о-толилгидроксиламин. Растворяют 0,02 г перекристаллизованного реагента в 100 мл четыреххлористого углерода. Получение реагента описано в работе [10].

Раствор перманганата калия. Готовят $\sim 0,02$ М раствор.
Раствор сульфаминовой кислоты. Готовят $\sim 0,05$ М раствор.
Раствор фторида натрия. Насыщенный водный раствор, хранят в сосуде из полиэтилена.
Стандартный запасной раствор ванадия. Готовят, как описано выше.

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной силикатной породы или минерала 100 мг (см. примечание) разлагают выпариванием с серной, азотной и плавиковой кислотами в платиновой или тефлоновой посуде обычным путем, удаляя избыток серной кислоты нагреванием на горячей плите. Сухой остаток сплавляют в платиновой или, лучше, в кварцевой посуде с пиросульфатом калия и плав выщелачивают 10 мл воды, к которым добавлены 2 капли 20 н. серной кислоты. Переносят раствор в делительную воронку и приливают по каплям раствор перманганата калия до появления избытка, о чем свидетельствует розовая окраска, не исчезающая в течение 5 мин.

Объем раствора на этой стадии должен быть ~ 20 мл. Добавляют 2 мл раствора сульфаминовой кислоты, 2 мл раствора фторида натрия и 20 мл концентрированной соляной кислоты. Затем переносят пипеткой 10 мл раствора *N*-бензоил-*o*-толилгидроксиламина, закрывают и встряхивают в течение 30 сек. Оставляют до расслоения и фильтруют нижний органический слой через маленький ватный тампон в кювету 1 2 см. Измеряют оптическую плотность относительно четыреххлористого углерода на спектрофотометре при 510 нм. Определяют также оптическую плотность холостого раствора, приготовленного аналогично.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части стандартного раствора ванадия 1—6 мл, содержащие 10—60 мкг, в отдельные делительные воронки и разбавляют каждый раствор до 20 мл. Добавляют по каплям раствор перманганата калия до появления небольшого избытка, затем растворы сульфаминовой кислоты и фторида натрия, соляную кислоту и продолжают процедуры, как описано выше для анализируемой пробы. Строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации ванадия (рис. 102).

ПРИМЕЧАНИЕ

Такая навеска достаточна для пород, содержащих $(5,0—50) \cdot 10^{-3}\%$ V. Для пород с меньшим содержанием ванадия берут большие навески, для пород, содержащих большие количества, анализируемый раствор разбавляют до определенного объема и для определения берут соответствующую аликвотную часть.

Диаминобензидиновый метод

Ченг [12] описал метод определения ванадия, основанный на способности растворов ванадата окислять диаминобензидин. Растворы, содержащие окисленный диаминобензидин, имеют красновато-коричневую окраску с максимумами поглощения при 340, 380 и 470 нм (рис. 103). Окисление происходит в присутствии определенного количества фосфорной кислоты; закон Ламберта—Бера соблюдается по меньшей мере до концентрации $10 \cdot 10^{-4}\%$ V. Хотя окрашенный продукт довольно устойчив, во избежание окисления реагента на воздухе не следует медлить с измерением оптической плотности.

Хром(VI) и другие окислители оказывают мешающее дейст-

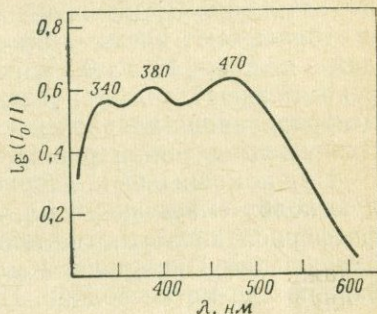


Рис. 103. Спектр поглощения окисленного бензидина.

вие, и окисление реагента ванадатом частично подавляется в присутствии серной и соляной кислот.

Чан и Райли [13] применили эту реакцию как основу для анализа силикатных и других материалов. Для отделения ванадия от больших количеств железа введен метод ионного обмена на катионите, который способствует также концентрированию ванадия в малом объеме.

Методика

Реагенты. Перекись водорода, 0,3%-ный раствор. Разбавляют 10 мл 30%-ного реагента водой до 1 л.

Хлорная кислота, 0,05 н. раствор.

Раствор диаминобензидина. Растворяют 0,1 г реагента в 25 мл воды; раствор готовят по мере надобности.

Ионообменная смола, катионит цеокарб 225*. Заполняют колонку длиной 8 см и диаметром 0,8 см катионитом, промывают несколько раз теплой 3 н. соляной кислотой, а затем тщательно водой. После использования регенерируют, промывая 300 мл 3 н. соляной кислоты и 200 мл воды.

* Возможна замена на отечественные сорта катионитов типа КУ.—Прим. ред.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 0,5 г) тонкоизмельченной силикатной породы в платиновый тигель и разлагают выпариванием почти досуха с 4 мл концентрированной хлорной кислоты и 15 мл концентрированной плавиковой кислоты. Добавляют 2 мл концентрированной хлорной кислоты и повторяют выпаривание, на этот раз досуха. Затем приливают 1 мл концентрированной хлорной кислоты, 10 мл воды и нагревают содержимое тигля до полного его растворения. Сливают раствор в стакан и разбавляют водой ~ до 100 мл.

Переносят раствор на колонку и пропускают со скоростью 5—10 мл/мин. Промывают катионит 50 мл 0,1 н. соляной кислоты и отбрасывают элюат и промывную жидкость. Вымывают ванадий с колонки 40 мл 0,3%-ного раствора перекиси водорода, переносят элюат в платиновую чашку, добавляют 2—3 капли концентрированной хлорной кислоты и выпаривают до начала энергичного выделения паров хлорной кислоты.

При помощи 0,05 н. хлорной кислоты переносят раствор в мерную колбу емкостью 10 мл, добавляют 1 мл концентрированной фосфорной кислоты, тщательно перемешивают и оставляют до охлаждения. Приливают 1 мл раствора диаминобензидина и разбавляют до метки водой. Перемешивают раствор, оставляют стоять на 30 мин и затем измеряют оптическую плотность в кюветках 1,4 см на спектрофотометре при 470 нм. Измеряют также оптическую плотность холостого раствора, приготовленного таким же путем, как и анализируемый раствор.

Построение калибровочного графика. Переносят аликвотные части стандартного раствора ванадия, содержащего до 10 мкг V, в отдельные мерные колбы емкостью 10 мл, добавляют в каждую колбу по 1 мл концентрированной фосфорной кислоты и по 1 мл раствора диаминобензидина, разбавляют до метки водой и измеряют оптические плотности спустя 30 мин, как описано выше для анализируемого раствора. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации ванадия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bertrand D.*, Bull. Amer. Nat. Hist. Museum., **94**, No. 7 (1950).
2. *Pondal P. J.*, An. Soc. Espanola Fis. Quim., **28**, 438 (1930).
3. *Taylor S. R.*, Phys. Chem. Earth, **6**, 133 (1965).
4. *Turekian K. K., Wedepohl K. H.*, Bull. Geol. Soc. Amer., **72**, 175 (1961).
5. *Wager L. R., Mitchell R. L.*, Rept. Int. Geol. Congr. XVIII, Pt. II, 140, 1948.
6. *Ahrens L. H.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **5**, 52 (1954).
7. *Goldschmidt V. M.*, Geochemistry, Oxford, **1954**, 489.
8. *Yoshimura J., Murakami Y.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1001 (1962).
9. *Bennett W. H., Pickup R.*, Colon. Geol. Min. Res., **3**, 171 (1952).
10. *Majumdar A. K., Das G.*, Anal. Chim. Acta, **31**, 147 (1964).
11. *Jeffery P. G., Kerr G. O.*, Analyst, **92**, 763 (1967).
12. *Cheng K. L.*, Talanta, **8**, 658 (1961).
13. *Chan K. M., Riley J. P.*, Anal. Chim. Acta, **34**, 337 (1966).

49 ГЛАВА

ЦИНК

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Распространенность цинка в силикатных породах изучали Сендел и Голдих [1], которые нашли, что количества цинка, присутствующего в интрузивных и вулканических породах, можно сравнить с суммарным содержанием магния и железа(II), а также с содержанием марганца. Радер [2] также показал, что содержание цинка в базальтовых породах сравнимо с общим содержанием железа.

В общем, как показано в табл. 47, составленной по работе Ведыполя [3], в основных породах цинка содержится больше, чем в кислых. Сланцы содержат примерно те же количества цинка, что и изверженные породы, но песчаники—значительно меньше.

Таблица 47

Содержание цинка в некоторых силикатных породах

Тип породы	Zn, $n \cdot 10^{-4}$ %	Тип породы	Zn, $n \cdot 10^{-4}$ %
Габбро	79	Диорит, андезит и т. д.	40
Диабаз	137	Гранит ^a	34
Базальт	121	Гранодиорит и т. д.	46
Сиенит, трахит и т. д.	26	Риолит, липарит	60

^a Для серии, состоящей из 12 образцов европейских гранитов, получено среднее содержание цинка $2,0 \cdot 10^{-3}$ %, для 14 образцов из США $5,8 \cdot 10^{-3}$ %; среднее из всех результатов составляет $4,1 \cdot 10^{-3}$ % Zn.

Примерами концентрирования цинка в железомagneзиальных минералах являются амфиболы и пироксены, содержащие его 0,06% и более, по-видимому, благодаря замещению железа и магния. Известны силикатные минералы цинка в изверженных породах, но это явление очень редкое. Силикаты виллемит и гемиморфит являются вторичными минералами, образующимися из сфалерита ZnS. Сфалерит—наиболее распространенный

цинковый минерал, часто встречающийся с галенитом PbS и пиритом FeS_2 как в силикатных, так и в карбонатных породах. Основным рудным минералом является сфалерит, хотя небольшая часть металла выплавляется также из карбоната цинка — смитсонита.

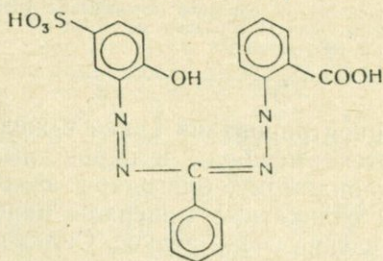
ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Для определения цинка в силикатных породах применялись методы экстракции с дитизоном [4], однако Кармайкл и МакДональд [5] показали, что эти методы имеют недостатки, связанные с мешающим действием других металлов, особенно меди, кобальта и никеля. Эти помехи приводят к завышенным результатам, и в некоторых анализах получаются величины, вдвое превышающие действительное содержание. Такой вывод совпадает с результатами работы Гринланда [6], который особенно указывает на никель как источник получения завышенных результатов при экстракции дитизоном с последующим фотометрическим определением с дитизоном.

Несколько спектрофотометрических методов для определения малых количеств цинка были исследованы Маргерумом и Сантукана [7], которые отдают предпочтение одному дитизиновому методу с использованием в качестве маскирующего реагента бис(2-оксизтил)дитиокарбамата. Применение цинкона в присутствии некоторых примесей не рекомендуется. Дитизон или цинкон можно применять после выделения цинка на колонке с анионитом. Такие методы описаны Радером с сотр. [2] и Хафманом с сотр. [8].

Метод с цинконом и применением ионного обмена

Цинкон — тривиальное название для органического реагента красного цвета 5-(2-карбоксифенил)-1-(2-окси-5-сульфофенил)-3-фенилформазана (XXXVII), который образует с цинком в щелочном растворе синий комплекс [9, 10].



XXXVII

Максимум поглощения комплекса находится при 620 нм, где сам реагент поглощает очень слабо. Закон Ламберта—Бера соблюдается в интервале концентраций 0—120 мкг Zn в 50 мл. Раствор реагента устойчив по крайней мере в течение недели, но комплекс цинка — лишь несколько часов. Спустя 24 час наблюдается некоторое ослабление окраски раствора.

При определении цинка мешают многие элементы, включая алюминий, бериллий, висмут, кадмий, кобальт, хром (III), медь, железо (III), марганец, ртуть, молибден (VI), никель и титан, которые реагируют с цинком и должны быть отделены до комплексообразования с цинком. Для этой цели рекомендуется отделение на анионообменнике [9, 11].

Метод, подробно описываемый ниже, основан на работе Хафмана с сотр. [8] и предназначен для определения цинка в породах, содержащих более 20% железа. Породу разлагают выпариванием с плавиковой, азотной, хлорной и серной кислотами и остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте. Солянокислый раствор пропускают через колонку с анионитом: при этом на смоле адсорбируются цинк, свинец, молибден, железо, уран и кадмий, а остальные компоненты проходят в раствор. Железо удаляют, промывают колонку 1,2 М соляной кислотой, а цинк вымывают 0,01 М соляной кислотой. Затем из элюата осаждают цинк диэтилдитиокарбаматом при pH 8,5 и осадок экстрагируют хлороформом. Цинк выделяют из органического раствора разбавленной соляной кислотой и заканчивают анализ фотометрическим определением с цинконом.

Методика

Оборудование. *Ионообменная колонка.* Небольшую ионообменную колонку длиной 8 см, диаметром 0,8 см наполняют сильноосновным анионитом (например, дауэксом 1×8), тщательно промывают 1,2 М соляной кислотой, затем 0,01 М соляной кислотой и, наконец, водой. Колонку оставляют залитой 1,2 М соляной кислотой, готовой к работе.

Реагенты. *Буферный раствор цитрата аммония.* Растворяют 25 г лимонной кислоты в 300 мл воды, устанавливают pH раствора 8,5 с помощью разбавленного раствора аммиака и разбавляют до 500 мл водой.

Буферный раствор бората натрия. Растворяют 14,4 г едкого натра, 24,74 г борной кислоты и 29,82 г хлорида калия в ~950 мл воды, охлаждают до комнатной температуры и разбавляют до 1 л. pH раствора должен быть 10,2.

Раствор цинкона. Помещают 0,130 г кристаллического реагента в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 2 мл 1 М раствора едкого натра и после растворения цинкона

разбавляют до метки водой. Раствор устойчив в течение примерно 10 дней.

Стандартный запасной раствор цинка. Прокаливают $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в муфеле при температуре $540^\circ C$ до постоянного веса. Оставляют до охлаждения, берут навеску 0,2469 г безводной соли в мерную колбу емкостью 200 мл и разбавляют до метки водой. Этот раствор содержит 500 мкг/мл Zn.

Стандартный рабочий раствор цинка. Разбавляют 5 мл запасного раствора до 500 мл 1,2 М соляной кислотой. Раствор содержит 5 мкг/мл Zn.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 0,5 г) тонкоизмельченного материала в небольшую платиновую чашку или тигель, смачивают водой и добавляют 10 мл концентрированной азотной и 10 мл плавиковой кислоты. Сосуд нагревают и оставляют на несколько часов (лучше на ночь).

Наливают в чашку 5 мл хлорной кислоты и 10 мл 20 н. серной кислоты, ставят ее на горячую плиту и выпаривают до объема ~3 мл. Чашку охлаждают, смывают стенки небольшим количеством воды, добавляют 5 мл хлорной кислоты и снова выпаривают, на этот раз почти досуха, избегая спекания остатка. Добавляют к остатку 10 мл концентрированной соляной кислоты и 25 мл воды, выливают раствор в стакан и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу емкостью 100 мл.

Если при этом имеется нерастворимый остаток, его отфильтровывают на маленький фильтр, промывают небольшим количеством воды, сушат, прокаливают и сплавляют с минимальным количеством карбоната натрия. Плав растворяют в минимальном количестве соляной кислоты и объединяют с раствором, находящимся в мерной колбе емкостью 100 мл, перед разбавлением его до метки.

Пропускают все 100 мл раствора (или соответствующую часть, содержащую 20—100 мкг Zn и разбавленную до объема 100 мл 1,2 М соляной кислотой) через колонку с анионитом. Регулируют скорость прохождения раствора через колонку при помощи крана с таким расчетом, чтобы она составляла примерно 1 мл/мин. Когда раствор пройдет через колонку, его отбрасывают, промывают колонку 50 мл 1,2 М соляной кислоты и промывной раствор также отбрасывают. Подставляют под колонку чистый стакан емкостью 150 мл и вымывают цинк, пропуская через колонку 45 мл 0,01 М соляной кислоты также со скоростью ~1 мл/мин.

В стакан, содержащий раствор цинка, добавляют 3 капли индикатора фенолфталеина и устанавливают рН $8,5 \pm 0,5$, добавляя по каплям разбавленный раствор аммиака (почти мгновенное исчезновение розовой окраски индикатора). Переносят количест-

венно раствор в делительную воронку емкостью 125 мл, добавляют 2 мл раствора диэтилдитиокарбамата, закрывают воронку и встряхивают раствор. Добавляют в колонку 10 мл хлороформа и встряхивают для извлечения цинккарбаматного комплекса, сливая раствор хлороформа в чистую делительную воронку. Промывают сток делительной воронки ~ 2 мл хлороформа и присоединяют этот хлороформ к органическому экстракту. Повторяют экстракцию и операции промывания еще раз, пользуясь соответственно 5 и 2 мл хлороформа, а затем водный раствор отбрасывают.

К хлороформному раствору добавляют 10 мл воды и промывают его, встряхивая воронку в течение ~ 30 сек. Сливают хлороформ в чистую делительную воронку емкостью 125 мл, промывают сток воронки ~ 2 мл хлороформа и объединяют хлороформ, использованный для промывки, с основной его порцией. Добавляют 10 мл 0,16 М соляной кислоты к объединенным хлороформным растворам и извлекают цинк из органического слоя взбалтыванием не менее 1 мин. Удаляют и отбрасывают нижний слой хлороформа. Водную фазу промывают 10 мл хлороформа, встряхивая 30 сек и снова сливают, удаляют и отбрасывают органический слой.

Водный раствор фильтруют через фильтр диаметром 5,5 см, предварительно промытый 0,16 М соляной кислотой, и собирают фильтрат в мерную колбу емкостью 50 мл. Делительную воронку дважды промывают порциями воды по ~ 3 мл, перенося промывные воды через фильтр в колбу. Добавляют в колбу 10 мл буферного раствора бора натрия и перемешивают. рН этого раствора должен быть $9 \pm 0,5$. Приливают 3 мл раствора цинкона до получения смешанной коричневатой окраски, переходящей в синюю при повышении концентрации цинка. Разбавляют раствор водой до 50 мл. Интенсивность окраски комплекса достигает максимума очень быстро и не меняется в течение нескольких часов.

Измеряют оптическую плотность этого раствора на спектрофотометре при 620 нм в кюветах l 1 см относительно холостой пробы.

Построение калибровочного графика. Аликвотные части стандартного раствора 0—25 мл с содержанием 0—125 мкг Zn помещают в отдельные стаканы емкостью 150 мл и добавляют в каждый 1,2 М соляную кислоту до объема ~ 100 мл. Каждый раствор пропускают через колонку с анионитом, вымывают и обрабатывают фракцию, содержащую цинк, как указано выше. Как и прежде, измеряют оптическую плотность и строят график зависимости оптической плотности от концентрации цинка.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Легкость и простота, а также отсутствие помех, характерные для определения цинка методом атомно-абсорбционной спектроскопии, представляют прямую противоположность длительному и трудоемкому спектрофотометрическому определению, требующему тщательного отделения цинка от мешающих элементов. Чувствительность приводимого ниже метода составляет около $5 \cdot 10^{-5}\%$ Zn, что вполне достаточно для большинства силикатных пород. Калибровочный график имеет небольшой изгиб, направленный к оси концентраций [12]. Белт [13] предложил определять цинк и медь из одного и того же раствора, а Буррелл [14] использовал этот метод для определения цинка в амфиболах.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 0,5 г) тонкоизмельченной силикатной породы в маленькую платиновую чашку или тигель и выпаривают досуха с 1 мл концентрированной хлорной кислоты и 5 мл концентрированной плавиковой кислоты. Смачивают сухой остаток 1 мл хлорной кислоты и снова выпаривают досуха. Оставляют до охлаждения, добавляют 0,3 мл хлорной кислоты и смывают остаток в маленький стакан. Нагревают до полного растворения, затем охлаждают и разбавляют до 25 мл водой в мерной колбе.

Измерение проводят на атомно-абсорбционном спектрофотометре с цинковой лампой. Измеряют поглощение при 213,86 нм. Для проверки калибровки прибора применяют раствор, содержащий $1,0 \cdot 10^{-3}\%$ Zn.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sandell E. B., Goldich S. S., J. Geol., **51**, 99, 167 (1943).
2. Rader L. F., Swadley W. C., Lipp H. H., Huffman C., Jr., U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 400-B, B437, 1960.
3. Wedepohl K. H., Geochim. Cosmochim. Acta, **3**, 93 (1953).
4. Sandell E. B., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 464 (1937).
5. Carmichael I., McDonald A. J., Geochim. Cosmochim. Acta, **22**, 87 (1961).
6. Greenland L., Geochim. Cosmochim. Acta, **27**, 269 (1963).
7. Margerum D. W., Santacana F., Analyt. Chem., **32**, 1157 (1960).
8. Huffman C., Jr., Lipp H. H., Rader L. F., Geochim. Cosmochim. Acta, **27**, 209 (1963).
9. Yoe J. H., Rush R. M., Anal. Chim. Acta, **6**, 526 (1952).
10. Yoe J. H., Rush R. M., Analyt. Chem., **26**, 1345 (1954).
11. Jackson R. K., Brown J. G., Proc. Amer. Soc. Hort. Sci., **68**, 1 (1956).
12. Erdely L., Svehla G., Koltai L., Talanta, **10**, 531 (1963).
13. Belt C. B., Jr., Econ. Geol., **59**, 240 (1964).
14. Burrell D. C., Norsk. Geol. Tidsskr., **45**, 21 (1965).

ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

Основные породы содержат очень мало циркония, и эти небольшие количества концентрируются главным образом в пироксенах и аксессуарных рудных минералах. В процессе дифференциации магмы как цирконий, так и гафний концентрируются в остаточной магме, что приводит к увеличению содержания этих элементов в последующих кристаллических породах [1]. В более древних породах эти элементы являются главным образом в виде минерала циркона. Породы, богатые щелочами, содержат циркония больше, чем известково-щелочные породы [2]. Значительных различий в содержании циркония в интрузивных породах и их вулканических эквивалентах не наблюдается [2]. Типичные значения для нескольких типов пород приведены в табл. 48, составленной по данным Дагенхардта [2], Турекиана и Ведеполя [3], Чао и Флейшера [4] и других исследователей.

Таблица 48

Содержание циркония и гафния в некоторых типах пород

Тип породы	Zr, $n \cdot 10^{-4}$ %	Hf, $n \cdot 10^{-4}$ %
Ультраосновные	50	0,6
Базальт	140	2
Сиенит	500	11
Гранодиорит	140	2
Гранит	175	4
Глинистый сланец	160	3
Песчаник	260	5
Известняк	25	0,5

Основной источник циркония — циркон $ZrSiO_4$. Известно несколько других минералов циркония, в том числе силикаты эвдиалит и катаплеит и окись циркония бадделеит ZrO_2 .

Гафний не имеет самостоятельных минералов. Соотношение циркония и гафния в породах и минералах изменяется от $\sim 30:1$ для гранитных пегматитов до $\sim 80:1$ для ультраосновных пород. Пегматиты поздней дифференциации часто включают цирконы с аномально высоким содержанием гафния.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ *

Один из старейших методов, иногда и сейчас применяемых для определения циркония (и гафния), основан на осаждении их в виде фосфатов из разбавленного сернокислого раствора. Это определение легко сочетать с определением других компонентов силикатных пород, таких, как хром, ванадий, сера и хлор в исходном щелочном фильтрате, а редкоземельных элементов и бария с цирконием в остатке. Этот метод приводится в руководствах по анализу горных пород, но в публикуемых методиках не упоминаются трудности, связанные с точными определениями малых количеств циркония [5].

Фосфатный метод

Приводимый ниже метод основан на работе Беннета и Пикупа [5]. Для анализа берут навеску 5 г, сплавляют с содой и нитратом калия и плав выщелачивают водой. Нерастворимый остаток отделяют, растворяя в разбавленной серной кислоте, и цирконий осаждают в виде фосфата после отделения бария в виде сульфата.

Методика

Реагенты. Промывной раствор карбоната натрия. Растворяют 10 г безводного реагента в 500 мл воды.

Раствор сернистой кислоты. Пропускают слабую струю SO_2 (из баллона) через 50 мл воды в течение 15 мин. Свежий раствор готовят по мере надобности.

Раствор перекиси водорода, 30 %-ный.

Раствор фосфата аммония. Растворяют 5 г $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в 50 мл воды.

Промывной раствор нитрата аммония. Растворяют 25 г реагента в 500 мл воды.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 5 г) тонкоизмельченной силикатной породы в платиновую чашку и тщательно смешивают с 25 г безводного карбоната натрия и 1 г нитрата калия. Покрывают чашку платиновой крышкой и переносят в холодный муфель. Постепенно повышают температуру муфеля до $\sim 1000^\circ\text{C}$, давая возможность на стадии спекания выделиться

* См. монографию Елинсон С. В., Петрова К. И., Аналитическая химия циркония и гафния, изд-во «Наука», М., 1965. — Прим. ред.

CO₂. Поддерживают температуру 1000 °С в течение ~ 30 мин, затем платиновую чашку вынимают из муфеля и оставляют до охлаждения. Выщелачивают плав горячей водой, содержащей небольшое количество спирта до тех пор, пока весь растворимый материал не перейдет в раствор, а зеленая окраска его, обусловленная присутствием манганата, не обесцветится. Смывают платиновую чашку водой и дают отстояться. Выщелачивают раствор и остаток на кипящей водяной бане в течение 30 мин, разрыхляя остаток стеклянной палочкой.

Отфильтровывают остаток на фильтр средней пористости и тщательно промывают его горячим промывным раствором карбоната натрия. Объединяют фильтрат и промывные воды и сохраняют их для определения хрома, ванадия, серы и хлора.

Смывают водой остаток обратно в стакан, из которого проводилось фильтрование, добавляют 150 мл воды и при помешивании по каплям 20 н. серную кислоту до растворения основной массы остатка. Добавляют 6 мл 20 н. серной кислоты в избыток и достаточное количество сернистой кислоты для обесцвечивания коричневой окраски марганца. Оставшийся на поверхности платиновой чашки остаток растворяют, смывая несколькими миллилитрами горячей разбавленной серной кислоты, добавляют промывные воды к раствору и разбавляют водой до объема ~ 250 мл. Фильтруют раствор через ранее использовавшийся фильтр и промывают сильно разбавленной серной кислотой. Сохраняют фильтр и остаток для определения бария. Объединенные фильтрат и промывные воды оставляют на ночь и затем проверяют на следы бария осаждением его в виде сульфата. При положительной реакции его выделяют и соединяют с основным остатком бария для очистки. Фильтрат разбавляют до объема ~ 400 мл и приливают 100 мл 20 н. серной кислоты и 5 мл раствора перекиси водорода (примечание 1) и 10 мл раствора фосфата аммония. Нагревают до ~ 45 °С и выдерживают при этой температуре 2—3 ч. Фосфат циркония обычно осаждается в виде студенистого хлопьевидного осадка. Иногда, особенно при низких концентрациях циркония, образуется очень тонкий осадок. В таких случаях перед фильтрованием раствор оставляют стоять на ночь.

Осадок фосфата циркония фильтруют через плотный фильтр и промывают 3—4 раза небольшими количествами промывного раствора нитрата аммония. Переносят фильтр в небольшой платиновый тигель, сушат и озоляют, избегая сильного прокаливания остатка. Остаток состоит в основном из фосфатов циркония и гафния, но может быть загрязнен кремнием и небольшими количествами ниобия, тантала, титана и тория. Его можно очистить следующим образом. Смачивают остаток водой, добавляют 2 мл концентрированной плавиковой кислоты и несколько капель 20 н.

серной кислоты. Выпаривают досуха на горячей плите для удаления кремния обычным путем. Добавляют небольшое количество безводного карбоната натрия, сплавляют и экстрагируют плав водой. Отфильтровывают остаток на маленький фильтр, промывают небольшим количеством горячей воды, фильтрат и промывные воды отбрасывают. Переносят фильтр в маленький платиновый тигель, сушат, озоляют и остаток сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия. Охлаждают, растворяют плав в небольшом количестве 4 н. серной кислоты, добавляют немного раствора перекиси водорода и повторяют осаждение раствором фосфата аммония.

Оставляют стакан стоять на 2 ч при температуре $\sim 50^\circ\text{C}$. Охлаждают, отфильтровывают осадок на небольшой плотный фильтр, промывают 3—4 раза небольшими количествами промывного раствора нитрата аммония и переносят в маленький взвешенный платиновый тигель. Сушат, прокаливают и взвешивают остаток в виде фосфата циркония (и гафния) $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{P}_2\text{O}_7$ (примечание 2).

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Перекись водорода добавляют для образования желтого комплекса с титаном, препятствующего осаждению фосфата титана. Если в процессе выщелачивания желтая окраска исчезнет, то необходимо опять добавить немного перекиси водорода.

2. Прокаленные фосфаты могут еще содержать небольшие количества тория, ниобия и тантала, но они, по-видимому, не оказывают серьезных помех в анализе силикатных пород.

Другие весовые методы

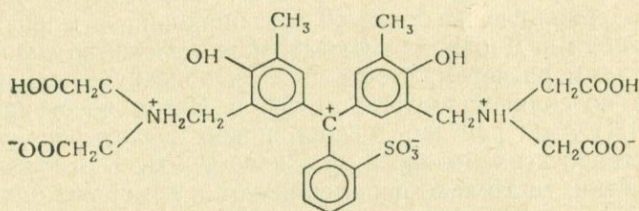
Для весового определения циркония часто применяется осаждение миндальной или *n*-бромминдальной кислотой, однако этот метод не нашел широкого применения при анализе силикатных пород. Церковницкая и Боровая [6] описали экстракцию комплекса циркония миндальной кислотой для определения его в бедных рудах, но определение заканчивается фотометрически с арсеназо I.

Тузова и Немодрук [7] описали для анализа силикатов осаждение циркония фениларсоновой кислотой с последующим пересажением *n*-(*n*-диметиламинофенилазо)-бензоларсоновой кислотой. После прокаливания комплекса образуются двуокиси циркония и гафния, определение которых заканчивается методом рентгеновской спектрографии.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ

Для фотометрического определения циркония предложено множество реагентов, однако полностью специфичных реакций нет и мало даже избирательных. При их применении к анализу силикатных пород обычно требуется отделение от мешающих элементов. Бабко и Василенко [8] изучили 18 реагентов на цирконий и рекомендовали в качестве оптимальных ксиленоловый оранжевый и метилтимоловый синий. Для определения циркония в породах и минералах применялись арсеназо I [6] и арсеназо III [9], а несколько позже для этой цели была предложена хиализаринсульфоновая кислота [10].

Метод, приводимый ниже, основан на использовании ксиленолового оранжевого (XXXVIII). Этот реагент, имеющий желтую окраску, образует с цирконием окрашенный в красный цвет комплекс, который имеет максимум поглощения при 535 нм. В разбавленной кислоте с этим реагентом образуют комплексы также гафний, висмут, олово, молибден и железо(III) [11]. При определении циркония (+гафния) железо(III) восстанавливают аскорбиновой кислотой. Среди остальных элементов, по-видимому, нет таких, которые



XXXVIII

- присутствовали бы в заметных количествах и оказывали мешающее влияние. Поэтому этот метод не требует отделения от других элементов, за исключением кремния.

Методика

Реагенты. Раствор аскорбиновой кислоты. Растворяют 2,5 г реагента в 50 мл воды. Свежий раствор готовят по мере необходимости.

Раствор ксиленолового оранжевого. Растворяют 50 мг реагента в воде и разбавляют до 100 мл.

Ход анализа. Берут точную навеску (около 0,5 г) тонкоизмельченной силикатной породы в платиновую чашку, добавляют 5 мл 20 н. серной кислоты, 1 мл концентрированной азотной

кислоты и 10 мл концентрированной плавиковой кислоты. Ставят чашку на горячую плиту и выпаривают до появления паров серной кислоты. Оставляют до охлаждения, разбавляют несколькими миллилитрами воды, добавляют 5 мл концентрированной плавиковой кислоты и выпаривают до появления паров. Оставляют до охлаждения, разбавляют водой и снова выпаривают до появления паров. Повторяют выпаривание, на этот раз досуха (см. примечание).

Оставляют до охлаждения, смачивают остаток 5 мл воды, добавляют 10 мл 6 н. соляной кислоты, нагревают для растворения основной части остатка и затем смывают в стакан емкостью 150 мл, содержащий 50 мл воды. Нагревают раствор на горячей плите до полного растворения всего растворимого материала. Если остается неразложившийся остаток, его отфильтровывают на маленький фильтр, промывают небольшим количеством воды, сушат и прокаливают в маленьком платиновом тигле. Сплавляют с небольшим количеством соды, выщелачивают водой, фильтруют, растворяют остаток в небольшом количестве соляной кислоты и соединяют с основным раствором.

Переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 мл 6 н. соляной кислоты и разбавляют до метки водой. Тщательно перемешивают и переносят аликвотную часть раствора, содержащую не более 40 мкг циркония, в мерную колбу емкостью 50 мл. Добавляют достаточное количество соляной кислоты с таким расчетом, чтобы довести конечную концентрацию раствора по соляной кислоте до 0,8 н. Затем восстанавливают железо(III) 5 мл раствора аскорбиновой кислоты и добавляют 2 мл раствора ксиленолового оранжевого. Смесь разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 525 нм по отношению к холостой пробе, подготовленной таким же путем, как и анализируемый раствор.

Построение калибровочного графика. Для построения калибровочного графика берут аликвотные части стандартного раствора циркония с содержанием 0—40 мкг циркония.

ПРИМЕЧАНИЕ

Основная часть циркония может присутствовать в форме циркона, который разлагается кислотами с некоторым трудом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАФНИЯ

Как видно из табл. 48, содержание гафния в силикатных породах меньше, чем циркония, однако не меньше некоторых других элементов, которые легко определяются фотометрически. Хи-

мические методы, включая спектрофотометрию, не удалось успешно использовать для определения гафния в силикатных породах. Для этой цели обычно применяют эмиссионную спектрографию [10], рентгеновскую спектрографию [7] и нейтронно-активационный анализ [12—14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goldschmidt V. M.*, *Geochimistry*, Oxford, 1958, 423.
2. *Degenhardt H.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **11**, 279 (1957).
3. *Turekian K. K.*, *Widepohl W. H.*, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **72**, 175 (1961).
4. *Chao E. C. T.*, *Fleischer M.*, *Rept. Int. Geol. Cong. XXI Session 1*, p. 106 (1960).
5. *Bennett W. H.*, *Pickup R.*, *Colon. Geol. Min. Res.*, **3**, 171 (1952).
6. *Церковницкая И. А.*, *Боровая Н. С.*, *Вестник Ленинградского университета, серия физ. и хим.*, **3**, № 16, 148 (1962).
7. *Тузова А. М.*, *Немодрук А. М.*, *ЖАХ*, **13**, 674 (1958).
8. *Бабко А. К.*, *Василенко В. Т.*, *Зав. лаб.*, **27**, 640 (1961).
9. *Горюшина В. Т.*, *Романов Е. В.*, *Зав. лаб.*, **26**, 415 (1960).
10. *Culkin F.*, *Riley J. P.*, *Anal. Chim. Acta*, **32**, 197 (1965).
11. *Cheng K. L.*, *Talanta*, **2**, 61 (1959).
12. *Setser J. L.*, *Ehmann W. D.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 769 (1964).
13. *Butler J. R.*, *Thompson A. J.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 167 (1965).
14. *Morris D. F. C.*, *Slater D. N.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 285 (1963).

УКАЗАТЕЛЬ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

- Авгит 154
 Авогадрит 219
 Адамеллит 93, 155, 309
 Аксинит 147
 Актинолит 155
 Алланит 352, 402, 430
 Алмаз 163
 Алунит 94
 Альбит 131
 Амблигонит 94, 132, 219, 341
 Амфибол 13, 90, 94, 145, 154, 219, 251, 369, 383, 445, 450
 Ангидрит 155, 174
 Англезит 276
 Андалузит 31, 32, 94
 Андезин 93, 125, 145, 155, 282, 299, 341, 368, 388, 418
 Анкерит 155, 164, 250, 253, 282, 294, 297, 300
 Анортозит 125, 154, 158, 398
 Анортоклаз 155
 Антрацит 163
 Антрофиллит 188
 Апатит 16, 219, 341, 430
 Арагонит 155
 Аргентит 382
 Аргиродит 235
 Арсенопирит 112, 199, 250
- Бадделент** 451
 Базальт 13, 14, 93, 112, 125, 145, 155, 179, 198, 234, 241, 249, 251, 282, 299, 308, 317, 341, 368, 383, 384, 398, 402, 445, 140
 Барит 27, 126, 392, 393, 394
 Баритокальцит 126
 Бастнезит 358
 Берилл 30, 94, 131, 132
 Бёмит 94
 Биотит 13, 17, 27, 383
 Бирюза 94, 342
 Битум 163, 178, 437
 Бишофит 283
 Боковая порода оловянных жил 145
 Боксит 13, 94, 187, 231
 Бравонит 317
 Браунит 300
 Бромеллит 131
- Бромирит 180, 382
 Бруцит 283
- Вад** 300
 Ванадинит 180
 Вермикулит 16
 Виллемит 445
 Витерит 126, 164, 171, 174
 Волластонит 28, 155
 Вольфрамит 309, 351
 Вульфенит 309
- Габбро 15, 93, 112, 125, 145, 155, 179, 186, 234, 249, 282, 299, 308, 326, 341, 368, 383, 398, 418, 445
 Гадолинит 351
 Галенит 375, 382, 446
 Галит 180
 Гаусманнит 300
 Гаюин 392
 Геденбергит 154, 251
 Гексагидрит 283
 Гельвин 397
 Гематит 13, 250
 Гемиморфит 445
 Германит 235
 Гессит 382
 Гётит 250
 Гиббсит 94
 Гидроксилапатит 219, 341
 Гиперстен 250, 282, 317
 Гипс 155, 174, 242, 387, 392
 Глина 300, 340, 374
 Гортонолит 250
 Гранат 17, 155, 187
 Гранит 11, 12, 13, 19, 23, 65, 69, 72, 75, 93, 112, 125, 131, 145, 155, 179, 186, 198, 219, 230, 234, 241, 249, 275, 282, 299, 304, 308, 317, 326, 330, 341, 351, 368, 383, 387, 398, 402, 410, 418, 429, 437, 445, 451, 452
 Гранодиорит 13, 93, 155, 179, 275, 282, 299, 351, 368, 383, 387, 398, 402, 418, 445, 451
 Гранофир 249, 299
 Графит 17, 163, 174, 255
 Грейзен 231
 Гюбнерит 309

- Даналит 397
 Данбурит 147
 Датолит 145, 147
 Диабаз 12, 13, 66, 69, 112, 234, 240, 308, 317, 383, 398, 402, 445
 Диаспор 94
 Диопсид 154, 251
 Диорит 23, 93, 125, 145, 155, 186, 299, 317, 326, 341, 368, 383, 387, 398, 418, 445
 Долерит 20, 94, 155, 282, 299
 Доломит 13, 155, 164, 174, 283, 294, 297
 Дунит 13, 74, 85, 93, 112, 145, 155, 282, 339, 368
 Дюмортьерит 147
- Железо самородное** 250, 251
- Зигенит 199, 317
 Золото самородное 384
- Известняк** 13, 16, 108, 112, 126, 152, 160, 163, 164, 174, 208, 293, 296, 300, 308, 340, 341, 346, 351, 368, 383, 387, 402, 437
 Ильменит 24, 31, 250, 265, 370, 418
 Иодирит 382
 Иттрофлюорит 351
- Каинит** 392, 394
 Калаверит 384
 Калсилит 180
 Кальцит 155, 164
 Каолин 94, 369
 Карбонатизованное вещество 112, 163, 174, 240, 251, 260, 429, 437
 Карбонатит 15, 16, 24, 27, 28, 126, 164, 168, 219, 296, 300, 305, 326, 327, 328, 358, 368, 387, 392
 Карналлит 180, 283
 Касситерит 31, 34, 351, 410, 411, 412, 414, 416
 Катаплент 451
 Кварц 17, 24, 178, 231, 266, 368, 377, 383
 Кварц порфиновый 383
 Кварцит 15, 23, 266, 368, 369, 377, 429
 Квасцы 94
 Кераргирит 382
 Кероген 168, 178, 240
 Кианит 30, 32, 36, 37, 94, 369
- Кизерит 283, 394
 Кордиерит 171, 245
 Корунд 28, 36, 37, 57, 94, 102
 Коффинит 430
 Криолит 94, 219
 Кристобалит 368
 Ксенотим 341, 351, 430
 Купрошеелит 309
- Лазурит** 392, 394, 397
 Латерит 94
 Ледгиллит 341
 Лейцит 125, 369, 387
 Лепидолит 74, 132, 230, 398
 Либетенит 342
 Лигнит 163
 Линнеит 199, 317
 Липарит 112, 125, 341, 445
- Магнезит** 13, 163, 164, 171, 283, 294, 297
Магнетит 13, 16, 23, 27, 187, 192, 193, 239, 250, 254, 370, 383, 418, 437
 Марказит 253, 392
 Маршит 180
 Маухерит 317
 Мел 164, 300, 368
 Мелантерит 27, 253
 Мергель 251
 Микроклин 131
 Миллерит 317
 Молибденит 309, 392
 Монацит 16, 341, 352, 358, 402, 430
 Монзонит 398
 Мусковит 13, 17, 131, 230, 383
- Нефелин** 369, 387, 398
 Нефелиновый сиенит 15, 84, 125, 186, 219, 326
 Нефть 163, 178, 240, 392
 Нозеан 369, 392
 Норит 187, 317, 341, 418
- Обманка см. Сфалерит**
 Обманка смоляная (урановая смола) 430
 Обсидиан 299, 398
 Оливин 154, 186, 230, 251, 316, 317, 369, 383
 Оникс 369
 Опал 369
 Ортоклаз 387

- Перидотит 14, 74, 85, 93, 112, 125, 154, 155, 186, 282, 290, 317, 368, 398, 418
 Периклаз 283
 Перовскит 27, 155, 328, 418
 Песчаник 15, 108, 112, 152, 208, 300, 340, 341, 368, 369, 383, 419, 437, 445, 451
 Петалит 14, 74
 Петландит 199, 317, 392
 Петрихор 163
 Петцит 384
 Пикрит 282, 299, 418
 Пирит 17, 112, 174, 178, 199, 250, 253, 254, 255, 262, 392, 393, 446
 Пироксен 16, 90, 94, 145, 154, 230, 251, 282, 317, 369, 383, 445, 451
 Пироксенит 85, 125, 186, 317, 398
 Пиролозит 300
 Пироморфит 180, 341
 Пирохлор 16, 27, 219, 326, 327, 328, 330
 Пирротин 24, 199, 250, 254, 255, 262, 392
 Плагиоклаз 155
 Повеллит 309
 Полигалит 392
 Поллуцит 75, 92
 Порфирит 383
 Прустит 382
 Псилометан 300

 Распит 309
 Риолит 93, 112, 155, 299, 304, 341, 387, 398, 445
 Родонит 300
 Родохрозит 300
 Рутил 28, 31, 32, 37, 57, 265, 418

 Самарскит 276
 Селлаит 283
 Сера самородная 392
 Серебро самородное 382
 Серпентин 85, 112, 283, 418
 Сидерит 164, 171, 174, 250, 253
 Сиенит 125, 131, 179, 317, 341, 383, 398, 402, 445, 451
 Силлиманит 14, 28, 30, 32, 36, 37, 94, 360
 Сильванит 384
 Сильвит 180
 Скаполит 27, 155, 164, 167, 168, 170, 180
 Сланец 13, 14, 16, 108, 112, 115, 152, 164, 175, 177, 208, 219, 234, 251, 260, 300, 308, 339, 351, 383, 387, 392, 402, 429, 437, 445, 451
 Сланец аспидный 16
 Сланец слюдянистый 15
 Сланец гальковый 85
 Слюда 16, 25, 90, 93, 219, 251, 339, 398
 Смитсонит 446
 Содалит 180, 369
 Сподумен 14, 74, 94, 132
 Ставролит 17, 171, 245, 246, 247, 256
 Стефанит 382
 Стронционит 164, 171, 174
 Сфалерит 199, 230, 235, 392, 445
 Сфен 155, 369, 383, 402, 418, 429, 430

 Таафеит 131
 Тавмавит 187
 Таленит 351
 Тальк 245, 282
 Тоналит 14, 282, 299, 368
 Топаз 28, 37, 94, 171, 219, 231, 245
 Торбернит 342
 Торианит 402
 Торит 276, 352, 402, 430
 Тортвейтит 351
 Трахиандезит 299, 418
 Трахит 125, 445
 Тремолит 155
 Тридимит 368
 Триплит 341, 351
 Тунгстенит 309
 Турмалин 28, 31, 83, 145, 147, 148, 219, 265, 369, 383

 Уваровит 187
 Уголь 163, 178, 235
 Уранинит 430

 Фаялит 250, 251, 282
 Фельдшпатоид 93, 155, 369, 387
 Фельзит 112, 299
 Ферберит 24, 309
 Феррослит 282
 Флогопит 230
 Фонолит 125
 Форстерит 251, 282
 Фосгенит 189, 341
 Фторапатит 219, 341
 Фуксит 187

 Халибит 253
 Халькопирит 208, 309, 382, 392, 393

Хлорапатит 180, 219
Хлорит 241, 282
Хризоберилл 94, 131
Хризотил 282
Хромит 27, 31, 35, 57, 187, 192, 193,
254, 256, 320, 323

Целестин 387, 392
Целестобарит 126
Цельзиан 126
Цеолит 155, 241
Церуссит 164, 276, 341
Циннвальдит 74, 132
Циркон 28, 30, 31, 32, 37, 83, 178, 265,
352, 369, 402, 409, 429, 430, 451, 452,
456

Цоизит 368

Шеелит 155, 309
Шпат полевой 33, 74, 93, 126, 145, 154,
265, 369, 370, 383, 387, 398
Шпинель 37, 283
Штольцит 309

Эвапорит 27, 180, 230, 283
Эвдиалит 180, 451
Эвксенит 276
Эмболит 180, 382
Энстатит 154, 251, 282
Эпидот 154, 245, 247, 402
Эпсомит 283

Предисловие	5
Глава 1. Состав горных пород	9
Введение	9
Международные стандарты	12
Определяемые элементы	15
Представление результатов анализа	17
Список литературы	18
Глава 2. Подготовка проб	19
Отбор материала	19
Измельчение и растирание	21
Загрязнения	23
Тонкое растирание слюд	25
Подготовка образца для определения следов элементов	25
Список литературы	26
Глава 3. Разложение проб	26
Методы экстракции	27
Экстракция водой	27
Экстракция органическими растворителями	27
Разложение минеральными кислотами	27
Разложение соляной кислотой	27
Разложение азотной кислотой	28
Разложение плавиковой кислотой	28
Методы сплавления	30
Сплавление со щелочным фторидом	30
Сплавление с пиросульфатом калия	30
Сплавление с содой	31
Сплавление с едкими щелочами	33
Спекание или сплавление с перекисью натрия	34
Сплавление с борным ангидридом и щелочными боратами	36
Другие методы разложения	38
Пробирный метод для золота и серебра	38
Разнообразные флюсы	38
Список литературы	39
Глава 4. Классическая схема анализа силикатных пород	39
Введение	39
Разложение пробы	41
Определение кремнезема	42
Отделение и выделение кремнезема	42
Прокаливание и отгонка кремнезема	44
Определение «смешанных окислов»	45
Осаждение «смешанных окислов»	45
Выделение «следов алюминия»	47
Прокаливание «смешанных окислов»	48
Выделение «следов кремнезема»	48
Определение алюминия по разности	49
Определение кальция	49
Определение магния	51
Определение марганца в осадке магния	52
Список литературы	53

Глава 5. Быстрый анализ силикатных пород	53
Введение	53
Различные схемы быстрого анализа пород	59
Схемы Шапиро и Браннока	59
Схема Райли	59
Схема Ленгмюра и Граффа	60
Схема Ингамеллса	60
Список литературы	61
Глава 6. Некоторые соображения по статистике	62
Классификация ошибок	63
Точность и разброс результатов	64
Доверительные интервалы	67
Значение результатов	68
Испытание на критерий согласия χ^2	71
Список литературы	73
Глава 7. Щелочные металлы	74
Распространенность	74
Определение в силикатных породах и минералах	75
Весовые методы	75
Фотометрия пламени	76
Атомно-абсорбционная спектроскопия	79
Хроматографическое разделение щелочных металлов	80
Определение натрия и калия в силикатных породах	81
Определение лития	84
Малые количества щелочных металлов в ультраосновных породах	85
Определение калия в слюдах	85
Разложение силикатных пород и минералов методом Л. Смита	87
Определение рубидия и цезия	90
Список литературы	92
Глава 8. Алюминий	93
Распространенность	93
Определение алюминия в силикатных породах	94
Весовые методы	94
Титриметрическое определение	95
Фотометрическое определение	96
Атомно-абсорбционная спектроскопия	98
Отделение алюминия	99
Методы экстракции	99
Осаждение едким натром	100
Ионообменное отделение	100
Электролиз с ртутным катодом	101
Весовое определение оксидом	101
Титриметрическое определение с ЦДТА	103
Фотометрическое определение оксидом	105
Фотометрическое определение пирокатехиновым фиолетовым	106
Список литературы	107
Глава 9. Сурьма	108
Распространенность	108
Определение сурьмы в силикатных породах	108
Полярографическое определение	109
Список литературы	111

Глава 10. Мышьяк	111
Распространенность	111
Определение мышьяка в силикатных породах	113
Отделение мышьяка	113
Фотометрическое определение	113
Метод молибденовой сини, использующий кислотное разложение	115
Определение с молибденовой синью, использующее сплавление	117
Метод, основанный на образовании арсиномолибденовой сини	118
Метод определения диэтилдитиокарбаматом серебра	121
Метод соосаждения с тионалидом	122
Список литературы	124
Глава 11. Барий	125
Распространенность	125
Определение бария в силикатных породах	126
Весовой метод	126
Определение фотометрией пламени	126
Весовое определение в виде сульфата	127
Список литературы	130
Глава 12. Бериллий	131
Распространенность	131
Предупреждение	132
Определение бериллия	132
Весовое определение в виде фосфата	133
Фотометрическое определение бериллоном II	135
Осаждение в виде фосфата с титаном в качестве носителя	138
Флуориметрическое определение бериллия морином	138
Список литературы	143
Глава 13. Висмут	144
Список литературы	145
Глава 14. Бор	145
Распространенность	145
Определение бора	146
Отделение бора	146
Определение бора в турмалине	147
Определение бора в силикатных породах	149
Список литературы	151
Глава 15. Кадмий	152
Распространенность	152
Определение кадмия в силикатных породах	152
Список литературы	154
Глава 16. Кальций	154
Распространенность	154
Определение кальция в виде оксалата	155
Классический весовой метод	155
Прямое весовое определение	156
Отделение стронция	157
Титриметрическое определение с перманганатом	157

Титриметрическое определение с ЭДТА	158
Определение кальция в карбонатных породах (с низким содержанием магния)	159
Фотометрическое определение кальция в силикатных породах	161
Определение кальция фотометрией пламени	161
Определение кальция атомно-абсорбционной спектроскопией	162
Список литературы	162
Глава 17. Углерод	163
Распространенность	163
Двуокись углерода	163
Определение двуокиси углерода	164
Метод Шапино и Браннока	165
Метод определения CO_2 с помощью прибора Шроттера	166
Весовой метод с применением адсорбционных трубок и кислотного разложения	167
Весовой метод с применением поглотительных трубок и термического разложения	170
Определение двуокиси углерода с помощью метода газовой хроматографии	173
Титриметрическое определение двуокиси углерода	173
Потери при прокаливании	174
Определение «некарбонатного» углерода	174
Весовой метод с окислением хромовой кислотой	175
Методы сжигания в трубке	177
Определение органического вещества	178
Список литературы	178
Глава 18. Хлор, бром, иод	179
Распространенность	179
Водорастворимый хлор	180
Кислоторастворимый хлор	180
Общий хлор	181
Фотометрическое определение хлора	182
Определение брома	184
Определение иода	185
Список литературы	185
Глава 19. Хром	186
Распространенность	186
Определение хрома	187
Определение хрома с использованием ЭДТА	188
Определение хрома в виде щелочного хромата	191
Определение хрома <i>симм</i> -дифенилкарбазидом	194
Список литературы	198
Глава 20. Кобальт	198
Распространенность	198
Определение кобальта	199
Фотометрические методы определения кобальта	199
Определение кобальта нитрозо- <i>R</i> -солью	200
Определение кобальта с использованием роданида и три- <i>n</i> -бутиламина	203

Ионообменное отделение и определение с использованием ЦДТА	206
Список литературы	207
Глава 21. Медь	208
Распространенность	208
Определение меди	209
Фотометрические методы	209
Определение атомно-абсорбционной спектроскопией	210
Определение меди 2,2'-дихинолилом	210
Экстракция и определение меди дитизоном	214
Экстракция меди, свинца и цинка	215
Определение меди с использованием дитизона	217
Список литературы	218
Глава 22. Фтор	218
Распространенность	218
Определение фтора	219
Метод определения хлорфторидом свинца	221
Фотометрическое определение	223
Фотометрическое определение без дистилляции	225
Пирогидролитическое определение	226
Список литературы	229
Глава 23. Галлий	230
Распространенность	230
Определение галлия	230
Список литературы	234
Глава 24. Германий	234
Распространенность	234
Определение германия	235
Список литературы	238
Глава 25. Водород	239
Распространенность	239
Свободный водород	239
Органический водород	240
Вода, выделяющаяся при 105° С	241
Общая вода	244
«Потеря при прокаливании»	247
Список литературы	247
Глава 26. Индий	248
Распространенность	248
Список литературы	249
Глава 27. Железо	250
Распространенность	250
Металлическое железо	251
Сульфатное железо	253
Карбонатное железо	253
Сульфидное железо	254
Закисное железо	255
«Метод Пратта»	257

«Метод Вильсона»	258
Фотометрическое определение закисного железа	259
Определение закисного железа в углистых сланцах	260
Окисное железо	261
Общее железо	262
Фотометрические реагенты для определения железа	263
Фотометрическое определение железа в силикатных породах	265
Титриметрическое определение общего железа	268
Метод, основанный на восстановлении хлоридом олова(II)	269
Методы, основанные на восстановлении металлами	271
Титрование окисного железа	273
Список литературы	274
Глава 28. Свинец	275
Распространенность	275
Определение свинца в силикатных породах	276
Методы отделения	276
Методы определения	277
Экстракционно-спектрофотометрический метод	278
Метод с применением сублимации	280
Список литературы	281
Глава 29. Магний	282
Распространенность	282
Весовое определение в силикатных породах	283
Пирофосфатный метод	283
Оксиновый метод	283
Титриметрическое определение в силикатных породах	285
Определение оксидом	285
Определение с ЭДТА	285
Отделение и определение кальция и магния	288
Фотометрическое определение в силикатных породах	289
Определение кальция и магния методом атомно-абсорбционной спектроскопии	294
Определение магния в карбонатных породах	296
Список литературы	298
Глава 30. Марганец	299
Распространенность	299
Определение в силикатных породах	300
Фотометрическое определение	300
Определение периодатом калия	302
Определение персульфатом аммония	304
Фотометрическое определение в карбонатитных породах	305
Определение методом атомно-абсорбционной спектроскопии	306
Список литературы	306
Глава 31. Ртуть	307
Распространенность	307
Определение ртути в силикатных породах	307
Список литературы	308
Глава 32. Молибден и вольфрам	308
Распространенность	308
Определение молибдена и вольфрама	309

Фотометрические методы	310
Определение молибдена и вольфрама в силикатных породах	312
Список литературы	316
Глава 33. Никель	316
Распространенность	316
Определение никеля в силикатных породах	317
Весовое определение диметилглиоксимом	318
Фотометрическое определение после предварительного отделения экстракцией хлороформом	320
Фотометрическое определение после ионообменного отделения	323
Список литературы	325
Глава 34. Ниобий и тантал	325
Распространенность	325
Определение ниобия	326
Определение ниобия в карбонатах перекисью водорода	327
Определение ниобия в силикатных породах роданидом	330
Определение ниобия 4-(2-пиридилазо)-резорцином	334
Определение тантала	338
Список литературы	338
Глава 35. Азот	339
Распространенность	339
Определение азота	340
Список литературы	340
Глава 36. Фосфор	341
Распространенность	341
Определение фосфора	342
Определение фосфора ванадомолибдатным реагентом	342
Кислоторастворимые фосфаты в фосфатных породах	343
Общее содержание фосфора в силикатных породах	344
Определение фосфора в карбонатных породах	346
Определение фосфора в виде молибденовой сини	346
Определение в силикатных породах	348
Список литературы	350
Глава 37. Скандий, иттрий и лантаниды	350
Распространенность	350
Определение скандия в силикатных породах	352
Определение иттрия	353
Определение лантанидов	353
Весовое определение в силикатных породах	354
Весовое определение в карбонатах	358
Фотометрическое определение редкоземельных элементов в силикатных породах	359
Список литературы	362
Глава 38. Селен и теллур	362
Распространенность	362
Определение селена	363
Определение теллура	366
Список литературы	367

Глава 39. Кремний	367
Распространенность	367
Весовое определение кремнезема в кварцитах и песчаниках	369
Весовое определение в силикатных и карбонатных породах	371
Определение в карбонатных породах	372
Весовое определение без дегидратации	372
Титриметрический метод для силикатных пород	374
Фотометрическое определение кремнезема	376
Комбинированное весовое и фотометрическое определение кремнезема	379
Список литературы	381
Глава 40. Серебро, золото и платиновые металлы	382
Распространенность	382
Определение серебра, золота и платиновых металлов	385
Список литературы	386
Глава 41. Стронций	386
Распространенность	386
Определение стронция	388
Определение методом фотометрии пламени	388
Определение методом атомно-абсорбционной спектроскопии	390
Список литературы	391
Глава 42. Сера	391
Распространенность	391
Свободная сера	392
Сульфидная сера	393
Водорастворимая сера	394
Кислоторастворимая сера	394
Общая сера	396
Список литературы	397
Глава 43. Таллий	397
Распространенность	397
Определение таллия в силикатных породах	399
Список литературы	401
Глава 44. Торий	401
Распространенность	401
Определение тория	402
Весовое определение	402
Фотометрические методы	402
Методы отделения	405
Определение в силикатных породах	406
Список литературы	409
Глава 45. Олово	410
Распространенность	410
Определение олова	411
Разложение пробы	411
Отделение олова	412
Фотометрическое определение	413

Определение олова в силикатных породах	414
Определение пирокатехниновым фиолетовым	414
Определение салицилденамино-2-тиофенолом	416
Список литературы	417
Глава 46. Титан	418
Распространенность	418
Определение титана в силикатных породах	419
Определение перекисью водорода	420
Метод с диантипирилметаном	424
Определение тайроном	426
Список литературы	428
Глава 47. Уран	429
Распространенность	429
Определение урана	430
Фотометрические методы	430
Отделение урана	431
Определение в силикатных породах	432
Список литературы	435
Глава 48. Ванадий	436
Распространенность	436
Определение ванадия в силикатных породах	437
Фосфовольфраматный метод	438
Определение N-бензоил-о-толилгидроксиламинном	240
Диаминобензидиновый метод	243
Список литературы	244
Глава 49. Цинк	445
Распространенность	445
Определение в силикатных породах	446
Метод с цинконом и применением ионного обмена	446
Определение методом атомно-абсорбционной спектроскопии	450
Список литературы	450
Глава 50. Цирконий и гафний	451
Распространенность	451
Весовое определение в силикатных породах	452
Фосфатный метод	452
Другие весовые методы	454
Фотометрические методы определения циркония и гафния	455
Определение гафния	456
Список литературы	457
Указатель пород и минералов	458

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛИ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении и качестве перевода просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир»

П. Джеффри

**ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ГОРНЫХ ПОРОД**

Редактор Т. Т. Орловская
Художник А. А. Столяров
Художественный редактор Н. Г. Блинов
Технический редактор Е. Н. Лебедева
Корректор Н. А. Гирия

Сдано в набор 11/IV 1973 г. Подписано к печати 23/VIII 1973 г.
Бумага тип. № 2 60×90¹/₁₆=14,75 бум. л., 29,5 печ. л.
Уч.-изд. л. 29,95. Изд. № 3/6815. Цена 3 р. 23 к. Зак. 278

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 8 «Союзполиграфпрома»
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
190000, Ленинград, Прачечный пер., 6.

33.23K

