

У. Энерглин, Л. Брили

Аналитическая
ГЕОХИМИЯ

НЕДРА

Analytical GEOCHEMISTRY

by

The Lord Energlin,

M. Sc., Ph. D., M. I. Min. E., C. Eng., D. Sc.,

M. I. M. M., F. L. S., F. R. G. S., F. G. S.

Head of Department of Geology

The University of Nottingham,

University Park, Nottingham,

Great Britain

and

L. Brealey

B. Sc., Ph. D., F. R. I. C., M. Inst. F

Department of Geology

The University of Nottingham,

University Park, Nottingham,

Great Britain

У. Энерглин, Л. Брили

550.4

Аналитическая
ГЕОХИМИЯ

Перевод с английского канд. геол.-минерал. наук
Н. П. Попова, канд. хим. наук И. А. Столяровой
и В. В. Зубрицкого

Под редакцией доктора геол.-минерал. наук,
проф. В. В. Щербины

1222

ЛЕНИНГРАД
«НЕДРА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1975



Энерглин У., Брили Л. Аналитическая геохимия. Пер. с англ. Л., «Недра», 1975. 296 с.

Книга содержит систематизированный перечень физико-химических методов, применяемых при проведении геохимических исследований. Авторы детально рассматривают проблемы анализа горных пород и минералов, определения основных и второстепенных химических элементов. Из аналитических методов представлены качественный и количественный химический анализы, эмиссионная спектрография, фотометрия пламени, рентгеновская спектрография и дифракция, флуориметрия, хроматография.

Описание аппаратуры, применяемой в аналитической работе, включает в себя как оборудование, выпускаемое за рубежом промышленностью, так и целый ряд конструкций, предложенных отдельными исследователями, по мнению авторов, весьма эффективных.

Книга, задуманная как методическое руководство, предназначена для геохимиков, геологов, гидрогеологов, химиков-аналитиков; она представляет интерес и для работников ряда смежных специальностей: почвоведов, агрохимиков, биохимиков, металлургов.

Табл. 22, ил. 108, список лит. 351 назв.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора	9
Предисловие к английскому изданию	10
Глава I. Введение в геохимию	11
Введение	—
Химическая классификация изверженных и метаморфических пород	13
Гидротермальный процесс	23
Геотермометрия	25
Химически растворимые продукты	—
Флюидизация	29
Органическая геохимия	31
Список литературы	45
Глава II. Качественный анализ	47
Введение	—
Микрохимические реакции	48
Мембранная колориметрия	51
Сурьма	63
Мышьяк	—
Висмут	—
Кадмий	64
Хром	—
Кобальт	65
Медь	66
Золото	67
Железо	—
Свинец	68
Марганец	—
Ртуть	69
Молибден	70
Никель	—
Серебро	71
Сера	72
Олово	—
Титан	73
Вольфрам	—
Ванадий	—
Цинк	74
Список литературы	—

Введение	—
Подготовка растворов	79
Определение кремнезема	80
Определение окиси алюминия из раствора А	83
Приготовление раствора Б	86
Определение окиси алюминия из раствора Б	89
Определение двуокиси титана в растворе Б	91
Определение общего железа в виде окиси из раствора Б	93
Определение марганца в растворе Б	94
Определение пятиокиси фосфора в растворе Б	96
Определение окиси кальция в растворе Б	97
Определение окиси магния	101
Определение окислов натрия и калия в растворе Б	102
Определение закисного железа в силикатных породах	104
Определение двуокиси углерода и воды в силикатных породах	105
Анализ карбонатных пород	108
Кремнезем	—
Окись алюминия	—
Двуокись титана, общее железо и окись марганца	—
Пятиокись фосфора	—
Окись натрия и окись калия	109
Окись кальция и окись магния	—
Анализ фосфатных пород	111
Список литературы	—

Введение	—
Сурьма	—
Мышьяк	114
Барий	—
Бериллий	115
Висмут	116
Бор	117
Бром	119
Кадмий	—
Углерод	120
Церий и редкоземельные элементы	121
Хлор	122
Хром	123
Кобальт	124
Ниобий и тантал	125
Медь	127
Фтор	129
Галлий	—
Германий	130
Золото	131
Водород	132
Индий	133
Иод	—
Иридий	134
Свинец	135
Литий	136
Марганец	137
Ртуть	138

Молибден	139
Никель	141
Азот	142
Осмий	143
Кислород	144
Палладий	—
Платина	145
Рений	146
Родий	147
Рубидий и цезий	148
Рутений	—
Скандий	149
Селен и теллур	150
Серебро	151
Стронций	152
Сера	153
Таллий	154
Торий	155
Олово	—
Титан	157
Вольфрам	158
Уран	159
Ванадий	—
Цинк	160
Цирконий и гафний	161
Список литературы	163
Глава V. Эмиссионная спектроскопия	165
Введение	—
Природа спектральных линий	—
Аппаратура для спектрального анализа	166
Спектрограф	171
Подготовка проб и стандартов	—
Подготовка и заполнение электродов	172
Качественный и полуколичественный анализ	174
Количественный анализ	177
Анализ геохимических проб	180
Список литературы	184
Глава VI. Пламенная фотометрия	186
Введение	—
Аппаратура	187
Область применения метода	191
Точность метода	192
Аналитические методики	196
Список литературы	204
Глава VIa. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия	206
Введение	—
Аппаратура	207
Методика работы	209
Применение метода при геохимических исследованиях	213
Список литературы	215
Глава VII. Рентгеноспектральный анализ	217
Введение	—
Природа рентгеновских спектров	218

Возбуждение спектра	220
Аппаратура	222
Подготовка проб для анализа	230
Качественный анализ	231
Количественный анализ	232
Применение рентгеноспектроскопии	233
Электронный зондирующий микроанализатор	234
Список литературы	235
Глава VIII. Рентгеноструктурный анализ	237
Введение	—
Методы рентгеноструктурного анализа	238
Методы работы с порошком	241
Выбор условий	244
Интерпретация результатов	246
Количественный анализ	247
Рентгеновский дифрактометр	248
Применение методов дифракции рентгеновских лучей	249
Список литературы	250
Глава IX. Флуориметрия	251
Введение	—
Природа флуоресценции растворов	—
Количественные соображения	252
Измерение флуоресценции	253
Применение в геохимии	256
Список литературы	257
Глава X. Хроматография	258
Введение	—
Бумажная и тонкослойная хроматография	263
Реагенты для неорганической бумажной хроматографии	265
Колоночная хроматография	266
Газовая или парсфазная хроматография	267
Оборудование для газовой хроматографии	268
Хроматографическая колонка	273
Детекторы	275
Полный комплект оборудования	282
Качественный хроматографический анализ	—
Количественный хроматографический анализ	284
Выбор стационарной фазы	285
Пирохроматография	286
Список литературы	295

ОТ РЕДАКТОРА

Современное развитие техники ярко проявляется в разнообразии методов, которыми могут быть исследованы собранные геологами образцы горных пород и минералов, пробы руд и неметаллических ископаемых. По каждому из этих методов написаны большие руководства, читать которые геологу нет надобности, потому что в них изложены подробности, нужные только химику или физику. Геолог же сам эти образцы исследовать не будет, а передаст их для анализа в лабораторию. Но в какую? При решении этого вопроса необходимы наиболее быстрые, точные, дешевые и доступные методы.

«Аналитическая геохимия» написана простым, лаконичным языком, содержит схемы, поясняющие устройство и действие приборов. Одни исследования (химико-аналитические, хроматографические) изложены специалистами, использовавшими этот метод лично, тогда как другие (исследование ископаемых органических веществ, рентгеноструктурный анализ) дают только общее представление об излагаемом предмете. В то же время некоторые виды исследований (атомно-абсорбционная спектрометрия, применение теории кристаллического поля) вообще не упомянуты, в связи с чем первый из них подробно и хорошо описан переводчиками книги в виде дополнительной главы.

Обладая многими достоинствами, книга имеет ряд недостатков, которые мы пытались устранить при переводе и редактировании, сделав большое число примечаний от редактора и переводчиков. Следует подчеркнуть, что авторы совершенно не обращают внимания на технику безопасности ведения работ. Так, они предлагают определять малые количества мышьяка реакцией взаимодействия бромистой ртути (она так же ядовита, как сулема) с мышьяковистым водородом (смертоносный газ!), часто рассказывают об использовании цианистого калия в качестве реагента, не упоминая о мерах предосторожности, необходимых при работах с этими реактивами.

Далеко не все предлагаемые авторами реактивы являются лучшими, но среди них имеются и такие, которые полезно было бы ввести в практику наших химико-аналитических исследований. Например, схема силикатного анализа горных пород и минералов уступает по качеству принятой в СССР, но в отдельных случаях она вполне применима.

Несмотря на сделанные критические замечания, книга поможет быстро познакомить геолога с разнообразными и многочисленными методами исследования состава геологических объектов.

Главы I—IV переведены Н. П. Поповым и В. В. Зубрицким, главы V—X — И. А. Столяровой. Глава VIa написана совместно Н. П. Поповым и И. А. Столяровой.

В. В. Щербина

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Эта книга явилась результатом попытки одного геолога и одного химика создать вводное руководство, необходимое для анализа пород и минералов. Мы отдаем себе полный отчет в ограниченности такой попытки, но наше намерение заключалось в ознакомлении с некоторыми аналитическими методами тех геологов, которые, будучи студентами старших курсов, не изучали химию.

Диаграммы и таблицы вычертила Д. Стонс, которой мы признательны также за вычитку рукописи и верстки. Перепечатка выполнена И. Р. Брук. Нашим коллегам д-ру Д. Фельду, д-ру Р. Б. Эллиотту и д-ру П. К. Харвею мы приносим большую благодарность за аналитические данные и советы при составлении книги. С другой стороны, вышеупомянутые консультанты не несут ответственности за геологические наблюдения и выводы, сделанные авторами. Мы также признательны многим аналитикам, чьи работы упомянуты в этом тексте. Особенно мы благодарны проф. Д. Вильямсу и всем сотрудникам Лондонского института горного дела и металлургии за разрешение включить в книгу большую часть их работы по хроматографическому анализу (в раздел «Мембранная колориметрия»).

ВВЕДЕНИЕ В ГЕОХИМИЮ

ВВЕДЕНИЕ

Со времени, когда у нашей планеты образовалась твердая оболочка — так называемая первоначальная кора, распределение химических элементов в ней изменилось. Характер геохимических явлений до сих пор полностью не раскрыт. Это является задачей геохимии, трудновыполнимой из-за невозможности исследования в лаборатории реакций, протекавших в земной коре * и зависевших от существовавших температур и давлений, время от времени менявшихся. С другой стороны, препятствие, налагаемое этими параметрами, возбуждает фантазию и стимулирует изобретательность геологов в использовании химических и физических методов для расширения наших знаний о петрогенезисе земной коры.

Логично предположить, что на начальных стадиях образования земной коры элементы накапливались до металлической фазы, а затем развивались через сульфиды в силикаты — процесс, аналогичный происходящему при выплавке металлов, когда кислорода в породе больше, чем серы. Эта концепция подтверждается известными нам процессами дифференциации, приведенными ** к затвердеванию магм. Представляется совершенно очевидным, что те же контролирующие факторы, которые играют роль при синтезировании чистых кристаллических соединений в лаборатории, должны были оказывать влияние на образование минералов, имеющих примеси, и в природных условиях. Следовательно, логично сделать заключение, что структура минералов в основном определяется теми же электрохимическими *** и геометрическими факторами, с помощью которых были

* С этим утверждением авторов нельзя согласиться. Экспериментальное воспроизводство эндогенных геохимических процессов при высоких температурах и давлениях, величины которых определяются по газовой-жидким включениям, изучение продуктов эндогенных химических реакций, т. е. парагенезисов минералов, их полиморфных превращений и типоморфных особенностей, наконец, термодинамические расчеты направления изучаемых химических реакций — все это дает возможность с высокой степенью точности судить о химических реакциях, протекавших в глубинах Земли. — *Прим. ред.*

** Правильнее сказать: «... завершающимися затвердением магм». — *Прим. ред.*

*** В понятие «электрохимические» авторы вкладывают представления о зарядах ионов, электроотрицательности и т. д. и в меньшей мере об окислительно-восстановительных процессах и равновесии, с которыми в первую очередь ассоциируется это понятие. — *Прим. ред.*

получены и синтетические соединения. Поэтому можно предположить, что раз кислород является наиболее важным ионом в породах земной коры, его структурная связь с катионами определяет кристаллическое строение большинства породообразующих минералов.

Число ионов кислорода, которое может окружать элемент при образовании катиона, определяет координационное число катиона. Оно может меняться от 3 до 12. Очевидно, чем меньше катион, тем меньше его координационное число. Следовательно, исследование размеров ионов при помощи рентгеновской дифракции является неоценимым методом для получения представления о кристаллических системах. В развитии геометрических дислокаций существует тенденция представлять для катионов и анионов конфигурацию, обладающую минимумом потенциальной энергии, соответствующую нейтрализации ионных зарядов. Следовательно, кристаллические структуры должны удовлетворять геометрическим, электрическим и потенциальным энергетическим условиям.

Такой тройной контроль, естественно, исключает возможность существования некоторых соединений в виде природных минералов. Это явление хорошо иллюстрируется полевыми шпатами — алюмосиликатами калия, натрия и кальция. Уже по величине валентности * можно ожидать, что другие щелочные металлы способны замещаться литием, однако благодаря значительной разнице в величинах атомных радиусов такое замещение невозможно. С другой стороны, рубидий и барий могут замещать калий, в то время как магний и железо (II) неспособны замещать кальций. Другими словами, при образовании кристаллических минералов доминирующее значение имеет величина ионов, а их валентность и сочетания энергии играют меньшую роль. Это положение особенно справедливо для силикатов. Кроме того, так как геометрические факторы до такой степени преобладают в минерализации, принцип изоморфизма приобретает большее значение для геохимика, чем для химика, задачей которого является приготовление чистых химических соединений в лаборатории.

Размеры ионов могут обуславливать появление определенных кристаллических форм. Например, карбонатные минералы имеют тригональную или ромбическую сингонию. Низшую ромбическую симметрию получают только те катионы, радиусы которых превышают 1 Å. Следовательно, карбонаты стронция, свинца, серебра и бария образуют ромбические кристаллы. В противоположность сказанному, карбонаты меди, никеля, марганца, магния и железа (II) достигают высшей симметрии тригональных кристаллов, так как их атомные радиусы менее 1 Å. Карбонат кальция представляет собой интересный «пограничный» случай, так как ионный радиус кальция равен 0,99 Å. При различных условиях он способен кристаллизоваться в виде тригональных кристаллов кальцита или как орторомбический арагонит [18].

* Следует добавить: «... и по положению в периодической системе элементов». — *Прим. ред.*

ХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ИЗВЕРЖЕННЫХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

Для петрографической и петрологической интерпретации результатов химического анализа предложено немало различных методов. Многие из них оказались слишком сложными для использования при описании изменений, имевших место в процессе кристаллизации магм и метаморфизма всех типов изверженных и осадочных пород. А. Иогансен [27] обобщил несколько методов и показал, что существенное практическое значение для петрологов и геохимиков имеют только два из них. Один известен как CIPW, или «американская» классификация, а другой обычно называется «эквивалентные нормы Ниггли».

Четыре американских петрографа — К. У. Кросс, И. П. Иддингс, Л. В. Пирссон и Г. А. Вашингтон — предложили классификацию аналитических данных, которая стала именоваться по первым буквам их фамилий (CIPW) [9]. Классификация основана на расчетах, аналогичных предложенным тремя годами ранее А. Озанном [47], но отличается применением «нормативных» минералов вместо молекул, представленных анализом. Это было шагом вперед, результатом которого явилась классификация изверженных пород в категориях «стандартных», или «нормативных» молекул минералов, чистых молекул, представляющих основные химические характеристики породообразующих минералов — так называемых модальных минералов.

Было обнаружено, что некоторые окислы элементов среди этих модальных минералов представлены молекулами, не способными отразить изменение химического состава породы. Так, пятиокись фосфора входит только в апатит, а двуокись циркония появляется лишь в цирконе. С другой стороны, некоторые окислы (элементы) могут входить в различные молекулы в соответствии с количествами других ассоциирующих компонентов. Например, натрий встречается в альбите или нефелине, в то время как калий находится в ортоклазе, лейците или калиофилите в соответствии с количеством кремнезема, который принимал участие в процессе кристаллизации магмы. Следовательно, модальный или цифровой анализ породы, определенный в тонком шлифе, в значительной степени определяет механику установки нормативных значений из перечня окислов, полученных химическим анализом. Приводим перечень нормативных минеральных молекул, применяемых в американской классификации:

Салическая группа

Кварц (Q)		SiO_2
Корунд (C)		Al_2O_3
Циркон (Z)		$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$
Ортоклаз (or)	} F	{ $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Альбит (ab)		
Анортит (an)	} L	{ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Лейцит (lc)		
Нефелин (ne)	} L	{ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Калиофилит (kp)		

Галит (hl)
Тенардит (th)
Карбонат натрия (nc)

NaCl
Na₂O · SO₃
Na₂O · CO₂

Фемическая группа

Акмит (ac) (эгирип)	}	P	}	Na ₂ O · Fe ₂ O ₃ · 4SiO ₂
Метасиликат натрия (ns)				Na ₂ O · SiO ₂
Метасиликат калия (ks)				K ₂ O · SiO ₂
Диопсид (di)				CaO(Mg, Fe)O · 2SiO ₂
Волластонит (wo)				CaO · SiO ₂
Гиперстен (hy)	}	O	}	(Mg, Fe)O · SiO ₂
Оливин (ol)				2(Mg, Fe)O · SiO ₂
Ортосиликат кальция (cs)	}	H	} M	2CaO · SiO ₂
Магнетит (mt)				FeO · Fe ₂ O ₃
Хромит (cm)				FeO · Cr ₂ O ₃
Гематит (hm)	}	T	}	Fe ₂ O ₃
Ильменит (il)				FeO · TiO ₂
Титанит (tn)	}	A	}	CaO · TiO ₂ · SiO ₂
Перовскит (pf)				CaO · TiO ₂
Рутил (ru)	}	A	}	TiO ₂
Апатит (ap)				3(3CaO · P ₂ O ₅) · CaF ₂
Флюорит (fr)				CaF ₂
Пирит (pr)				FeS ₂
Кальцит (cc)				CaO · CO ₂

В этом перечне использованы молекулярные числа наиболее важных окислов: кремнезема (60,06); трехокси алюминия (101,94); трехокси железа (159,68); закиси железа (71,84); окиси магния (40,32); окиси кальция (56,07); закиси натрия (62,0); окиси калия (94,2); двуокиси титана (79,9); закиси марганца (70,93); пятиокси фосфора (142,06). Сама классификация приведена ниже:

- Класс: 1. Надсалическое отношение сал : фем более 7,0
2. Досалическое отношение сал : фем между 7,0 и 1,667
3. Дофемическое отношение сал : фем между 0,60 и 0,143
4. Надфемическое отношение сал : фем менее 0,143

Подкласс: Кварц (Q) или Ленады (L)
Полевые шпаты (F)

1. Q >> F
2. Q > F
3. Q = F
4. F > Q
5. F > Q или L
6. F > L
7. F = L
8. L > F
9. L >> F

Отдел: мол. Na₂O + мол. K₂O
мол. CaO

1. (Na₂O + K₂O) >> CaO
2. (Na₂O + K₂O) > CaO
3. (Na₂O + K₂O) = CaO
4. CaO > (Na₂O + K₂O)
5. CaO >> (Na₂O + K₂O)

Подотдел: мол. K₂O
мол. Na₂O

1. K₂O >> Na₂O
2. K₂O > Na₂O
3. K₂O = Na₂O
4. K₂O < Na₂O
5. K₂O << Na₂O

Расчет нормативных минералов из данных химического анализа по методу CPW состоит из ряда операций.

1. Для получения молекулярного числа массовые проценты окислов делятся на их молекулярные массы.

2. Окислы марганца и никеля объединяются с окислом железа и рассматриваются как один компонент.

3. Аналогично окислы бария и стронция объединяются с окислом кальция.

4. Окислы, образующие специфические минералы, идентифицируются в своем разделе как модальные и размещаются следующим образом:

апатит: CaO эквивалентна $3,33 \text{ P}_2\text{O}_5$ (или $3,00 \text{ P}_2\text{O}_5$ и $0,33 \text{ F}$);

галит: Na_2O эквивалентна Cl_2 ;

тенардит: Na_2O эквивалентна SO_3 , если порода содержит минералы группы гаюина;

ширит: FeO эквивалентна $0,5 \text{ S}$;

хромит: FeO эквивалентна Cr_2O_3 ;

ильменит: FeO эквивалентна TiO_2 ;

титанит: CaO , оставшаяся после расчета анортита, эквивалентна TiO_2 , оставшейся не связанной в ильменит, плюс эквивалентное количество SiO_2 ;

рутил: избыток TiO_2 ;

флюорит: CaO эквивалентна F ;

кальцит: CaO эквивалентна CO_2 ;

канкринит: CaO эквивалентна CO_2 ;

циркон: общее количество ZrO_2 плюс эквивалентное количество SiO_2 ;

5. Трехокись алюминия распределяется следующим образом:

а) количество Al_2O_3 превышает количество K_2O , Na_2O и CaO :

ортоклаз: Al_2O_3 эквивалентна K_2O плюс 6 SiO_2 ;

альбит: Al_2O_3 эквивалентна Na_2O плюс 6 SiO_2 ;

анортит: Al_2O_3 эквивалентна CaO плюс 2 SiO_2 ;

корунд: если Al_2O_3 остается в избытке;

б) количество Al_2O_3 меньше количества K_2O , Na_2O и CaO : K_2O рассчитывается в виде метасиликата калия ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$); Na_2O рассчитывается в виде акмита добавлением эквивалентного количества Fe_2O_3 плюс 4 SiO_2 ; если остается избыток Na_2O , то он рассчитывается в виде метасиликата натрия — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{X SiO}_2$; если остается избыток Fe_2O_3 , то его присоединяют к магнетиту с добавлением равного количества FeO , полученной из избытка, оставшегося после образования пирита, хромита и ильменита; любое количество оставшейся Fe_2O_3 рассчитывается в виде гематита, в то время как CaO рассчитывается как диоксид с добавлением эквивалентных количеств $\text{MgO} + \text{FeO}$ и SiO_2 ; или Fe_2O_3 резервируется для волластонита.

6. Избыток окислов магния и железа после расчета диоксида резервируется для гиперстена.

До сих пор предполагалось, что расчеты связаны с анализом пород, содержащих адекватные количества кремнезема. При анализе образцов, содержащих недостаточное для полных вышеуказанных нормативных расчетов количество кремнезема, должен быть выполнен обратный процесс исключения и восстановления окислов, чтобы с помощью молекулярных чисел воспроизвести стехиометрическую картину. Нужное количество замен можно установить только с помощью модального контроля над выбором нормативных минералов.

Перечислим общие рекомендации аналитику при работе с низкими значениями для кремнезема.

1. Если количество SiO_2 не составляет половины количества $\text{MgO} + \text{FeO}$, т. е. недостаточно для образования гиперстена, то эти окислы представляются в виде молекулы оливина.

2. Аналогично CaO и TiO_2 рассчитываются в виде перовскита, а не титанита.

3. Сумма SiO_2 , необходимая для образования метасиликатов, циркона, акмита, диопсида, волластонита, ортоклаза и альбита, вычитается из общего количества SiO_2 .

4. Если количество SiO_2 более чем в два раза превышает количество $\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$, необходимое для образования альбита, но менее чем в шесть раз — количество Na_2O , то оно распределяется между альбитом и нефелином следующим образом:

$$\text{Молекулы альбита} = \frac{\text{SiO}_2 + 2\text{Na}_2\text{O}}{4};$$

$$\text{Молекулы нефелина} = \text{Na}_2\text{O} - \text{молекулы альбита}.$$

5. Если количество SiO_2 менее чем в два раза превышает количество Na_2O , то сода присоединяется к нефелину, а K_2O распределяется между ортоклазом и лейцитом в результате следующих изменений: оливин замещается гиперстеном, перовскит — титанитом, нефелин — альбитом, молекулы ортоклаза = $\frac{1}{2}(\text{SiO}_2 - 4\text{K}_2\text{O})$, а молекулы лейцита = $\text{K}_2\text{O} - \text{молекулы ортоклаза}$.

6. Если SiO_2 менее чем в четыре раза превышает количество K_2O , то CaO , MgO и FeO должны быть перераспределены. В самом обычном случае волластонит отсутствует вообще или же имеется в количестве, недостаточном для компенсации нехватки SiO_2 после резервирования всей K_2O для образования нефелина, анортита, акмита, оливина и, возможно, циркона и метасиликата натрия. Если иногда SiO_2 не хватает для образования лейцита, то нужно предположить, что калиофильные молекулы отсутствуют в нормальных количествах.

Нормативные минеральные молекулы могут быть использованы при петрологических исследованиях. При этом большое значение имеет выбор величины молекулярной массы окислов, которую рекомендуется выводить из атомной массы наиболее стабильных изотопов элементов. Масса молекул, получаемая из деления процентных значений окислов на эти молекулярные массы, дает серию более надежных значений, чем условные. С другой стороны, условную (приблизительную) молекулярную массу удобнее использовать для нормативных минералов при установлении процентных значений салической и фемической групп, определяющих положение анализа в классификации CIPW. Табл. 1 иллюстрирует применимость вышеуказанных правил к оценке химического анализа кварц-андезин-биотитового гнейса по системе CIPW.

Для классификации пород по их петрогенетическому положению теперь широко применяются эквивалентные нормы Ниггли. П. Ниггли [43, 44, 45, 46] ясно определил задачи химического анализа породы. Он не ограничивался классификацией породы — основной целью системы CIPW. Анализ должен использоваться для интерпретации геохимических процессов, в результате которых могут образовываться различные скопления минералов при термодинамическом контроле со стороны аналогичных групп окислов. П. Ниггли расширил перечень так называемых нормативных минералов, добавив в него те сложные структуры, которые не были учтены классифика-

1222

ТАБЛИЦА 1
Химический анализ кварц-андезин-биотитового гнейса

2 Заказ 1341

Окисел	Масс. %	Молекулярная масса	Число молекул	ap	il	or	ab	an	C	mt	en	fs	Q
SiO ₂	76,41	60,09	1,2715			0,1740	0,3040	0,0714			0,0042	0,0012	0,7150
Al ₂ O ₃	12,67	101,96	0,1290			0,0290	0,0507	0,0357	0,0086				
Fe ₂ O ₃	0,83	189,70	0,0052							0,0056			
FeO	0,82	71,85	0,0114		0,0026					0,0056			
MgO	0,18	40,32	0,0045								0,0030		
CaO	2,04	56,08	0,0363	0,0006				0,0357					
Na ₂ O	3,14	61,98	0,0507				0,0507						
K ₂ O	2,74	94,20	0,0290			0,0290							
TiO ₂	0,21	79,90	0,0026		0,0026								
MnO	0,03	70,94	0,0004										
P ₂ O ₅	0,03	141,06	0,0002	0,0002									
Приблизительная молекулярная масса				336	152	556	524	278	102	232	100	140	60
Содержание нормативных минералов, %				0,0670	0,3950	16,1240	26,5700	9,920	0,8800	1,4100	1,3300	0,4040	42,9000

Тип породы: гранито-гнейс. Район: остров в заливе Калаэрик Лох, Гэлүэй, Ирландия (неопубликованный анализ П. К. Харвея)

Классификация:

Q = 42,90 Q

Класс: салический/фемический = $96,394/2,08 = 46,3$ (класс 1)

or = 16,124

Подкласс: кварц/F = $42,90/52,614 = 0,8$ (подкласс 4)

ab = 26,57

52,614 F салический 96,394

an = 9,92

Отдел: Na₂O + K₂O/Ca = $0,0507 + 0,0290/0,0363 = 2,1$ (отдел 2)

C = 0,88

C

en = 1,33

Подотдел: K₂O/Na₂O = $0,0290/0,0507 = 0,57$ (подотдел 4)

fs = 0,404

1,734 P

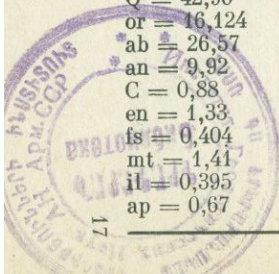
mt = 1,41

il = 0,395

1,805 M фемический 2,08

ap = 0,67

A



цией СРВ. Включением пироксенов, содержащих полуторные окислы, а также амфиболов, слюд и аксессуарных минералов он сделал аналитическую картину нормативных компонентов породы более ясной. Прибегнув к опыту химиков, он закрепил символы за нормативными компонентами, как это было принято в классификации СРВ. Применяя символы, он попытался удовлетворить следующим условиям.

1. Получить оценку анализа, непосредственно сравнимого с наблюдаемым или модалным составом породы.

2. Упростить пересчет окислов в нормативные молекулы и получить возможность не только классифицировать анализ породы, но также поместить ее на свое место в петрогенетической серии.

3. Ввести в расчеты анализы фактических минералов вместо ограниченного числа идеализированных формул, как это принято в классификации СРВ.

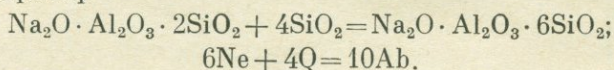
Так называемые «числа Ниггли» получаются путем отбора поправочных единиц — эквивалентной массы включенных минералов. Величина этих эквивалентных единиц массы до некоторой степени произвольна, так как молекулярные понятия классической химии не подходят полностью для кристаллических минералов. Единственным фактором, имеющим решающее значение в выборе эквивалентной массы, является отношение элементов, входящих в эмпирическую формулу минералов.

Например, в химическом составе ортоклаза отношение кремний : калий : алюминий : кислород = 3 : 1 : 1 : 8. Это отношение может быть использовано, чтобы сформулировать структуру ортоклаза (обычно сокращаемую до 1 Or) в виде $K \cdot Al_2 \cdot (SiO_2)_3$, $K_2O \times Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ или $\frac{1}{3} (Si_3O_8 \cdot AlK)$. П. Ниггли условно изобразил эти возможности, обобщив нормативную молекулу так, чтобы она содержала эквивалентные числа атомов кремния, алюминия, железа, марганца, магния, кальция, натрия, калия, титана, фосфора, циркония, серы и т. д. Он назвал эти числа «согласованными формульными единицами» и для практических целей сумму указанных элементов приравнял единице. Это заключение было основано на том геохимическом факте, что все электроположительные элементы (катионы), содержащиеся в породообразующих минералах, имеют сравнительно малую атомную массу и что их значения близки друг другу.

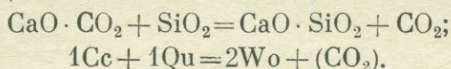
Кроме того, легкие элементы, такие как водород, и тяжелые элементы играют незначительную роль в петрогенезисе литосферы и поэтому могут быть исключены при расчете химического анализа. Так как большинство породообразующих минералов представлено силикатами, сочетание элементов с кремнием и кислородом снижает влияние, которое разница в их атомной массе и атомных числах оказывает на молекулярную или эквивалентную массу молекулы минерала как единого целого. Таким образом, П. Ниггли показал, что можно ввести цифровые индексы для минералов, суммируя их электроположительные элементы. Например, если формулу ортоклаза представить как $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, то сумма электрополо-

жительных элементов будет равна 10. Если сумму уменьшить до единицы, то тогда воспользуемся символом Og (в том же значении, что и og в классификации $CIPW$) для представления ортоклаза в реакционной серии. Тогда $Og = 1/10 (K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2)$ и представляет эквивалентную массу 55,65.

Тогда петрогенетические уравнения принимают очень простую форму, например



В реакциях, включающих воду и двуокись углерода, эти соединения помещаются в уравнение в скобках, как в случае реакции кальцита с кварцем.



Эта форма выражения имеет преимущества при описании метаморфизма, так как включает в себя сочетание молекул гидроксидов и газов, подобных двуокиси углерода, которые добавляются или выделяются в ходе этих реакций при повышенных температурах и давлениях.

Для получения значений Ниггли массовый процент окисла, полученный анализом, делится на молекулярную эквивалентную массу соединения, которое получается из расчета эквивалентной массы основных окислов (табл. 2) [6]. Чтобы интерпретировать химический анализ с точки зрения его положения по отношению к другим типам пород, сначала необходимо оценить распределение окислов в пределах кремнезема, ферромагнезиальных окислов, щелочей, окиси кальция, окиси титана и фосфатов. Пример расчета значений Ниггли приведен в табл. 3.

Эти значения имеют большую ценность при сравнении состава одной породы с другой. В большинстве случаев, по-видимому, именно это является основным преимуществом метода Ниггли при использовании химического анализа. Однако первоочередной задачей является оценка значений Ниггли применительно к нормативным молекулам с помощью данных, приведенных в табл. 2, и получение таким путем основы для сравнения с нормами, рассчитанными методом $CIPW$.

$$si = \frac{\text{Число молекул } SiO_2}{\text{Число молекул } Al_2O_3} \cdot \frac{al}{\text{Сумма молекул}} = \frac{48,10}{60} \cdot \frac{158}{711} = 113;$$

$$si' = 100 + 4alk = 100 + 28 = 128;$$

$$gz = si - si' = 109 - 124 = -15;$$

$$k = \frac{\text{Число молекул } K_2O}{\text{Число молекул } (K_2O + Na_2O)} = \frac{5}{42+5} = 0,11;$$

$$mg = \frac{\text{Число молекул } MgO}{\text{Число молекул } (FeO + MnO + MgO)} = \frac{158}{327} = 0,48.$$

Минерал	Нормативный состав	Эквивалентная масса
Кварц	1 Q = 1 SiO ₂	60,1
Полевые шпаты:		
ортоклаз, калиевый полевой шпат	1 Or = 1/10 (6SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·K ₂ O)	55,6
альбит, натриевый полевой шпат	1 Ab = 1/10 (6SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·Na ₂ O)	52,4
анортит, кальциевый полевой шпат	1 An = 1/5 (2SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·CaO)	55,6
Фельдшпатоиды:		
калиофилит, калиевый нефелин	1 Kp = 1/6 (2SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·K ₂ O)	52,7
нефелин	1 Ne = 1/6 (2SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·Na ₂ O)	47,3
лейцит	1 Lc = 1/6 (3SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·K ₂ O)	54,5
анальцит	1 Anc = 1/8 (4SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·Na ₂ O·2H ₂ O)	55,0
геленит	1 Ge = 1/5 (SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·2CaO)	54,8
Na-геленит	1 Na-Ge = 1/5 (2SiO ₂ · ¹ / ₂ Al ₂ O ₃ ·CaO· ¹ / ₂ Na ₂ O)	51,6
Fe-геленит	1 Fe-Ge = 1/5 (SiO ₂ ·AlFe ₃ O ₃ ·2CaO)	60,6
акерманит	1 Ak = 1/5 (2SiO ₂ ·MgO·2CaO)	54,5
Fe-акерманит	1 Fe-Ak = 1/5 (2SiO ₂ ·FeO·2CaO)	60,8
содалит	1 Sod = 1/20 (6SiO ₂ ·3Al ₂ O ₃ ·3Na ₂ O·2NaCl)	48,4
нозеан	1 Nos = 1/21 (6SiO ₂ ·3Al ₂ O ₃ ·3Na ₂ O·Na ₂ OSO ₃)	47,3
гаюин	1 Hau = 1/22 (6SiO ₂ ·3Al ₂ O ₃ ·3Na ₂ O·2CaO·2SO ₃)	51,2
канкринит	1 Canc = 1/20 (6SiO ₂ ·3Al ₂ O ₃ ·3Na ₂ O·2CaO·2CO ₂)	52,6
Группа оливина:		
форстерит	1 Fo = 1/3 (SiO ₂ ·2MgO)	46,9
файялит	1 Fa = 1/3 (SiO ₂ ·2FeO)	67,9
монтчеллит	1 Mont = 1/3 (SiO ₂ ·MgO·CaO)	52,1
тефроит	1 Teph = 1/3 (SiO ₂ ·2MnO)	67,3

Продолжение табл. 2

Минерал	Нормативный состав	Эквивалентная масса
Авгиты и амфиболы:		
энстатит	1 En = 1/2 (SiO ₂ ·MgO)	50,2
гиперстен	1 Hy = 1/2 (SiO ₂ ·FeO)	65,9
волластонит	1 Wo = 1/2 (SiO ₂ ·CaO)	58,1
диопсид	1 Di = 1/4 (2SiO ₂ ·MgO·CaO)	54,1
геденбергит	1 Hed = 1/4 (2SiO ₂ ·FeO·CaO)	62,0
груша Чермака	1 Ts = 1/4 (SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·CaO)	54,5
эгирин (акмит)	1 Ac = 1/8 (4SiO ₂ ·Fe ₂ O ₃ ·Na ₂ O)	57,7
К-эгирин (К-акмит)	1 K-Ac = 1/8 (4SiO ₂ ·Fe ₂ O ₃ ·K ₂ O)	61,8
нефрит (жадеит)	1 Jd = 1/8 (4SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·Na ₂ O)	50,5
сподумен	1 Spod = 1/8 (4SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·Li ₂ O)	46,5
обычный амфибол	1 Ho = 1/15 (7SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·(4Mg, Fe)O·2CaO·H ₂ O)	54,3—62,7
рибекит-1	1 Rb ₁ = 1/15 (8SiO ₂ ·Fe ₂ O ₃ ·3FeO·Na ₂ O·H ₂ O)	62,3
рибекит-2	1 Rb ₂ = 1/32 (16SiO ₂ ·Fe ₂ O ₃ ·8FeO·3Na ₂ O·2H ₂ O)	59,9
рибекит-3	1 Rb ₃ = 1/32 (16SiO ₂ ·2Fe ₂ O ₃ ·6FeO·3Na ₂ O·H ₂ O)	60,4
Слюды:		
Mg-биотит	1 Mg-Bi = 1/16 (6SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·6MgO·K ₂ O·2H ₂ O)	52,1
Fe-биотит	1 Fe-Bi = 1/16 (6SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·6Fe ₂ O ₃ ·K ₂ O·2H ₂ O)	64,0
мусковит-1	1 Ms ₁ = 1/14 (6SiO ₂ ·3Al ₂ O ₃ ·K ₂ O·2H ₂ O)	56,9
мусковит-2 (фенгит)	1 Ms ₂ = 1/14 (7SiO ₂ ·2Al ₂ O ₃ ·(Mg, Fe)O·K ₂ O·H ₂ O)	56,8—59,0
лепидолит	1 Lep = 1/32 (12SiO ₂ ·5Al ₂ O ₃ ·3Li ₂ O·4KF·2H ₂ O)	49,6
цинвальдит	1 Zwd = 1/16 (6SiO ₂ ·2Al ₂ O ₃ ·2FeO·2LiF·2KF)	54,7
Группа скаполита:		
мариалит-хлорид	1 Ma ₁ = 1/32 (18SiO ₂ ·3Al ₂ O ₃ ·3Na ₂ O·2NaCl)	52,8
мариалит-карбонат	1 Ma ₂ = 1/32 (18SiO ₂ ·3Al ₂ O ₃ ·4Na ₂ O·CO ₂)	52,4
мариалит-сульфат	1 Ma ₃ = 1/33 (18SiO ₂ ·3Al ₂ O ₃ ·4Na ₂ O·SO ₃)	52,0

Минерал	Нормативный состав	Эквивалентная масса
мейонит-хлорид	1 Me ₁ = 1/16 (6SiO ₂ ·2Al ₂ O ₃ ·3CaO·CaCl ₂)	59,1
мейонит-карбонат	1 Me ₂ = 1/16 (6SiO ₂ ·3Al ₂ O ₃ ·4CaO·CO ₂)	58,4
мейонит-сульфат	1 Me ₃ = 1/17 (6SiO ₂ ·3Al ₂ O ₃ ·4CaO·SO ₃)	57,1
Акцессории, окислы и др.:		
Са-фосфат	1 Cp = 1/5 (P ₂ O ₅ ·3CaO)	62,0
апатит	1 Ap = 1/16 (3P ₂ O ₅ ·9CaO·CaF)	63,0
титанит	1 Tit = 1/3 (SiO ₂ ·TiO ₂ ·CaO)	65,3
рутил	1 Pu = 1 TiO ₂	79,9
перовскит	1 Pf = 1/2 (TiO ₂ ·CaO)	68,0
магнетит	1 Mt = 1/3 (Fe ₂ O ₃ ·FeO)	77,1
ильменит	1 Ilm = 1/2 (TiO ₂ ·FeO)	75,9
гематит	1 Hm = 1/2 Fe ₂ O ₃	79,8
хромит	1 Cm = 1/3 (Cr ₂ O ₃ ·FeO)	74,6
флюорит	1 Fr = 1CaF ₂	78,1
пирит	1 Pr = 1/3FeS ₂	40,0
корунд	1 C = 1/2 Al ₂ O ₃	51,0
циркон	1 Z = 1/2 (SiO ₂ ·ZrO ₂)	91,6
кальцит	1 Cc = 1 (CaO·CO ₂)	100,1
ангидрит	1 A = 1/2 (CaO·SO ₃)	68,1
тенардит	1 Th = 1/3 (Na ₂ O·SO ₃)	47,3
карбонат натрия	1 Nc = 1/2 (Na ₂ O·CO ₂)	53,0
галит	1 Hl = 1NaCl	58,5

Примечание. Вычисляемая эквивалентная масса: SiO₂·60,1; 1/2Al₂O₃·51; 1/2Fe₂O₃·79,8; FeO·71,8; MgO·40,3; CaO·56,1; 1/2Na₂O·31; 1/2K₂O·47,1; TiO₂·79,9; 1/2P₂O₅·71.

ТАБЛИЦА 3

Пример расчета значений Ниггли (роговообманковый сланец, район Хойгелет, Норвегия) [12]

Окислы	Масс. %	Примерная молекулярная масса	Молекулярное отношение, $\times 1000$	Молекулярное отношение группировок	Значения Ниггли
SiO ₂	48,10	60	801	si 801	al = 22
TiO ₂	1,80	79,9	22		fm = 46
Al ₂ O ₃	16,10	102	158	al 158 (22%)	
Fe ₂ O ₃	1,90	160	24	} fm 327 (46%)	c = 25
FeO	10,40	72	144		
MnO	0,12	71	1	} c 179 (25%)	si = 113
MgO	6,30	40	158		
CaO	10,00	56	179	} alk 47 (7%)	mg = 0,48
Na ₂ O	2,60	62	42		
K ₂ O	0,50	94	5		
P ₂ O ₅	0,23	142	2		
CO ₂	Следы				
H ₂ O	2,10				
Сумма:	100,15		1536	711	

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ ПРОЦЕСС

Во время кристаллизации магмы миграция летучих при образовании пегматитов и сульфидных жил имеет большое научное и экономическое значение. Наши познания о континентальных газах и летучих до некоторой степени ограничены анализами вулканических извержений или газов, находящихся внутри свежееизверженных пород. Недавно К. Б. Краускопф [33] рассмотрел эту проблему, рассчитав факторы, уравнивающие газы при высоких температурах и давлениях, и сопоставив поведение этих газов и теоретического магматического газа. «Различные магматические газы, несомненно, имеют самые разнообразные составы, но расчеты показывают, что наиболее значительные различия имеются на стадии окисления. В определении окисленного состояния газовой системы парциальное давление свободного кислорода выполняет в основном ту же роль, что и редокс-потенциал в определении окисленного состояния раствора» [33]. Эти процессы осложняются значительным распространением соединений металлов в виде летучих включений к магматическим газам, что имеет большое значение в понимании генезиса рудных месторождений.

Обычная гидротермальная гипотеза образования рудных отложений заключается в том, что металлы переносятся из кристаллизующейся магмы в виде горячих водных растворов. Большинство этих соединений металлов имеют низкую растворимость, что вызывает

сомнение в достоверности такой гипотезы. Поэтому все большее число исследователей допускает возможность, что металлы, особенно в виде хлоридов и фторидов, достаточно летучи, чтобы мигрировать и самим концентрироваться в виде рудных месторождений. Этот аспект проблемы заставляет признать важность газовых компонентов в гидротермальных реакциях. Геологические наблюдения подтверждают, что большинство магматических руд металлов наиболее стабильны в виде сульфидов. Низкое давление пара при 600° С большинства сульфидов металлов позволяет предположить, что они мигрируют в виде летучих (за исключением ртути, сурьмы, висмута, кадмия и цинка). Поэтому для объяснения их неустойчивой природы по отношению к магматическим интрузиям летучесть должна быть увязана с растворимостью, вызываемой перегретыми парами воды.

Сведения о влиянии перегретого пара и его воздействии на летучие соединения металлов ограничены. Косвенно можно ожидать, что изучение отложений, образующихся при высокой температуре паровых генераторов, применяемых на электростанциях, во многом прольет свет на этот важный аспект петрогенезиса.

Немало отложений обладают физическими свойствами природных магматических руд; имеется информация о растворимости соединений во флюидах при сверхкритических давлениях — выше 224 кгс/см². Г. В. Морей и Г. М. Хессельгессер [38] получили значения растворимости кремнезема, хлорида натрия, сульфата натрия и сульфата кальция, и хотя некоторые из их цифр для низких давлений и отличаются от данных других исследователей, очевидно, что эти соединения легко растворимы в паре при сверхкритических условиях.

Исследователи в этой области начали получать данные, обращающие внимание на роль воды в ее газообразной фазе как исходного агента при выделении и подъеме больших масс породы, обеспечивающего условия для интрузий и кристаллизации пегматитов, а также для пластовых интрузий, даек, лакколлитов и конических пластовых интрузий. Магматическая вода при надкритических условиях обладает значительно большей кинетической энергией, чем самые основные магмы, так что гидравлическая подвижность такого рода создает пространство для магм, таких как долерит, чтобы вторгнуться в широких масштабах в форме пластовых интрузий и серий даек. Кроме того, примечательно, что такие пластовые интрузии долерита образуют структуры, возникновение которых вряд ли было бы возможно, если бы магма проникала в налегающую толщу пород на стадии их охлаждения. С другой стороны, если пар поднимает эти породы и поддерживает их в этом положении в процессе охлаждения магмы, возникают благоприятные условия, при которых могут легко образовываться такие структуры, как шестоватые разности пород. Такой механизм объясняет также отсутствие разрушенных структур в так называемых «кровлях» этих пластовых интрузий. С другой стороны, растворительная способность этих надкритических флюидов может объяснить широкую распространенность кварцевых жил в областях, подверженных вторичным интрузиям базальтовой магмы.

ГЕОТЕРМОМЕТРИЯ

Температуры, при которых минералы кристаллизуются из магмы, являются очевидными указателями температур, существующих в земной коре. Таким образом, изучая соответствующие минералы, можно использовать их в качестве геологических термометров. Т. Барт [2] использовал полевые шпаты, предположив, что в породе установилось химическое равновесие при определенных температурах охлаждения. В дополнение к этому необходимо знать, что рассчитанные таким способом температуры представляют собой минимальные значения, которые могут быть несравненно ниже высших уровней существовавшей ранее термической активности. Введя полевые шпаты в качестве геологических термометров, Т. Барт [2] использовал тот факт, что альбит растворим в ортоклазе и анортите, поэтому в ходе кристаллизации натрия сам распределяется между калиевым и кальциевым шпатами. Допуская, что давление имеет меньшее значение, чем температура в фазе распределения, Т. Барт показал, что с помощью анализа сосуществующих в породе щелочного шпата и плагиоклаза можно рассчитать температуру, при которой они совместно возникли в процессе кристаллизации. Этот расчет приведен на рис. 1.

Другие исследователи [34] систематически изучали синтетические сульфидные системы и использовали результаты для объяснения стабильности скоплений минералов в отношении температуры и давления пара. Таким путем они смогли воссоздать термодинамическую картину возможной модели образования и последующих изменений рудных месторождений.

ХИМИЧЕСКИ РАСТВОРИМЫЕ ПРОДУКТЫ

Другая важная область геохимических исследований охватывает работы, изучающие скорость протекания реакций при низких температурах и давлениях. Эти процессы особенно важны при изучении осадочных образований. Недавние исследования [24] показали, что ионные реакции вряд ли образуют осадки, стабильные с самого начала. Непрерывные осаждения в геологических условиях увеличивают величину зерна осадка, и это способствует сохранению осадка в течение некоторого времени в его первоначальном состоянии.

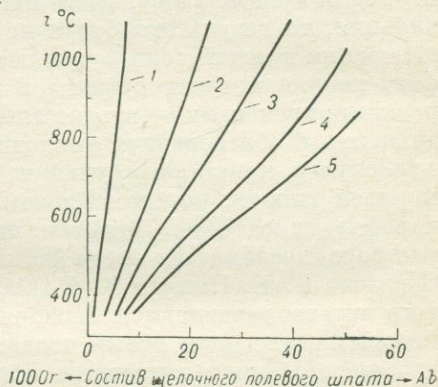


Рис. 1. Диаграмма, иллюстрирующая совместное присутствие анортклаза и плагиоклаза и их равновесное соотношение в пределах анортита (An) при различных температурах [2].

1 — 90 An; 2 — битовинит, 70 An; 3 — лабрадорит, 50 An; 4 — андезин, 30 An; 5 — олигоклаз, 10 An.

Добавление других осадков неизбежно приводит к взаимодействию компонентов в результате их стремления к химической устойчивости. Такие реакции между последующими осадками, по-видимому, определяют, например, минералогический состав эвапоритов. Со степенью осаждения связано и отношение этих осадков к их первоначальным растворам. Эвапориты, подобно гипсу, растворимы до состояния равновесия при концентрации около 10 г на литр чистой воды. Однако подобные растворы в природе встречаются редко.

Наоборот, незначительные изменения в окружающей водной среде приводят к полному взаимодействию растворителя и осадка. Например, если кристаллы сульфата натрия поместить в растворы хлорида кальция, то результаты будут не всегда идентичны, даже если концентрация каждой соли будет постоянной. Иногда кристаллы сульфата натрия могут покрываться гипсом, что приводит к остановке реакции; временами по неизвестным причинам реакция продолжается до конца с образованием тонкодисперсного порошка гипса. В другом случае кристаллы сульфата натрия могут не полностью покрываться гипсом; тогда на непокрытых местах могут образоваться наросты гипса [24]. Эта так называемая инконгруэнтная форма раствора преобладает среди большинства кластических минералов. Согласно В. Е. Нэшу и К. Е. Маршаллу [39] на поверхности полевого шпата развиваются беспорядочные скопления K^+ и Na^+ , на которых осаждается новый полевой шпат. Это явление задерживает дальнейшую миграцию ионов K^+ и Na^+ за пределы зоны, занятой ионами водорода. Такие защитные механизмы могут хорошо объяснить многие из свойств полевошпатовых осадочных песчаников. Аналогично развитие покрытия из гематита на зернах магнетита может объяснить сохранение таких минералов в россыпных и прибрежных месторождениях.

На легкость, с которой кремнезем замещает другие минералы (но сам, как метаморфоза, редко видоизменяется в другие минералы), не обращалось большого внимания. Всегда появляется конечный продукт магматических реакций и генезиса цементов и вторичных структур в осадочных образованиях. Сам элементный кремний неизвестен в кристаллических породах, но его соединения с другими металлами и кислородом составляют 95,5 % земной коры. По близости к кислороду кремний отчасти напоминает четырехвалентный элемент — углерод, но образующиеся окислы существенно различаются по своим характеристикам, так как представлены соответственно твердыми соединениями и газами. С другой стороны, водородные производные кремния — так называемые силиконы — реагируют и сочетаются с металлами и углеводородами. Поэтому можно представить металлосиликоны как промежуточные соединения, ликвидирующие сульфиды и железо (II) в присутствии избыточного кислорода. *

* Предположения авторов о существовании в недрах Земли металлосиликонов и об их геохимической роли представляются нереальными. — *Прим. ред.*

К. Б. Краускопф [33] экспериментально показал, что растворимость кремнезема находится в пределах 50—80 мкг/г при 0° С, 100—140 мкг/г при 25° С и до 360—420 мкг/г при 100° С. Из всех кристаллических и криптокристаллических форм природного кремнезема наименее растворимым является кварц, и в то же время эта форма кремнистого цемента чаще всего встречается в породах. По

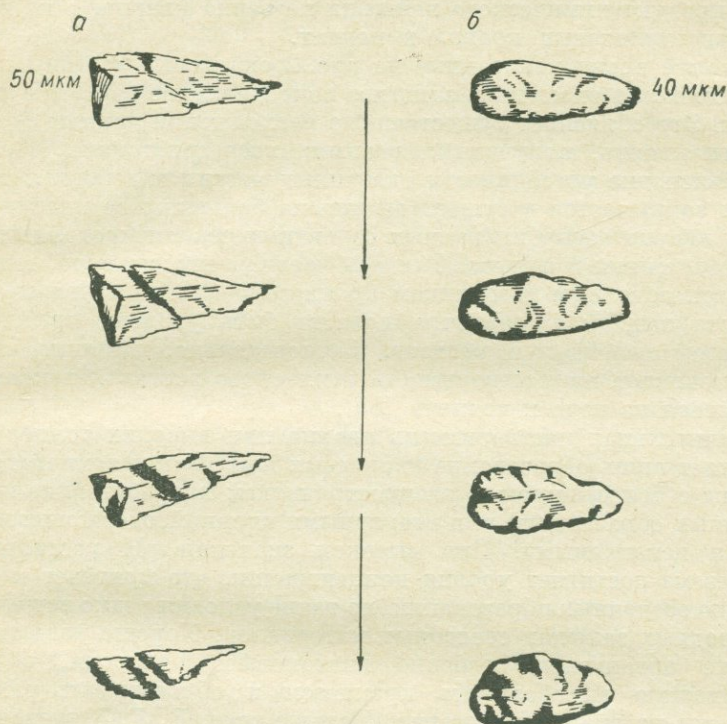


Рис. 2. Растворение частиц кварца с угловатыми (а) и закругленными (б) гранями во фтористоводородной кислоте соответственно через 2, 3 и 5 ч.

Л. У. Гарденеру [23] растворимость кварца составляет 6 мкг/г, а по Р. Сайверу [54] — от 7 до 14 мкг/г.

Растворимость кварца сильно зависит от физических факторов. Свежеизраздробленный минерал растворяется гораздо лучше, чем хорошо окатанные кластические зерна. Следовательно, хорошо окатанные зерна имеют больший коэффициент адсорбции, чем частицы с плоскими гранями. Это подтверждается результатами исследования под микроскопом частиц кварца с окатанной поверхностью и с плоскими гранями при контакте их с фтористоводородной кислотой (рис. 2). Кварц со свежим изломом помещался в держатель из перспекса. Конхоидальные грани частиц должны были прежде всего измениться под действием растворителя, однако они сохранялись дольше, чем срединные частицы. Контур взаимодействия кислоты

четко следовал рисунку, который, как теперь известно, появляется на сколах кварца. Кроме того, выяснилось, что тонкие микролиты кварца образуются на поверхностях кристалла, а на поверхностях конхоидального излома нет и следов их развития. Во многих случаях эти микролиты кварца находят в разрушенных осадочных образованиях; из этого эксперимента следует, что они представляют собой продукт химического действия на зерна кварца, а не вторичной кристаллизации кварца в почвах.

В то же время показанные на рис. 2 окатанные частицы кластического кварца оказывали заметное сопротивление действию растворителя. Это объясняет существенные расхождения данных о растворимости кварца, полученных разными исследователями. Приемлемое объяснение устойчивости окатанных частиц к действию растворителя заключается в существовании на большинстве кластических частиц кварца адсорбированных валентных сбалансированных слоев окиси алюминия и железа. Так как частицы кварца подобного типа являются основным источником кремнезема для растений и животных, эта защитная оболочка должна быть удалена прежде, чем кремнезем перейдет в раствор. Следовательно, влияние сахаров и аминокислот на растворимость этих слоев заставляет кремнезем выделяться из почв и подпочв [15].

Значительная растворимость кварца при высоких температурах объясняет лишь образование кварцевых жил. Такие температуры не связаны с более широким распространением кварца в виде цемента осадочных образований или вторичными кремнийсодержащими породами и ископаемыми. При высоком значении рН растворимость кремнезема достигнет уровня концентрации, что приведет к окварцеванию осадочных образований, но такие условия редко встречаются в природных залежах осадочных материалов. Хорошо известно, что морские организмы, особенно диатомовые водоросли, обладают способностью вырабатывать кремнезем и образовывать раковины и скелеты из опалового кварца. Больше того, Е. Г. Юргенсон [28] показал, что диатомовые водоросли снижают концентрацию кремнезема в морской воде со 135 до 0,085 мкг/г и все же образуют опаловые раковины в той самой среде, которая, безусловно, растворила бы их, если бы это было чисто неорганическим процессом. Он предполагает более вероятным, что это сопровождается или адсорбцией катионов с образованием нерастворимых силикатов, или ростом кремний-органического комплекса на поверхностях раковин и внутри скелетов.

Г. С. Бьен и др. [3] показали, что адсорбция на суспендированных частицах осадочных образований также является эффективным способом удаления растворенного кремнезема из очень разбавленных растворов. С другой стороны, одной из основных характеристик природных вод является их очевидная ненасыщенность. Большинство речных и подземных вод содержат менее 35 мкг/мл кремнезема [7], поэтому широкое распространение цементов и силикатов в осадочных образованиях должно отражать даже более неуловимое взаимодействие процессов растворения и осаждения. Это явление

иллюстрируется низкими концентрациями кремнезема в морской воде (на поверхности от 0,1 до 4, а на глубине от 5 до 10 мкг/мл).

Часто утверждали [59, 61], что электролиты способны коагулировать и осаждать кремнезем. В то время как средняя концентрация кремнезема в поверхностных морских водах Мексиканского залива не превышает 0,11 мкг/мл, в водах Миссисипи она составляет от 4 до 7,5 мкг/мл [3]. Там, где эти воды встречаются, накопления кремнезема в поверхностной морской воде не наблюдается. С биологических позиций этот результат смешения речных и морских вод можно объяснить реакцией растворимого кремнезема с электролитами морской воды, ведущей к образованию солей, а также адсорбцией или соосаждением растворимого кремнезема суспендированными почвами или коллоидальным материалом речной воды при ее контакте с электролитами, содержащими соли. Когда появится окончательное объяснение этих явлений, будет ясен механизм, приведший к широкому распространению кремнийсодержащих осадочных образований в устьях.

Отложения в трещинах иногда сходны с продуктами коррозии металлов. Например, конкреции, найденные в известняках, железняке и фосфатных отложениях, сильно напоминают коррозионные осадки. Корреляция пока еще не установлена, но очевидно, что в ближайшем будущем многие факторы, имеющие отношение к образованию этих промышленных секретов, будут использованы для объяснения большого разнообразия осадочных структур.

ФЛЮИДИЗАЦИЯ

Другой областью прикладных исследований, которая еще окажет должное влияние на развитие геохимии осадочных образований, являются «флюидизированные горизонты» [10]. Выделение воздуха из неуплотненных отложений и воздействие газообразных пузырьков, проходящих через осадочные образования, имеют некоторое отношение к этой области исследования. Измельченные почвы могут вести себя подобно жидкости, если газ или жидкость пропускать через них с такой скоростью, что они будут поддерживать частицы в изолированном состоянии. При этом условии удержания частицы не будут поддерживать друг друга, сцепление между смежными частицами станет близким нулю. Подобные соображения хорошо объясняют механизм образования так называемых оползневых залежей. Больше того, влияние флюидизации приводит к полному распределению частиц по величине их зерен, и это явление может объяснить распространенность песчанистых отложений, которые проявляются без следов напластования. Они могут иметь такие текстуры и первоначально, но под влиянием воды, поступающей из осадков, частицы диспергируются.

Флюидизацией может быть также объяснено разрушение плоскостей напластования и увеличение пористости осадков, находящихся в антиклинальных бассейнах нефтеносных районов. Экспериментальная

модель нефтесодержащей антиклинали в Экринге показывает, что флюидизация действительно играет важную роль в концентрировании нефти в песчаниках и подобных вмещающих породах. Для изучения этого явления [16] была изготовлена сложная масштабная модель этой антиклинали (рис. 3), причем отложения были

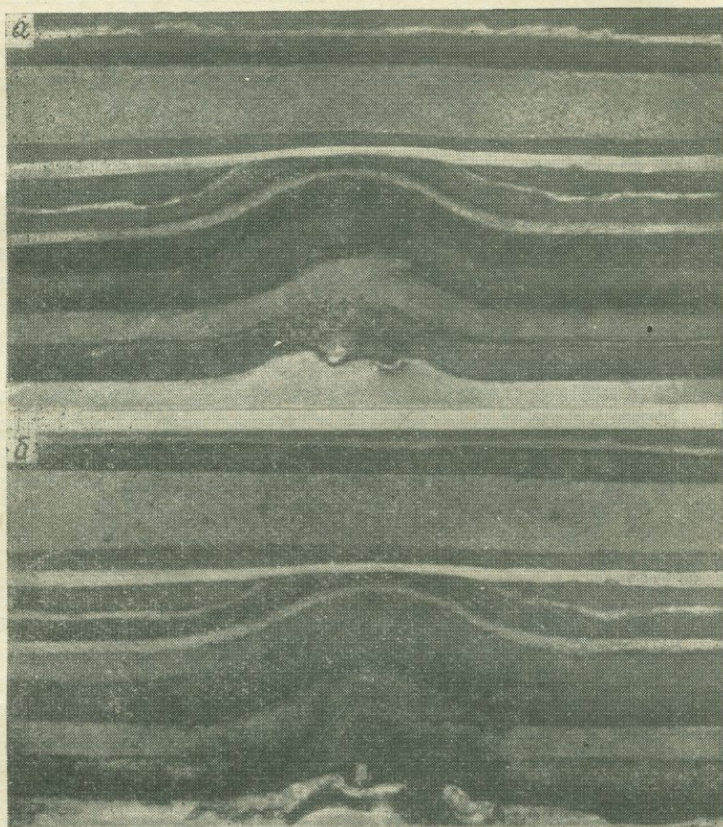


Рис. 3. Угленосный известняк с ненарушенной структурой (а) и подверженный диффузии нефти в антиклиналь из-за разрушения флюидизацией контакта крупного и тонкого песчаника (б).

выполнены максимально близкими к фактическим отложениям нефтеносного поля. Известняк каменноугольного периода и жерновой песчаник, которыми представлен источник и вмещающие породы нефтесодержащей антиклинали, были раздроблены и помещены соответственно в природную морскую и солоноватую воду. Эти меры понадобились для преодоления затруднений, возникающих при имитации этих отложений с помощью искусственных материалов, а также из-за невозможности имитации морских и устьевых вод. Аналогично сырая нефть, выкачанная из жернового песчаника в Экринге, была

добавлена к суспензии известняка в морской воде. Как видно из рис. 3, б, нефть исчезла и наверняка полностью распространилась в известняковом осадке, температура которого во все время проведения эксперимента поддерживалась как на забое буровой скважины (4,44° С). Подобные геологические аналогии были применены при построении модели вышележащих осадочных отложений; в результате достигнуты успехи в разработке модели нефтяного поля в антиклинальной структуре, которая пневматически поднималась при помощи овальной камеры, вмонтированной в днище резервуара. Со временем эволюция легких углеводородов в газообразное состояние привела к флюидизации грубых и тонких классов жернового песчаника. В конечном счете любые следы напластований исчезают и по всей области антиклинали происходит увеличение пористости вмещающих отложений (см. рис. 3, б). Корреляция этих экспериментальных данных с наблюдаемыми в нефтяных районах так близка, что, вероятно, указывает на большое значение процесса флюидизации для роста стойких концентраций нефти в антиклинальных структурах, а также в стратиграфических траппах.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

Модель нефтяного месторождения Экринг может также служить для иллюстрации некоторых механизмов, обуславливающих связь органического вещества с осадочными образованиями. Непрочные углеводороды, пытаясь проникнуть в «покрывающие породы», создают весьма реакционные условия. Накапливаются доказательства того, что трещины, образовавшиеся в процессе развития антиклинали, были захвачены такими углеводородами и что углеводороды реагируют с глинистыми минералами, образуя кристаллические скопления серицитовых слюд, наиболее простой разновидностью которых является иллит [17]. В обширной области седиментологии влияние органических молекул, и особенно биологических параметров, быстро осознается геохимиками. Представление о цементации осадочных пород традиционными неорганическими путями в течение длительного времени и при повышенных давлениях быстро вытесняется концепцией о цементации с помощью металлоорганических реакций, протекающих в морских и устьевых водах довольно быстро. Биогенетические реакции играют такую же важную роль в развитии и разрушении пород, как и в происхождении и выживании организмов, и теперь трудно сделать разграничение между продуктами «органической геохимии» и «биогеохимии».

Самые первые публикации, которые дали начало этому направлению в геохимии, принадлежат перу К. Нойберга, признанного «отца биохимии». Особый интерес представляла его интерпретация происхождения сталактитов и сталагмитов [40]. За этим последовало открытие биогенного иллита и кварца в тканях легких [13] и антибиотика «витрицин», который пережил биогенезис карбоновых углей [14]. К. Нойберг и И. Мандль [40] показали, что перенос

известии из известняка происходит не в виде бикарбоната, а в виде производного кальция — аденозин трифосфата. Они также доказали, что различные аминокислоты могут превращаться в конечный продукт более простым способом, чем при взаимодействии с угольной кислотой, возникающей из дождевой воды. К. Нойберг и И. Мандль установили, что угольная кислота немедленно нейтрализуется при контакте с почвами и подпочвами, покрывающими известняки, в то время как органические кислоты будут экстрагироваться дождевой водой и действовать как растворители, способные сохранять карбонат кальция при нейтральных значениях рН.

Обычный подход к цементации осадочных образований был основан на аналогии с установившимися неорганическими реакциями, хотя было установлено, что условия, при которых протекали эти лабораторные реакции, редко встречались в районах отложений. Следовательно, естественно предположить, что длительное воздействие давления и температур каким-то образом приводит к растворению и перекристаллизации некоторой части нерастворимых соединений, подобных кварцу. Нужно признать, что кумулятивное и дифференциальное давления, развиваемые при движении Земли, должны оказывать влияние на относительную растворимость соединений, подобных кремнезему и извести, однако имеются бесчисленные примеры осадочных образований, подобных кварцитам и известнякам, которые довольно быстро отвердели при незначительном давлении вышележащих слоев. Так как большинство осадочных образований развивалось в связи с той или иной формой биологической активности, очевидно, что функцию органического вещества следует рассматривать в связи с растворением и последующей перекристаллизацией минеральных частиц. В этом случае легче получить информацию о металлоорганических процессах, изучая остатки живых организмов, чем горные породы (если предметом исследования не являются процессы выветривания).

На эти интересные возможности впервые указали минералогические исследования воздействия пыли на процессы, происходящие в легких человека (пневмокозиозис) [13, 14]. Первоначально возможность кристаллизации в тканях легких считалась чем-то аномальным, но результаты этих исследований все более подчеркивали возможность наличия прямой связи между биогенными процессами и вторичной минерализацией. Важное открытие состава почечных камней, складывающихся из скоплений кристаллов кварца [15], еще раз обратило внимание на возможность растворения и перекристаллизации обычных минералов в связи с биогенными процессами. С тех пор поступили сообщения еще о трех подобных образцах [26]. Примечательно, что они были найдены у пациентов, применявших для лечения язв пищеварительного тракта синтетический Mg—Na—Al-силикат цеолитовой структуры. Указывалось, что аналогичные камни довольно часто встречаются у травоядных животных, особенно у овец, что, по-видимому, вызывается высоким содержанием кремнезема в некоторых сортах сена [58, 20].

Растения легко ассимилируют растворенные минералы и позволяют им перекристаллизовываться. Такие образования встречаются в виде инкрустации на стенках клеток или скоплений внутри клеток. Интересным примером является присутствие оптически однородного кварца, который разрастается в осмолившихся слоях зерен кардамона (рис. 4). К той же категории относятся различные скопления минералов, связанные с окаменелым деревом. Это явление особенно хорошо иллюстрируется замещением растительных структур такими минералами, как кальцит, пириты и даже опаловый

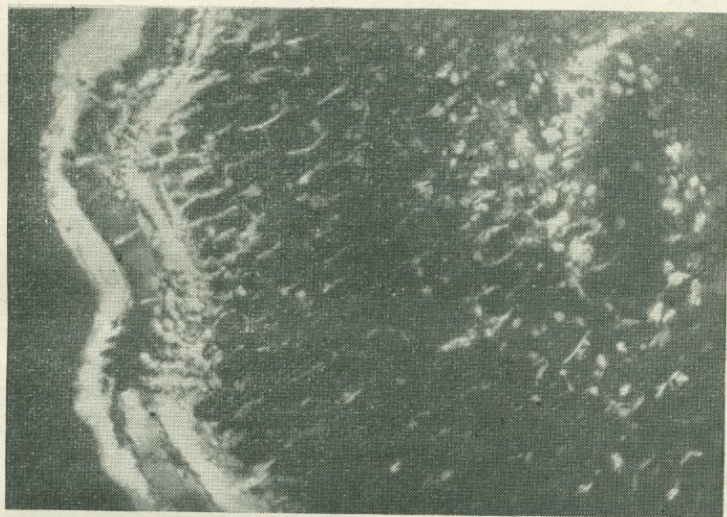


Рис. 4. Тонкий шлиф зерна кардамона, показывающий прозрачные области, содержащие агрегаты кристаллов кварца ($\times 250$).

кварц в карбоновой флоре, сохранившейся в конкрециях угля [19]. Развитие и замещение минералов в растениях приводят к заключению о существовании процесса растворения в органической среде, имеющего мало сходства с растворимостью минералов в неорганической среде. Еще большее значение имеет возможность кристаллографически контролировать появление минералов из органического раствора. Если это не так, то факт практической неизменности выделений клеток растений минералами, замещающими их в окаменелом дереве, должен иметь какое-то другое объяснение. Иными словами, молекулярная геометрия органической молекулы определяет, по-видимому, кристаллическую форму появившегося минерала. Примечательным примером вышеуказанного является двойное поднятие тригонального кальцита и орторомбического арагонита, найденных в сталактитах.

Первые попытки идентифицировать эти процессы растворимости связаны, по-видимому, с замечательными экспериментами К. Нойберга

и его ассистентов И. Мандля, А. Грауэра и Л. С. Робертса. К. Нойберг и И. Мандль [40] наблюдали специфический эффект при определении цинка в растворе L-аланина. Под действием сульфида натрия цинк не осаждался, а оставался в растворе. В конечном счете выяснилось, что аланин и все испытанные аминокислоты оказывают большое влияние на поведение в растворе относительно нерастворимых сульфидов марганца, кобальта, никеля, железа, меди и большинства других металлов. Повышение их растворимости не зависело от величины рН.

Исследования К. Нойберга и сотрудников показывают, что влияние биогенных эксудатов имеет место не только в случаях, когда относительно нерастворимые соединения подвергаются действию кислот и оснований. «В общем последняя реакция при нейтрализации приостанавливается. Наблюдения, выполненные на громадном количестве органических и некоторых неорганических кислот, привели к заключению, что именно в этот момент нейтрализации проявляется особое действие вновь образовавшихся нейтральных солей, а именно, повышенная способность растворять минералы. Это неожиданное явление, отчетливо проявляющееся в случае как трифосфатов, так и солей нуклеиновых кислот и нуклеотидов, характерно для широкого ряда веществ, включая аденозинтрифосфаты (АТФ)» [36]. Выбор АТФ-солей обусловлен их широким распространением во всех клетках, но пределы растворяющего действия этих солей оказались неожиданно широкими применительно к обычно встречающимся минералам в изверженных и осадочных породах. В биохимических областях эти наблюдения имели большое значение, но при изучении осадочных образований этими важными исследованиями почти пренебрегали.

Чтобы разработать методы использования нуклеиновой кислоты, нуклеотидов, аминокислот и фосфатов, значительная часть работы К. Нойберга была повторена и подтверждена [17]. Необычные эффекты растворения были получены при использовании 0,2 М растворов Na-АТФ на определенные навески свежесоздаваемых соединений. Исследование более 200 таких образцов полностью подтвердило выводы К. Нойберга и его сотрудников. Субстраты готовились осаждением солей металлов, которые после промывки дистиллированной водой концентрировались в центрифуге и затем помещались в 0,2 М раствор Na-АТФ. Величина рН во всех случаях поддерживалась около 7,5. Получив прозрачный раствор, исследователи выяснили, что добавлением применяемых реагентов не удается достигнуть повторного осаждения этих соединений, которые остаются в растворе вплоть до разложения Na-АТФ. Для проверки этих удивительных результатов применительно к разным породам природные минералы были измельчены в порошок и помещены в 0,2 М раствор Na-АТФ (табл. 4). Разница получилась очень незначительная, что подчеркивает возможности нуклеиновых кислот и нуклеотидов как растворителей при природной седиментации и цементации в более или менее нейтральных или естественных условиях.

Растворение минеральных порошков в 0,2 М растворе Na-АТФ

Материал	Результаты
Кальцит	Полностью растворим при $pH = 7,5 \div 8,5$; при стоянии выпадает тонкодисперсный осадок
Апатит	Полностью растворим при $pH = 7,5 \div 8,5$; при стоянии через две недели образуются мелкие иглы
Авгит	Полностью растворим при $pH = 7,5 \div 9,0$; при стоянии образуется гелеобразный осадок
Родонит	Растворим при нагревании суспензии; при стоянии образуется гелеобразный черный осадок
Церуссит	Скоро переходит в раствор, но затем образует тонкодисперсный осадок
Малахит	Полностью растворим при $pH = 7,5$
Родохрозит	Полностью растворим при $pH = 7,5 \div 8,5$, но при стоянии окисляется до двуокиси марганца
Галенит	Полностью растворим при $pH = 7,5$
Сидерит	Остается в растворе при $pH = 7,5$, но при долгом стоянии образует осадок окиси железа (III)
Доломит	Полностью растворим при $pH = 7,5$
Каолинит	Полностью растворим; остается в растворе до разложения АТФ с образованием тонкодисперсного белого осадка
Гипс	Очень легко растворим, но при нагревании образует осадок
Осажденная окись алюминия	Нерастворима
Гелеобразная двуокись кремния	Нерастворима
Гидратированные окислы железа (III)	Слаборастворимы

Из табл. 4 видно, что относительно нерастворимые в воде минералы, такие как карбонаты, фосфаты и силикаты, под действием АТФ легко переходят в раствор. В противоположность этому многие окислы, особенно гидратированные окислы железа и алюминия, практически нерастворимы и часто образуются в виде осадков из растворов минералов во время разложения растворителя — Na-АТФ. Это может быть процессом, с помощью которого такие гидратированные окислы развивались во многих типах осадочных образований. С другой стороны, подобные природные растворители вполне могут оказаться способными удерживать соли, содержащиеся в растворе, в свежееобразованном осадке и в конце концов позволить им кристаллизоваться и образовать железистые и известковые цементы, обычные для глин и песчаников, развившихся при аэробных условиях.

Кроме того, И. Мандль и др. [36, 37] показали, что многие растворители сольватируют и такие органические производные, как обычные гуматы и альгинаты, которые сами по себе относительно нерастворимы в воде. Начав с АТФ, естественно было углубить

работу до применения фосфатов. Аналогичные эффекты были замечены при использовании мета-, пиро- и трифосфатных солей. Более того, подобные же эффекты растворимости получались при применении рибонуклеата, галактурата натрия, глюконата натрия, лактатов, глюколатов и дезоксирибонуклеата натрия. Как и в случае с АТФ, представляется важным, что этот обширный ряд веществ, способствующих растворению, мало влияет на растворимость окиси алюминия, но оказывает сильное воздействие на удержание в растворе большинства солей металлов. Так как в этих экспериментальных растворах поддерживалась величина рН около 7,5, способность сравнительно небольших количеств таких соединений, как аденозинтрифосфат, рибо- и дезоксирибонуклеаты, удерживать потенциальные минералы в растворе имеет очевидное значение для геохимиков. Кроме того, если в конечном счете установят, что эти незначительные концентрации биогенных производных не используются без остатка в процессе растворения или что они постоянно пополняются, то это подтвердит их большое влияние на накопление и отверждение осадков.

В морских осадках, так же как и в континентальных месторождениях, разнообразие «растворителей», образующихся при жизнедеятельности и разложении представителей фауны и флоры, может быть значительным. С другой стороны, представляется, что эти «растворители» не способны растворять окислы, так что минералы подобного типа, часто покрывающие другие минералы в виде адсорбентов или продуктов окисления, будут подавлять такие формы растворения. Следовательно, покрытые зерна кварца и минералов глины в целом будут оставаться почти нетронутыми при образовании толщ этих осадков. Аналогичным образом побочным эффектом взаимодействия осадочных пород с органическими веществами может быть выщелачивание из этих пород цементирующей среды. Типичным примером являются подстилающие глины каменноугольных пластов. В этих месторождениях развитие растений привело к выщелачиванию исходных глинистых сланцев и алевроитов и повторному осаждению в виде новообразований лимонита и других минералов вторичных структур.

В границах угольных пластов существует большое разнообразие кристаллических «нерастворимых» соединений. Нередко встречаются пустоты, содержащие кристаллы миллерита, заключенные в кубы галенита, которые в свою очередь заключены в кварц. Пока неизвестно, какие температуры и давления, какие неорганические растворители приводят к образованию кристаллических сульфидов никеля и свинца, включенных в кварц.

Геохимия образования известняка до сих пор находится на уровне гипотезы, но такие карбонаты всегда определялись как органические производные. Условия, при которых кальцит кристаллизуется в лаборатории, едва ли существуют в природе. Чтобы выяснить, влияет ли на образование и последующую кристаллизацию кальцита присутствие АТФ и аналогичных природных «растворителей», были

проведены эксперименты при величине pH 7,5. Свежеосажденный кальцит, помещенный в 0,2 М раствор Na-АТФ, оставался в нем до полного осаждения, затем содержался при комнатной температуре,

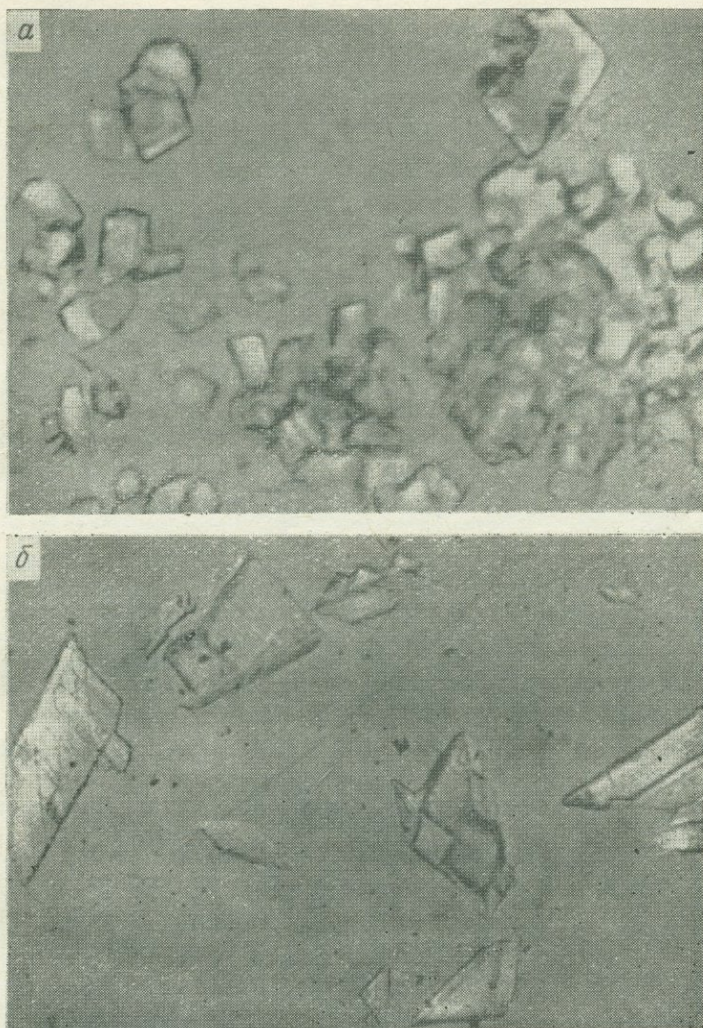


Рис. 5. Кристаллы искусственного ($\times 230$) (а) и природного кальцита ($\times 230$) (б).

покрытый стеклом. Через несколько дней образовались ромбоэдрические агрегаты, обладающие оптическими свойствами кальцита. Интересно сравнить их с кристаллами природного кальцита (рис. 5). Этот многообещающий результат может означать возможность заводского изготовления известняков.

Чтобы задержать разрушение «растворителя», большие количества кальций-карбонатных растворов в Na-АТФ оставлялись для кристаллизации на несколько дней в темноте. Разрушение АТФ при-

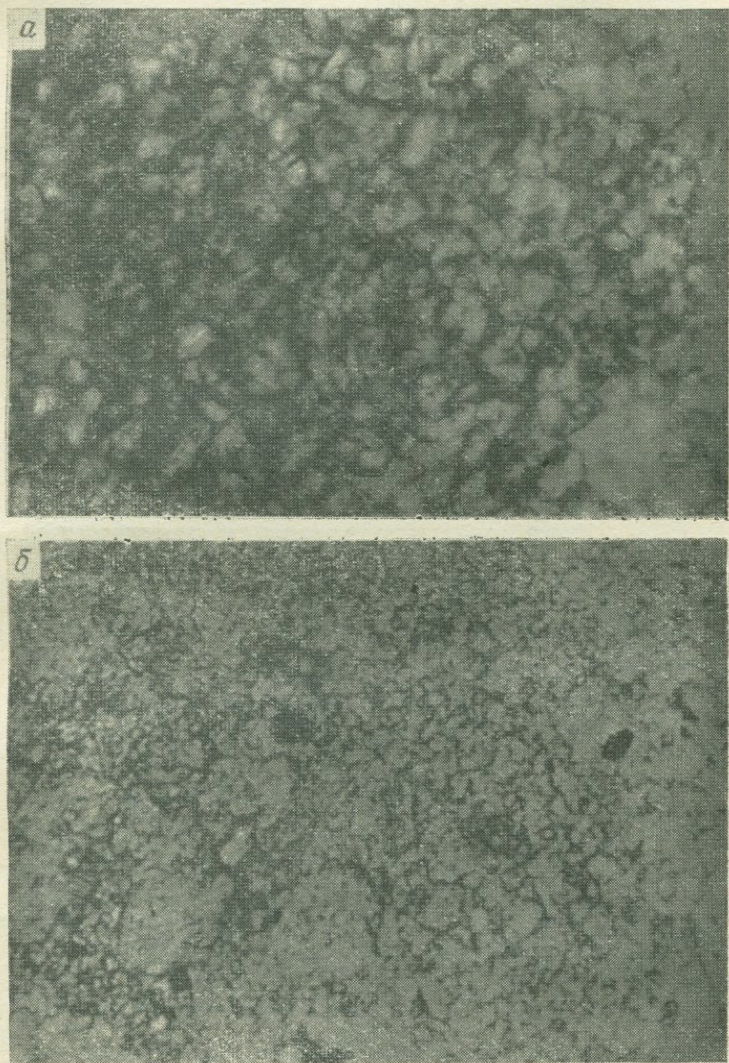


Рис. 6. Тонкий шлиф искусственного ($\times 240$) (а) и природного тонкозернистого известняка ($\times 240$) (б).

вело к кристаллизации агрегатов кристаллов кальцита, сравнимых с обычным тонкоизмельченным известняком (рис. 6). Эксперимент, проведенный в малом масштабе, нельзя считать доказательством

того, что известняки всегда образуются таким путем. С другой стороны, природные вещества, подобные альгинату кальция из морских трав, легко разрушаются сами по себе, образуя известковый цемент. Так что проведенные исследования, по-видимому, позволяют предложить новый подход к возможности изучения образования известняка в лабораторных условиях [17].

Здесь же, возможно, кроется и объяснение происхождения известкового цемента в известковых месторождениях. Вышеупомянутые растворы карбоната кальция оставались до кристаллизации вместе с частицами кластического кварца. Степень агрегации была не слишком убедительной, однако имеются другие возможности повторения таких экспериментов в более реальных условиях. Тем не менее интересно было сравнить полученный остаток с природным известковистым песчаником (рис. 7). В качестве примера был выбран нефтесодержащий песчаник из системы Вентерсдорп (докембрий) в Южной Африке. Как обычно для таких месторождений, известковый цемент не только сплавливает вместе смежные частицы кварца и полевого шпата, но также заполняет полости, образуемые в этих частицах вновь поступающим раствором. Природа битуминозного материала была определена парофазной хроматографией, которая показала, что этот остаток очень похож на обычную нефть биогенного происхождения. Примеры такого типа можно найти почти во всех нефтеносных известковистых песчаниках. Аналогия, которая существует между разрушением продуктами разрушения Na-АТФ и битумом этих очень древних песчаников, наводит на мысль, что последние могли выполнять функцию растворителя в отношении цементов осадочных образований.

В дополнительном эксперименте натриевые соли альгиновой кислоты добавлялись к пескам и глинам. В глинах они способствовали уплотнению и распределению породы по величине фракций, что обычно происходит и в природных глинистых залежах углеродистого состава. Кроме осаждения вторичных минералов состава кальцита и гипса эти потенциальные растворители вызывают деформационные особенности, очень напоминающие признаки оползневых структур (рис. 8). В окружении глинистых залежей вполне возможно образование альгинатов и гуматов. Следовательно, этот исходный эксперимент может вполне привести в дальнейшем к заводскому производству таких вторичных структур и к последующей переоценке интерпретации развития оползневых пластов, встречающихся в различных геологических формациях.

Алгальные («водорослевые») структуры, встречающиеся в горных породах, всегда относили к биогенным. Хроматографические методы позволяют теперь исследовать такие структуры несколько детальнее. Интересный пример являют собой так называемые «угольные проводники» золотосодержащих конгломератов и песчаников из системы Витватерсранд, которые часто бывают мощностью 35—75 см и обычно простираются приблизительно на 60 м ниже отдели Мэйн Риф. Содержащие углерод и кварцевый песок с золотыми

частицами, они часто представляют собой структуры, напоминающие остатки водорослей. Парофазная хроматограмма этих докембрийских отложений показала наличие девяти органических соединений,

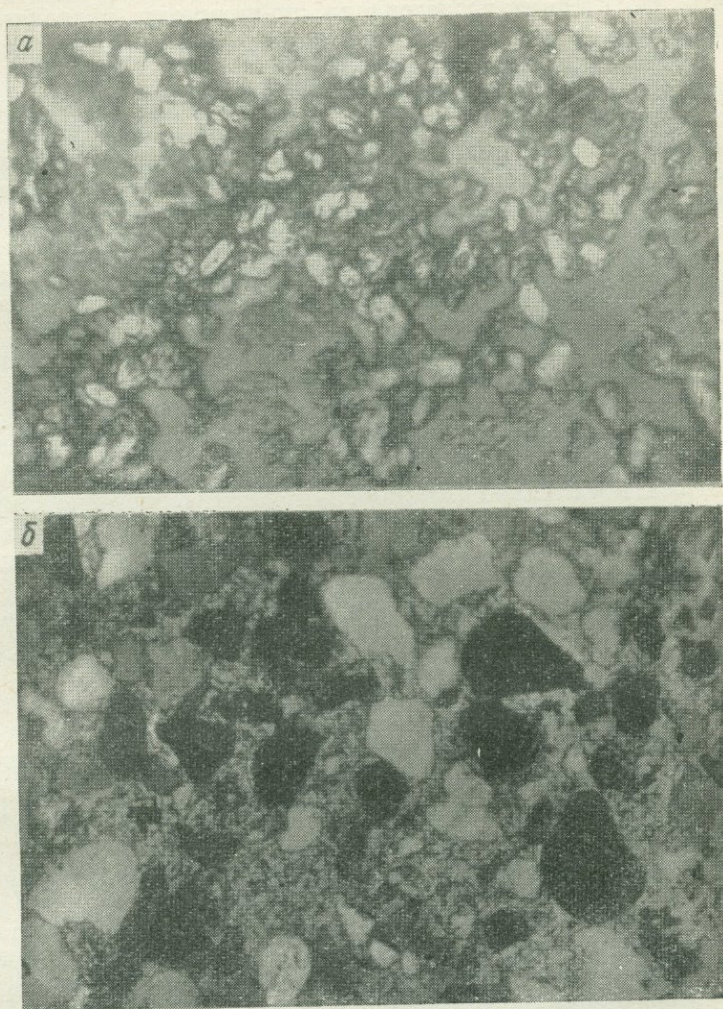


Рис. 7. Тонкий шлиф искусственного ($\times 230$) (а) и природного известкового песчаника ($\times 230$) (б).

которые предполагают биогенное происхождение углерода и секретций золота. Это позволяет рассматривать «угольные проводники» как осадки, образовавшиеся в районах со стоячей водой, заключенной между гравием и песками, содержащими наносное золото. В таких условиях водоросли и аналогичные сrostки процветают и поглощают тонкорассеянное золото. Геологические последствия этого

явления будут носить двоякий характер. Во-первых, «угольные проводники» обуславливают природу развивающихся дельтовых отложений, называемых рифами, и береговые линии этого большого осадочного бассейна. Во-вторых, эта концепция подтверждает возможность биогенного происхождения секреции золота в органических растворах. Этот вывод отнюдь не маловероятен, так как расщепленные сростки из золотоносных россыпей в Северной Индии содержат около 114 г золота на тонну растений [41].

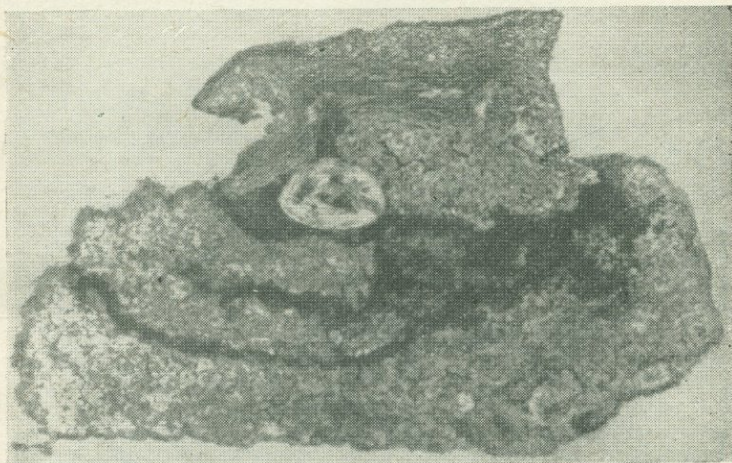


Рис. 8. Образец желвачной оползневой структуры (длина 6,5 см), образованной из смеси верхнеюрской глины и альгината натрия.

Особое внимание уделялось поведению кварца — наиболее распространенного из известных минералов. Будучи устойчивым к растворению и истиранию, кварц является основным компонентом песчанников, особенно кварцитов. Несмотря на это он может образовывать кварцевые цементы в этих отложениях и развиваться в виде голоэдрических кристаллов в таких породах, как известняки (рис. 9), Е. Дж. Кинг [31] показал, что 100 мл кровяной сыворотки растворяют 7,4 мг кварца. Х. В. А. Брискоу и др. [5] продемонстрировали, что свежемельченые минералы дают больше кремнезема, чем хранившиеся некоторое время в склянках. Е. Дж. Кинг показал, что в присутствии окиси алюминия и алюмосиликатной золы (т. е. инертного осадка), полученной из различных типов угля, растворимость кварца падает до 0,8 мг в 100 мл уксуснокислой среды. Кроме того, используя аурич, он продемонстрировал существование защитных пленок окиси алюминия на кластических зернах кварца, которые сами по себе подавляют выделение кремния — фактор, с помощью которого можно контролировать способность многих типов осадков, богатых кварцем, образовывать цементы вторичного кремнезема.

Очень чистый кварцевый песок, суспендированный в 0,2 М растворе Na-АТФ, отстаивался под стеклом в течение нескольких дней. Образовавшийся остаток, благодаря развитию вторичной цементации кремнезема смежными частицами кварца, был настолько связан, что позволял делать срез (рис. 10), т. е. обладал качествами любого природного кварцита. Затем несколько зерен чистого кварцевого песка были оставлены на несколько дней в растворе Na-АТФ в темноте. Происходило растворение кремнезема, при котором выделялся цемент и связывал смежные частицы кварца (рис. 11). Как и в случае с известковым песчаником (см. рис. 7), зерна кварца в этом кварците



Рис. 9. Тонкий шлиф, показывающий типичные аутогенетические кристаллы кварца в известняке ($\times 160$).

покрыты углублениями новых трещин, которые, очевидно, появились благодаря растворяющему действию Na-АТФ. В то же время в случае образца с нечистым кварцевым песком, в котором частицы покрыты гидратированными окислами железа и алюминия, раствор Na-АТФ не оказывал влияния на растворимость зерен кварца и не способствовал образованию цементированного песчаника. Это косвенно подтверждено выводами Х. В. А. Брискоу и др. [5] и Е. Дж. Кинга [31].

Силикат натрия был растворен в Na-АТФ и оставлен под стеклом. Через несколько дней начали радиально кристаллизовываться микролиты силиката. Этот необычный результат еще не был полностью исследован, но оказалось, что силикат натрия содержит примесь окиси алюминия. Данное явление, возможно, позволит выяснить условия образования низкотемпературных алюмосиликатов, особенно широко распространенного во вторичных железных рудах шамозита. Первоначально предполагалось, что этот эксперимент



Рис. 10. Тонкий шлиф искусственного кварцита, образованный цементацией кварцевого песка с аденозинтрифосфатом ($\times 160$).

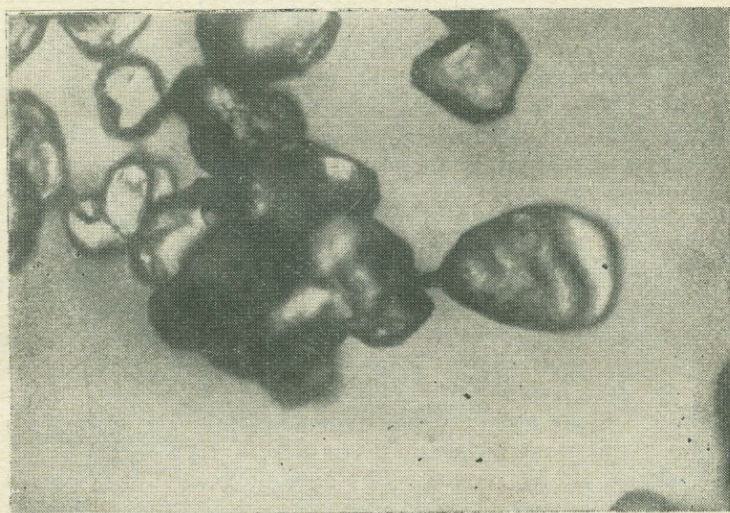


Рис. 11. Зерна кварцевого песка, связанные вторичным отложением кварца в результате растворяющего влияния аденозинтрифосфата ($\times 30$).

приведет к образованию кристаллов кварца, таких как аутигенные кристаллы кварца в известняках и угольных пластах.

Мы уже отмечали легкость, с которой кремнезем замещает большинство других минералов. Он всегда является конечным продуктом процесса растворения, пределом, до которого может быть окислен любой биогенный силикат или потенциальный силикон. Интересным примером является замещение кремнеземом красивого золотистого асбеста — крокидолита (Грикланд, Южная Африка). Недавно Дж. С. Харингтон [25] показал, что аналогичные типы крокидолита содержат 3,4-бензпирен, компоненты нефтяного озокерита и девять аминокислот. Это означает, что крокидолит образовался в связи с биогенными процессами в трансваальский период. В одной из подземных выработок этого асбеста нет следов интенсивного динамического метаморфизма, а черные углистые сланцы в основном замещены волокнистыми образованиями. Наблюдения Дж. С. Харингтона [25] в значительной степени подтверждают возможность кристаллизации этих силикатов натрия и железа из биогенных растворов, заключавшихся в очень древних осадках или, по крайней мере, подверженных их влиянию.

Более аморфные формы кремнистых минералов, таких как халцедон, образовались из водных растворов. Одним из наиболее характерных примеров являются сталактиты, встречающиеся в медном руднике Тревакесс вблизи Камборна, Корнуолл. Опал также заслуживает внимания, особенно прекрасные голубые и зеленые драгоценные опалы из Барку Ривер в Квинсленде, где они встречаются в виде включений и частиц удлинённой формы в коричневом яшмовом лимоните. Такие опалы и моховой агат при хроматографическом анализе показали шесть углеводов с цепью до $C=8$.

Разумно предположить, что особенная окраска опалов частично вызывается флюоресцентными пленками органического вещества, а не только изменением показателя отражения составляющих слоев, как предполагалось ранее. Также можно предположить, что широкое распространение «деревянистого опала», который представляет собой дерево, постепенно, клетка за клеткой, превратившееся в опаловый кварц, объясняется отложением кремнезема из раствора растительной среды. Кроме того, укажем, что зеленовато-коричневое вещество, характеризующее «менилит» или «печеночный опал», находящийся в ряде сланцев, например в Менилмутэн вблизи Парижа, является результатом срастания кварца и гуматов. Возможно также, что мелкозернистый песчаник, кремнистый сланец и роговик имеют то или иное органическое происхождение.

Г. А. Лоу и Д. М. Уэбли [35] серией тщательно выполненных экспериментов продемонстрировали растворимость карбоната кальция почвенными бактериями, которые они отнесли к молочной кислоте, возможно к 2-кетоглюконовой. Д. М. Уэбли и др. [63] показали, что микроорганизмы способны осажать такие силикаты, как волластонит, апофиллит и оливин в аморфные остатки благодаря действию 2-кетоглюконовой кислоты. П. Г. Абельсон [1] иссле-

довал границы, до которых аланин будет изменяться с увеличением температуры и времени, и опроверг распространенное мнение, что такие аминокислоты слишком неустойчивы, чтобы оказывать длительное влияние на процессы седиментации. Аланин, глицин, глутаминовая кислота, лейцин и валин, найденные в ордовикской брахиоподы *Plaesiomys subquadrata*, существовали в раковинах по крайней мере $430 \cdot 10^6$ лет.

На этой стадии исследований влияния органического вещества на осадконакопление и последующую цементацию преждевременно делать категорические выводы из экспериментов, проведенных в лабораторном масштабе [18]. При получении истинных растворов все еще неясно, имеем ли мы дело с процессами комплексообразования или непосредственного растворения. Тем не менее установление образования кальцита в сочетании с природными соединениями и цементации кварца со вторичным кремнеземом само по себе является шагом вперед в этой новой области осадочной петрологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A belson P. H. — Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, № 69, p. 276.
2. B arth T. — Norsk Geol. Tidsskr., 1962, № 42 (2), p. 330.
3. B ien G. S., C ontois D. E., T homas W. H. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1958, № 14, p. 35.
4. B iermann W. J., G esser H. — Anal. Chem., 1960, № 32, p. 1525.
5. B riscoe H. V. A., M atthews J. W., H olt P. F., S ander son P. M. — Trans. Inst. Mining Met., 1937, № 46, p. 145.
6. B urri C. Petrochemical calculations. 1964, Siran Press, Jerusalem.
7. C l Clarke F. W. — U. S. Geol. Surv. Bull., 1924, № 770, p. 80.
8. C oulder E. E. — Trans. A. S. M. E. (Am. Soc. Mech. Engrs.), 1961, № 78, 869.
9. C ross C. W., I ddings J. P., P irsson L. V., W ashington H. A. — J. Geol., 1902, № 10, p. 555.
10. D avidson J. F. — Trans. Inst. Chem. Engrs. (London), 1960, № 38, p. 197.
11. E lliott R. B., C owan D. R. — Norsk Geol. Tidsskr., 1965, № 45, p. 1.
12. E lliott R. B., M orton R. D. — Norsk Geol. Tidsskr., 1966, № 46, p. 309.
13. E vans W. D. — Proc. S. Wales Inst. Engrs., 1948, № 64, p. 2—110.
14. E vans W. D. — Colliery Eng., 1951, № 28, p. 333—334.
15. E vans W. D. — Trans. Inst. Mining Met., 1955, № 65, p. 13.
16. E vans W. D. — Proc. Intern. Conf. Organic. Geochem., 1962, p. 26, Milan.
17. E vans W. D. — Proc. Intern. Conf. Organic. Geochem., 1963, p. 33, Milan.
18. E vans W. D. Experimental pedology. — Proc. Easter School Agr. Sci. Univ. Nottingham, 1964.
19. E vans W. D., A mos D. H. — Proc. Geologists' Assoc. (Engl.), 1961, № 72, p. 445.
20. F orman S. A., W hiting F., C onnell R. — Can. J. Comp. Med. Vet. Sci., 1959, № 23, p. 157.
21. F rrankenber g T. T. — Proc. Am. Power Conf., 1959, № 21 (1959), p. 169.
22. F reiser H. — Anal. Chem., 1959, № 31, p. 1440.
23. G ardener L. U. — Am. Inst. Mining Met. Engrs., Spec. Publ., 1938, № 929, p. 1.

24. Garrels R. M. — In: Researches in geochemistry, Wiley, N. Y., 1959.
25. Harington J. S. — Nature, 1962, № 193, p. 43.
26. Holst S. — Nord. Med., 1958, № 60, p. 1169.
27. Johansen A. A descriptive petrography of the igneous rocks. Univ. Chicago Press, Chicago, Ill., 1931.
28. Jorgenson E. G. — Physiol. Plantarum, 1953, № 6, p. 301.
29. Juvet R. S., Wachi F. M. — Anal. Chem., 1960, № 32, p. 290.
30. Kagi J. — Sulzer Tech. Rev. (Switz.), 1961, № 1, p. 29.
31. King E. J. — Med. Res. Council, Special Rept. Ser., 1945, № 250, p. 69.
32. Kostrikin U. M., Filimonov A. I. — Teploenerg., 1955, № 1, p. 34.
33. Krauskopf K. B. — In: Researches in geochemistry. Wiley, N. Y., 1959.
34. Kullerud G. — In: Researches in geochemistry, Wiley, N. Y., p. 301—335.
35. Louw H. A., Webley D. M. — J. Appl. Bacteriol., 1959, № 22 (2), p. 227.
36. Mandl I., Grauer A., Neuberger C. — Biochim. Biophys. Acta, 1953, № 8, p. 654.
37. Mandl I., Grauer A., Neuberger C. — Biochim. Biophys. Acta, 1953, № 10, p. 540.
38. Morey G. W., Hesselgesser G. M. — J. Econ. Geol., 1951, № 46, p. 821.
39. Nash V. E., Marshall C. E. — Missouri Univ., Agr. Expt. Sta., Res. Bull. 1956, № 614, p. 36.
40. Neuberger C., Mandl I. — Z. Vitamin, Hormon Fermentforsch. 1948, № 2, S. 480.
41. Newman P. C. Flame of power. Longmans, Toronto, Ont., 1959.
42. Niggli P. Lehrbuch der Mineralogie. Berlin, S. 476, 1920a.
43. Niggli P. Systematik der Eruptivgesteine, C. Bf., Min., 1920, S. 161.
44. Niggli P. — Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt., 1936, № 16, S. 285.
45. Niggli P. — Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt., 1938, № 18, S. 610.
46. Niggli P. Intern. Geol. Cong., 18th, Great Britain, 1948, Pt. II., Proc. Sect. A, p. 101, 1950.
47. Ossan A. — Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt., 1899, № 19, S. 100.
48. Pocock F. J., Stewart J. F. — Am. Soc. Mech. Engrs. Paper, 1962, № 61, p. 140.
49. Quensel P. — Bull. Geol. Inst. Univ. Uppsala, 1918, № 16, s. 10.
50. Rakov K. A. — Combustion, 1956, № 28 (3), p. 42.
51. Ritchie A. S. Chromatography in geology. 1964, Elsevier, Amsterdam, 158 p.
52. Rose P. N. — Sci. J., 1965, № 1 (4), p. 59.
53. Short M. N. — U. S. Geol. Surv. Bull., 1940, № 914, p. 311.
54. Siever R. — Soc. Econ. Palaeontologists Mineralogists, Spec. Publ., 1957, № 7, p. 55.
55. Stiefel W. — Sulzer Tech. Rev. (Switz), 1961, № 3, p. 21.
56. Straub F. G. — Illinois Univ., Eng. Expt. Sta. Bull, 1946, № 364, p. 54.
57. Styrikovich M. A. — Combustion, 1956, № 28 (3), p. 49.
58. Svingle K. F. — Am. J. Vet. Res., 1953, № 14, p. 493.
59. Tarr W. A. — Am. J. Sci., 1927, № 194, p. 409.
60. Turner R. — Chemical Engineering Practice. Butterworths, London, № 6, p. 302, 1958.
61. Twenhofel A. Principles of sedimentation, 2nd. ed. McGraw-Hill, N. Y., 1950, 402 pp.
62. Ulmer R. C. — Trans. A. S. M. E. (Am. Soc. Mech. Engrs.), 1960, № 82, p. 264.
63. Webley D. M., Duff R. B., Mitchell W. A. — Nature, 1960, № 188, p. 766.
64. Williams D., Nakhla F. M. — Trans. Inst. Mining Met., 1950, № 60 (7), p. 284.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ВВЕДЕНИЕ

Для качественной оценки обычно необходимо небольшое количество измельченного образца, и первая стадия работы заключается в переведении его в раствор. Кремнезем и многие силикаты требуют сплавления с флюсами или применения фтористоводородной кислоты. Однако большое количество образцов может быть растворено в кислотах и щелочах в количествах, достаточных для проведения качественных реакций. Для карбонатов кальция, стронция, бария, марганца, железа, магния, цинка и урана может быть применена соляная кислота. Добавление таких окислителей, как азотная кислота или хлорат калия, переводит в раствор некоторые силикаты и сульфиды меди, кобальта, свинца, молибдена и цинка. Лучшим реагентом для разложения руд меди, кадмия, молибдена, кобальта и никеля является азотная кислота, а для золота, ртути, ванадия и платины — царская водка. Серная кислота применяется для руд алюминия, бериллия, марганца, свинца, тория, титана, урана и редкоземельных элементов. В некоторых случаях может быть применен 35%-ный раствор едкого натра или едкого кали. В тех случаях, когда проба кислотами и щелочами не разлагается, ее при помощи флюсов превращают в плав, который затем растворяют в кислоте.

После того как проба разложена, элементы в известной мере могут быть качественно разделены на кислотную группу, сероводородную, аммиачную, группу сульфида аммония, карбоната аммония и фосфата аммония. Ниже приведена схема такого группового анализа, а детальная химическая информация содержится в большинстве руководств по неорганическому анализу.

Для идентификации основных металлов на рудных месторождениях было предложено несколько капельных реакций [15]. Полированные поверхности пород и минералов поддаются травлению, что позволяет иногда получить добавочные сведения, касающиеся геохимических проблем. Применение таких реагентов, как соляная кислота, азотная кислота, едкое кали и хлорид железа (III), на определенных участках полированного образца дает возможность наблюдать реакцию и осадки под микроскопом, а эти наблюдения часто дают ценную информацию относительно компонентов минералов пород или рудных месторождений. Можно также прибегнуть к микрохимическим реакциям, выполняемым с малыми количествами

Солянокислый раствор пробы

Нерастворимая в кислоте группа: Si, Nb, Ta, W, Ag



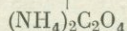
Сероводородная группа: Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, Re, As, Sb, Sn, Ge, Mo, Se, Te, Au, Pt



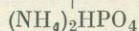
Аммиачная группа: Fe, U, In, Ga, Al, Be, Cr, Th, Sc, Zr, Hf, Ti, Nb, Ta
и редкоземельные элементы



Группа сернистого аммония: Ni, Cu, Zn, Mn, Tl, V



Группа, осаждаемая оксалатом аммония: Ca, Sr



Группа фосфата аммония: Mg, Ba

Элементы в растворе: Li, Na, K, Rb, Cs, F, Br, I

вещества, соскобленного или сколотого с образца. Эти методы особенно ценны для геолога, желающего получить быструю, но точную оценку наличия некоторых металлов без помощи химической лаборатории. Они нужны также геохимику, которому необходимо провести оценку большого числа образцов для выяснения распределения ограниченного числа элементов.

МИКРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Первоначально для определения некоторых непрозрачных минералов применялись методы травления кислотами и щелочами, но эти методы недостаточно точны, так как многие минералы реагируют на травление столь слабо, что степень чистоты поверхности образца часто оказывает влияние на характер результатов. Исходя из этого, М. Х. Шорт [14] предложил серию микрохимических реакций, которые, в сущности, предназначены для обнаружения специфических металлов в породе или минерале. Реакции выполняются на предметных стеклах и наблюдаются под поляризационным микроскопом. Для осаждения из раствора породы или минерала специфических элементов в виде кристаллов, обладающих характерной формой и окраской, предложены специальные реагенты. Этот прием обладает значительными преимуществами по сравнению с большинством классических методов качественного анализа, так как он занимает мало времени и требует очень немного материала.

Чтобы анализируемый образец не содержал посторонних минералов, готовят полированную поверхность и на ней выдалбли-

вают пробу для анализа в отраженном свете микроскопа. Полученный таким способом порошок переносят при помощи деревянной иглы или простого устройства, показанного на рис. 12, в несколько капель кислоты или щелочи, помещенные на предметное стекло под микроскоп. Таким путем можно выяснить, растворяется минерал или нет в соответствующем растворителе, что само по себе будет классифицировать анализируемый порошок как принадлежащий к той или иной группе. Затем растворитель испаряется на горячей плите, а остаток обычно распределяется в виде тонкого слоя на предметном стекле. На слой наносятся реагенты, и реакция наблюдается под микроскопом. Критерием, используемым для распознавания почти каждого элемента, является характер образующихся из раствора кристаллов или окраска и природа осадка. Важно добавлять к минералу достаточные концентрации растворителя, чтобы образовывались насыщенные растворы, из которых можно ожидать получения достаточно больших кристаллов. Это обычно достигается опытом.

Данный метод может быть применен к любому минералу, но наиболее пригоден для непрозрачных или почти непрозрачных минералов, степень растворимости которых достаточна для проведения реакций. Количество материала, обычно требуемого для реакции, не превышает того, которое может быть собрано с участка предметного стекла диаметром около 0,3 мм. Естественно, что некоторые элементы будут оказывать влияние на осаждение и кристаллизацию других. Например, свинец осаждается одновременно с серебром в виде бихромата и таким образом маскирует соединения серебра. Однако перед проведением реакции на серебро избыток свинца можно удалить. По мере приобретения опыта это явление перестает быть серьезной помехой, но оно ограничивает число элементов, которые можно быстро и точно обнаружить данным способом.

Ниже перечислены реагенты, необходимые для проведения микрохимических реакций.

Азотная кислота: 1 : 1, 1 : 7, 1 : 99.

Царская водка: 1 объем концентрированной азотной кислоты в 3 объемах концентрированной соляной кислоты.

Соляная кислота: 1 : 5, 1 : 19.

Серная кислота: 1 : 3, 1 : 5.

Гидрат окиси аммония: концентрированный и 1 : 5.

Хлорид олова (II): 2%-ный раствор в соляной кислоте (1 : 5).

Молибдат аммония: 1,4%-ный раствор в азотной кислоте (1 : 7).

Сульфид натрия: насыщенный раствор.

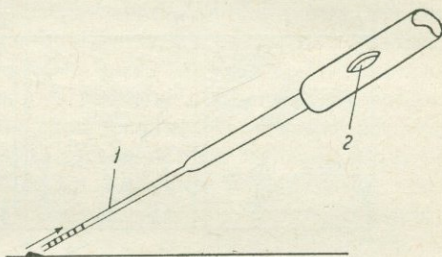


Рис. 12. Всасывающая пипетка для извлечения малых количеств тонкоизмельченных минералов в реагенты при качественных микрохимических реакциях.

1 — стеклянный капилляр, прикрепленный к резиновой трубке всасывающего насоса; 2 — отверстие, при закрытии которого минерал всасывается в трубку.

Роданид калия: 10%-ный раствор.
 Пиридин-бромистоводородная кислота: 1 объем пиридина в 9 объемах 40%-ной бромистоводородной кислоты.
 Цинхонин: 1 г цинхонина в 8 г соляной кислоты (1 : 1).
 Дифенилкарбазид: 1%-ный спиртовой раствор.
 Бензидин: 0,05 г реагента в 10 мл ледяной уксусной кислоты и 90 мл воды.
 Бихромат аммония: 0,1 г в 33 мл воды.
 Роданид: 0,03%-ный ацетоновый раствор диметиламинобензилиденроданина.
 Тиомочевина: 10%-ный раствор.
 Диметилглиоксим: 2%-ный спиртовой раствор.
 Роданид калия-ртути: 3%-ный раствор.
 Кристаллические реагенты и металлы: хлорид цезия, иодид калия, нитрат калия, ацетат кальция, металлический цинк, пламень из 10 частей соды и 1 части нитрата калия.

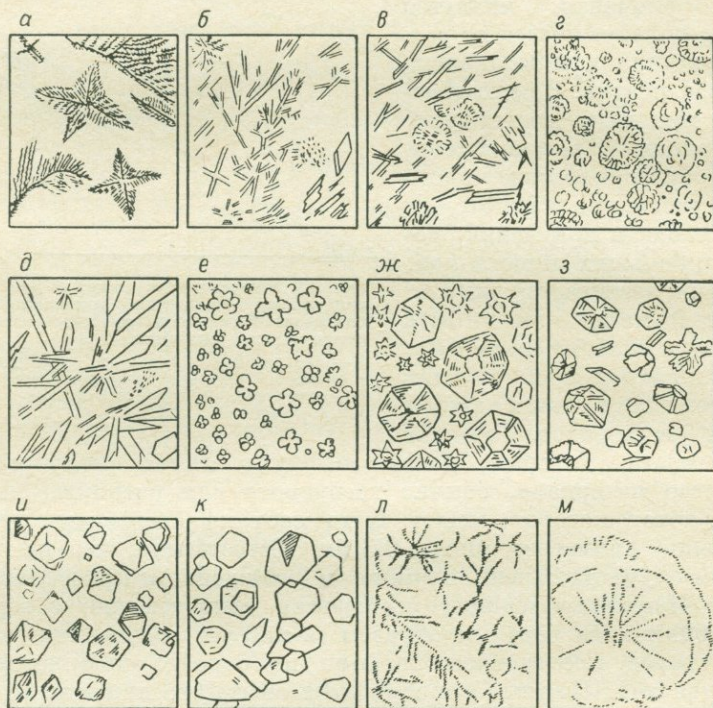


Рис. 13. Микроизображения типичных кристаллов, полученных качественными реакциями [53].

а — черные кристаллы роданида цинка-ртути; *б* — зеленовато-желтые кристаллы роданида меди-ртути; *в* — синие кристаллы роданида кобальта-ртути; *г* — светло-коричневые и розовые шарики роданида никеля-ртути; *д* — ярко-красные кристаллы бихромата серебра; *е* — желтые кристаллы арсено-молибдата; *ж* — оранжево-красные кристаллы иодида сурьмы-цезия; *з* — оранжевые кристаллы хлорида висмута-цезия; *и* — бесцветные кристаллы хлорида олова-рубиния; *к* — лимонно-желтые кристаллы иодида свинца; *л* — синие кристаллы роданида кобальта-ртути; *м* — синие кристаллы хлорида ртути.

Основные характеристики микрокристаллоскопических реакций показаны на рис. 13.

Физические характеристики минералов были недавно подробно рассмотрены в работе М. П. Джонса и М. Г. Флеминга [11], поэтому

мы опускаем описание этих методов. Тем не менее они составляют существенную часть работы геохимика, так как окончательный анализ ее результатов должен быть представлен в виде количественного определения окислов и элементов и выражен сводкой модальных или нормативных минералов.

МЕМБРАННАЯ КОЛОРИМЕТРИЯ

Мембранная колориметрия [4] — способ, позволяющий получать плоские изображения с плоских поверхностей металлов, пород и растений. Затем эти изображения подвергаются обработке колориметрическими реагентами, чтобы установить распределение металлов по поверхности образца. Эффективность способа значительно повысилась после замены непрозрачной бумаги прозрачной мембранной пленкой. Кроме того, применяемые мембраны могут быть исключительно тонкими и сами принимать участие в переносе и захвате элементов, находящихся на поверхности анализируемого образца.

Идею использования электролиза для переноса ионов с образцов металлов и исследования раствора по окраске разработали самостоятельно Х. Фриц [6] и А. Глазунов [7]. Х. Фриц переносил малые количества растворенных металлов на фильтровальную бумагу при помощи электролиза в стандартных условиях. А. Глазунов применил электролитический перенос ионов металлов для выявления макроструктуры образцов этих металлов. В сочетании эти приемы известны металлургам как «электрографический анализ» [43]. Минералы и породы впервые анализировали таким способом Г. Гутцейт и др. [40], а позже их работа была продолжена в направлении повышения точности Д. Вильямсом и Ф. М. Нахла [18]. До недавнего времени этим путем анализировались лишь образцы, ионизированные в электрическом поле. С введением ионообменных прозрачных мембран процесс получения контактных отпечатков нашел широкое применение при анализе металлургических, геологических и биологических образцов [4].

Д. Вильямс и Ф. М. Нахла [18] предложили термин «хроматографический контактный отпечаток» для описания способа, которым они получали избирательно окрашенные изображения минералов и руд. Они применяли бумаги, покрытые желатиной, аналогичные тем, которые употреблялись для «электрографического анализа». Их результаты имели важное значение как качественная оценка при изучении распределения катионов и анионов в металлургических образцах. Фактически это единственно доступный прием изучения на химической основе качественной природы распределения металлов в рудных месторождениях. Теперь, с введением прозрачных мембран, эти химические изображения можно получать с большей точностью и увеличением, что позволяет обнаружить тонкую структуру образца в отношении его катионов и анионов (рис. 14).

В простейшем виде контактный отпечаток получается посредством переноса элемента с поверхности образца на адсорбционную

пленку под давлением или при помощи постоянного электрического тока. Желатиновая поверхность фотографической бумаги представляет собой пленку с поверхностью, удобной для захвата элементов. Бумажная подложка служит для введения реагентов, вступающих в реакцию, между поверхностью образца и желатиновой пленкой. Применяемые реагенты могут быть или введены в мембрану, или приложены к ее верхней стороне при помощи тампона из пористой бумаги. Они подразделяются на реагенты для разложения и специфические реагенты. К реагентам для разложения относятся те, которые служат для перевода необходимого элемента в растворимое состояние, а к специфическим — те, которые выполняют функцию колориметрических, образуя с ионом окрашенные соединения или комплексы.

Часто реакции проводят путем непосредственного наложения реагента для разложения под давлением на поверхность породы или минерала. Такой прием предусматривает применение пресса, показанного на рис. 15, а, развивающего давление приблизительно $70,3 \text{ кгс/см}^2$ для обеспечения введения реагентов в неровности и поры на поверхности образца. Для некоторых

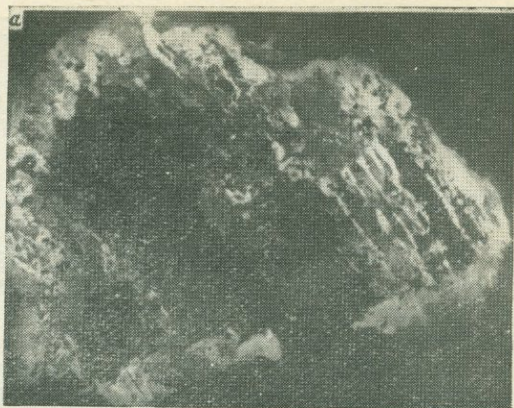
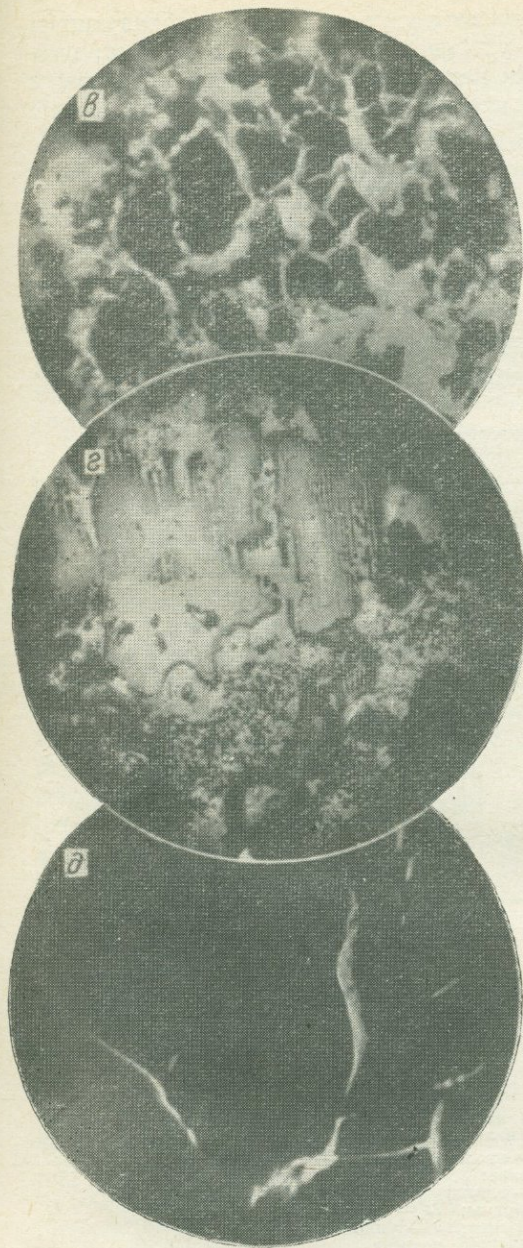


Рис. 14. Текстура и минеральные вкрапления в жидкой Никель-железистая брекчия: б — текстура и минеральные вкрапления пирита и пиритом и



лу пирита, халькопирита, галенита и кварца (а).
 ральное вращение ($\times 2$); г — вращение миллерита
 миллерита ($\times 136$); д — кварц с изломами, заполнен-
 миллеритом ($\times 85$).

группы ионов, когда реа-
 генты для разложения мо-
 гут быть применены в со-
 четании со специфическим
 реагентом, возможно по-
 лучение прямых отпечат-
 ков. Например, исключи-
 тельно простой перенос
 отпечатков может быть
 достигнут насыщением же-
 латины или мембраны рас-
 твором карбоната или
 нитрата натрия. Для об-
 разцов, проводящих элек-
 трический ток, такой от-
 печаток будет регистриро-
 вать железо, хром, медь,
 никель, серебро, свинец,
 олово, кадмий и в некото-
 рой степени цинк. Влия-
 ние, оказываемое другими
 группами ионов, часто
 ограничивает применение
 такого приема разложения
 в том смысле, что контакт-
 ную бумагу или мембрану
 приходится обрабатывать
 после ее контакта с об-
 разцом.

С помощью простых
 устройств, показанных на
 рис. 15, контактные отпе-
 чатки могут быть получены
 следующим образом.

1. Готовят на образце
 плоскую, предпочтительно
 отполированную, поверх-
 ность. Грани кристаллов
 дополнительно обрабаты-
 вать не нужно. Природа
 поверхности будет опреде-
 лять резкость контактного
 отпечатка. Образцы, по-
 груженные в бакелит и
 затем отполированные,
 дадут контактные от-
 печатки самых крупных
 зерен.

2. Образец вдавливают в пластическую пластину, образующую основание пресса. Этот прием удобен при работе с образцами, имеющими закругленные края, так как поверхность среза приводится в положение, параллельное плите пресса.

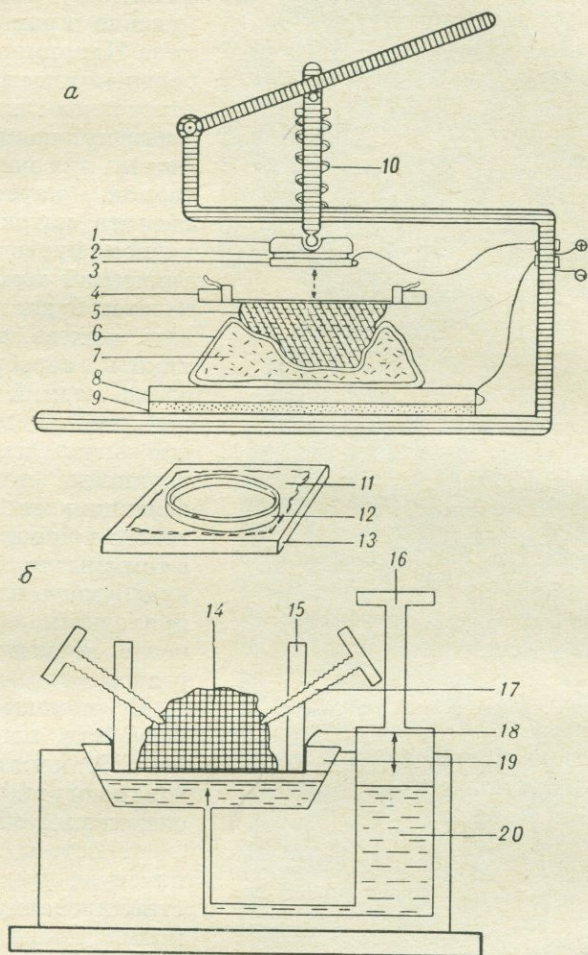


Рис. 15. Оборудование для изготовления контактных отпечатков прессованием (а) и химической обработкой (б).

1 — плита пресса; 2, 9 — изоляторы; 3, 8 — медные электроды; 4, 11, 18 — мембрана; 5, 14 — образец породы; 6 — алюминиевая фольга; 7 — глина; 10 — пружина; 12, 15 — кольцо для крепления мембраны; 13 — прозрачная пластина; 16 — насос; 17 — зажимной винт; 19 — уплотнительное кольцо; 20 — рабочий реагент.

3. Если нельзя приобрести покрытую желатиной бумагу, не содержащую обычных фотографических солей, ее можно приготовить растворением и удалением солей серебра из фотографической

глянцевой бумаги, содержащей бромид. Для этого бумагу замачивают при красном свете не менее чем на 15 мин в стандартном растворе кислого закрепителя, который содержит в 1 л воды 400 г тиосульфата натрия и 25 г метабисульфита натрия. Бумагу тщательно промывают в проточной воде минимум в течение часа, высушивают и растягивают между двумя кольцами, вставленными одно в другое. Таким путем получается хорошо натянута мембрана, которую можно использовать при любой степени влажности.

4. Бумагу, покрытую желатиной, или мембрану сильно прижимают к сухой поверхности образца после обработки его реагентами для разложения. Избыточные количества реагента, при помощи которого производилось разложение, обычно удаляют с бумаги, покрытой желатиной, или с мембраны, отжимая ее между листами фильтровальной бумаги перед тем, как приложить ее к поверхности образца.

5. Бумагу или мембрану оставляют на образце на время, необходимое для течения реакции. Аналогично фотографическому отпечатку изображение с увеличением периода экспозиции становится более четким благодаря побочной диффузии элементов, проникающих в пленку желатины. Этот процесс происходит менее интенсивно в мембранах, чем на бумаге, покрытой желатиной.

6. На определенной стадии реакции бумагу или мембрану удаляют и промывают. Затем ее погружают в специфический реагент, который образует на ней окрашенное изображение.

Если образец проводит электрический ток, можно, непосредственно подводя постоянный ток к образцу и плите пресса, получать отпечатки быстро и точно (см. рис. 15, а). Кроме того, делая образец соответственно катодом или анодом, можно получить на контактном отпечатке распределение в образце соответственно катионов или анионов. Простое оборудование, используемое для обычных контактных отпечатков, может быть усовершенствовано для этого метода введением электродных пластинок в основание и плиту пресса. Чтобы охватить неровности образца и достичь параллелизма между ним и давлением плиты, Д. Вильямс и Ф. М. Нахла [18] изготовили простой, но эффективный пластический электрод, завернув пластичную прокладку в алюминиевую фольгу. Деформируясь, фольга дает очень хороший электрический контакт между неровной поверхностью нижней части образца и медным электродом в основании пресса. Пластический электрод вводят между медным электродом основания плиты пресса и образцом и получают отпечаток с учетом дефектов поверхности образца.

Как напряжение, так и сила тока должны тщательно регулироваться, но к большинству образцов прилагают напряжение в интервале от 4 до 30 в. Сила тока является функцией удельного сопротивления породы, включающей минералы, величины образца, влажности реактивной бумаги или мембраны и концентрации и состава реагентов, применяемых для разложения. Следовательно, чтобы предотвратить ненужную поперечную диффузию ионов в отпечаток,

необходимо выдерживать интенсивность электрического поля как можно более низкой. Обычно достаточно около 20—40 ма, которые можно получить от сухих батарей. Этот метод, позволяющий применять портативное оборудование, особенно ценен в полевых условиях.

Мембрана имеет два основных преимущества перед контактной бумагой. Во-первых, для чисто качественных целей прозрачные окрашенные изображения могут быть увеличены почти до любой величины (см. рис. 14), а это дает возможность обнаружить детали химического распределения элементов, которые незаметны на желатиновых пленках контактных бумаг. Во-вторых, легкость, с которой эти изображения могут быть фотометрически сканированы, обеспечивает основу для непосредственного полуколичественного анализа поверхности образца. Кроме того, так как мембрана может быть сохранена между стеклянными пластинками или укреплена на бумаге, подобно цветной фотографии, она позволяет легко обеспечить постоянную регистрацию замеров. На данной стадии развития мембранной колориметрии физико-химические свойства тонких прозрачных пленок известны мало. Пленки, обладающие повышенными ионообменными свойствами, будут совершенствоваться, как и существующие методы, а это, естественно, приведет к созданию материалов для мембран, способных эффективно работать под давлением. В настоящее время наиболее удобными материалами для производства мембран являются тонкий целлофан или целлюлоза, применяемая для диализа или микрофилтрации. Короче говоря, будущее мембранной колориметрии будет зависеть от развития способов ионизации поверхности образца в контакте с мембраной. В случае образцов с низким сопротивлением можно использовать электрический потенциал, но этот способ уничтожает все следы силикатов, алюмосиликатов и карбонатов в образцах горных пород. Для таких соединений разработаны методы ионной бомбардировки, но они включают применение источников высокой энергии или использование дымящих кислот, которые были использованы в ограниченных масштабах с обнадеживающими результатами.

Для обычных образцов пород используют полупроницаемую природу целлофановых мембран и их катионные свойства. Как показано на рис. 15, *в*, образец помещают в одну половину кислотонепроницаемого сосуда, разделенного целлофановой мембраной на две секции. В другую половину сосуда наливают кислоту и оставляют в покое до появления контакта с образцом, возникающего вследствие диффузии через мембрану. Или же дают возможность парам таких кислот насытить мембрану и таким образом вызвать катионный обмен между ней и образцом породы. Этот прием дает более определенное изображение для колориметрической обработки, чем применение жидкостей, вступающих в непосредственный контакт с мембраной. Когда для таких ионообменных процессов используется фтористоводородная кислота, сосуд изготовляют из политетрафторэтилена (ПТФЭ), гуттаперчи или металла, покрытого слоем пара-

фина. Сосуд, показанный на рис. 15, в, сконструирован так, что его легко разобрать и добраться до мембраны.

Примеры, приведенные на рис. 14, показывают потенциальные возможности этого метода, особенно при обнаружении следов металлов, применительно к текстуре и минералогии изверженных и метаморфических пород. Такие породы, как известняки, и минералы, образовавшиеся в процессе испарения, проблемы в данном случае не представляют, а применительно к изучению кораллов и аналогичных ископаемых мембраны обладают четкими преимуществами по сравнению с тонкими шлифами или так называемыми «целлюлозными корками», используемыми палеонтологами. Действительно, «целлюлозные корки» при изготовлении покрытием травленой поверхности с целлюлозной подготовкой, строго говоря, сами являются мембранами, которые можно обрабатывать колориметрическими реагентами [2].

Для перевода мембранной колориметрии в полуколичественный метод необходимо изображение сканировать фотометрически при различных длинах волн. Путем стандартизации образцов мембран можно получить полуколичественные значения для различных элементов, адсорбированных ими. Кроме того, можно получить количественную оценку переноса катионов в руде, регистрируя потенциметрически переход ионов из образца в мембрану путем механического контроля электрического поля. Каждый элемент, достигая своего потенциала возбуждения, вызывает резкое увеличение силы тока.

Как указано выше, реагенты удобнее разделить на реагенты для разложения и специфические реагенты. К первым относятся соляная, азотная и различные органические кислоты, аммиак, цианиды и щелочи. Их концентрация зависит от минералов и пород, подлежащих исследованию; в известных пределах она определяется экспериментально. Некоторые реагенты для разложения дают возможность получать диагностические отпечатки без помощи специфического реагента. Например, самородное серебро дает с аммиаком отпечаток от серого до черного, а самородный висмут образует ярко-желтое изображение при обработке 20%-ным раствором роданида калия, в то время как смальтин $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$ и саффорит $(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$ дают темно-желтые отпечатки, указывающие на наличие кобальта, а 2—5%-ным раствором цианида калия. Одна из замечательных особенностей электрографического метода заключается в том, что полированные поверхности минералов более или менее легко разлагаются некоторыми реагентами, которые не растворяют или даже не протравливают эти минералы при обычных условиях. В случае пентландита $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$ и никельсодержащего пирротина, обычно нерастворимых в уксусной кислоте или аммиаке, при электролитическом растворении с аммиаком в качестве реагента для разложения ионы никеля освобождаются и дают характерную реакцию с диметилглиоксимом. Ионы железа при разложении уксусной кислотой также выделяются из этих минералов, проникая в желатиновый слой, где дают с ферри-

цианидом калия характерную реакцию берлинской лазури. Галенит и халькопирит — два других минерала, растворимых аммиаком под электролитическим воздействием, но не в условиях простого контактного печатания [18].

Специфическими являются и колориметрические реагенты, часто применяемые в титрометрическом анализе. Они обычно довольно стабильны и во многих случаях дают избирательные окраски. Для некоторых ионов металлов они особенно чувствительны. Г. Гутцейт [9] показал это на таких примерах, как обнаружение 0,05 мкг кобальта в образце при помощи α -нитрозо- β -нафтола; 0,1 мкг меди с α -бензоиноксимом; 0,2 мкг марганца с бензидином и 0,04 мкг свинца с дифенилдитиокарбазоном.

С другой стороны, возможности идентификации элементов с этими специфическими реагентами ограничены влиянием других элементов. Пользуясь соответствующими реагентами и связывая мешающие элементы в бесцветные комплексы с реагентами, применяемыми для разложения, можно устранить это влияние. Например, железо можно замаскировать в присутствии никеля или меди добавкой к реагенту для разложения тартрата натрия—калия. Мешающие элементы можно также перевести в нереакционное состояние по отношению к специфическому реагенту при помощи предварительного окисления или восстановления. Иногда для этой цели пользуются неустойчивостью некоторых металлоорганических соединений в определенных средах. Типичным примером служит неустойчивость рубанатов меди и никеля в разбавленном растворе цианида калия, в то время как соответствующий рубанат кобальта сравнительно стабилен в такой среде.

Некоторые мешающие элементы можно удалить промывкой кислотами. Практически подавление влияния мешающих элементов становится реально необходимым, когда они присутствуют в значительных количествах, препятствуя обнаружению искомого элемента. Идеальным случаем является такой, когда реактивная бумага обрабатывается обоими реагентами. Таким путем получают контактные отпечатки с большой четкостью и точностью, обеспечивающие геохимика удобной информацией о распределении отдельного элемента в минерале породы. К сожалению, большинство сочетаний реагентов для разложения и специфических реагентов при смешении быстро разлагается, и их приходится готовить в малых количествах для немедленного использования. Большинство трудностей заключается в недостаточном исследовании тех минералов, которые слабо поддаются химическому воздействию и не электропроводны.

Табл. 5, в которой приведены рабочие прописи для определения некоторых основных элементов, представляет собой попытку разработать этот хроматографический метод и будет пополняться по мере его развития.

Ниже приводится перечень специфических реагентов, применяемых для обнаружения элементов, цитируемый с разрешения профессора Д. Вильямса [18] из классического руководства на эту тему.

Определение элементов с помощью мембранной колориметрии

Элемент	Реагент для разложения	Напря- жение, в	Вре- мя, сек	Специфический реагент	Цвет отпечатка
Сурьма	Азотная кислота (1 : 1). Для подавления влияния Fe (III), As и Ti добавляют винную и фосфорную кислоты	4	30	Спиртовой раствор 9-метил-2,3,7-триокси-6-флуорона; Fe (III) маскируют в виде фосфата Водный раствор роданина Б со следами соляной кислоты 2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазол; аналогичные окраски образуют Ag, Pb, Hg, Cu и Bi Карвакрол в хлороформе	Красный От красного до фиолетового или синего Желтый От красного до пурпурного Желтый
Мышьяк	Азотная кислота (1 : 1) или царская водка	10	30	1,5%-ный молибдат аммония в 1,7%-ной азотной кислоте	Красновато-коричневый Коричневый
	Аммиак или едкий натр с перекисью водорода	10	30	0,5%-ный водный раствор хлорида N-этил-8-окситетрагидрохинолина. Для подавления влияния Cu, Pb, Hg добавляют соляную кислоту 1%-ный раствор нитрата серебра после подкисления бумаги уксусной кислотой Хлорид олова (II) в 35%-ной соляной кислоте	
Висмут	Для самородного висмута 20%-ный роданид калия или азотная кислота (1 : 15)	5	30	Прямой отпечаток	Коричнево-черный (цвет металлического мышьяка) Желтый Оранжево-красный
		10	25	1 г цинхонина в 100 мл теплой воды, содержащей следы азотной кислоты; после охлаждения растворяют	

Элемент	Реагент для разложения	Напряжение, в	Время, сек	Специфический реагент	Цвет отпечатка
				2 г иодида калия; влияние Си устраняют промывкой отпечатка 10 н. раствором тиосульфата натрия; влияние Рb и Hg подавляют добавкой к реагенту соляной кислоты	
				Аммиачный спиртовой раствор диметилглиоксима; в редких случаях при наличии Ni в рудах Bi его подавляют цианидом	Желтый
Кадмий	Азотная кислота (1 : 7)	12	10	Катион 2B (нитронафталин-диазаминобензол-4'-азобензол в спиртовом растворе в присутствии тартрата натрия-калия)	Розовый
Хром	20%-ная серная кислота	12	10	1%-ный спиртовой раствор дифенилкарбазида	Оранжево-желтый
	Азотная кислота (1 : 7)	12	10	2%-ный раствор нитрата серебра	Красный
Кобальт	Винная кислота + уксусная кислота + 0,5%-ный раствор нитрозо-Р-соли с ацетатным буфером	25	15	Прямой отпечаток; Си, Fe, Рb, Ni и Ag удаляют с отпечатка азотной кислотой (2 : 1)	»
Медь	Азотная кислота (1 : 7)	25	10	3%-ный раствор роданида калия-ртути	Темно-синий
	Гидрат окиси аммония + α-бензойн-оксим в 1—5%-ном спиртовом растворе	5	15	Прямой отпечаток	Зеленый
	Азотная кислота (1 : 7)	5	15	3%-ный раствор роданида калия-ртути	От желтого до зеленого
Золото	Царская водка	5	10	1 объем пиридина в 9 объемах 40%-ной бромистоводородной кислоты	Оранжево-каштановый
Железо	Азотная кислота (1 : 15) или ледяная уксусная кислота + ферроцианид калия	8	25	Бензидин в уксусной кислоте Прямой отпечаток	Синий »

Элемент	Реагент для разложения	Напряжение, в	Время, сек	Специфический реагент	Цвет отпечатка
	Соляная кислота (1 : 5) + ферроцианид калия	20	25	Прямой отпечаток	Синий
	Ледяная уксусная кислота + ферроцианид калия	8	30	То же	»
	Азотная кислота (1 : 20) + 2%-ный раствор роданида калия	12	25	»	Красный
	Азотная кислота (1 : 10) + 5%-ный раствор сульфосалициловой кислоты	10	25	»	Фиолетовый
	Азотная кислота (1 : 15) + подогидроксилхинолинсульфоновая кислота	8	35	»	Зеленый
Свинец	Азотная кислота (1 : 20) 2%-ный раствор цианида калия + 0,04%-ный аммиачный раствор дитизона	20	15	Хлорид олова (II) + иодид калия	Желтый
		20	40	Прямой отпечаток	Красно-фиолетовый
	Азотная кислота (1 : 1)	100	10	10%-ный раствор сульфида аммония	Коричневый
Марганец	Соляная кислота (1 : 5) + фосфорная кислота	5	20	Уксуснокислый бензидиновый раствор после экспозиции в аммиаке	Синий
	Азотная кислота (1 : 10)		5—10	Аммиачный раствор нитрата серебра	Коричнево-черный
Молибден	Азотная кислота (1 : 1)	20	20	Этилксантогенат калия	Красно-фиолетовый
				Фенилгидразин в уксусной кислоте	Красновато-коричневый
Никель	Гидрат окиси аммония + рубеновая кислота	7	20	Прямой отпечаток	От красного до фиолетового
	Гидрат окиси аммония + диметилглиоксим	10	20	То же	Красный

Продолжение табл. 5

Элемент	Реагент для разложения	Напря- жение, в	Вре- мя, сек	Специфический реагент	Цвет отпечатка
Серебро	Для самородного серебра гидрат окиси аммония	8	35	Прямой отпечаток	Серо-черный
	3—5%-ный раствор цианида калия + ацетоновый раствор парадиметиламинобензилиден-роданина	12	30— 180	Азотная кислота (1 : 15)	Красно-фиолетовый
Сера	5%-ный раствор едкого натра (обращенные электроды)	5	25	Хлорид сурьмы (III) + соляная кислота	Оранжевый
Олово	Концентрированная соляная или азотная кислота	20	90	Насыщенный водный раствор каготелина	Красно-фиолетовый
Титан	Серная кислота + фосфорная кислота	22	90	2-бензилпиридин (специфическая реакция)	От зелено-го до красного
	Серная кислота + фосфорная кислота + перекись водорода			Хромотроповая кислота	Коричнево-красный
Вольфрам	Соляная кислота (1 : 1)			Прямой отпечаток	Желтый
Ванадий	Соляная кислота (1 : 5) + азотная кислота (1 : 5) + 1%-ный уксуснокислый раствор дифениламина		90	Родамин Б (разбавленный раствор)	От красного до фиолетового
	Соляная кислота (1 : 5) + 10%-ный раствор таннина		60	Прямой отпечаток	Зеленый
Цинк	Соляная кислота (1 : 5)	20	18	Хлорид акридина + роданид калия	Желто-зеленый
	Соляная кислота + 20%-ный раствор нитрата кобальта	20	30	Роданид калия-ртути с маскировкой фторидом аммония	Синий

СУРЬМА

1. **9-метил-2,3,7-триокси-6-флуорон.** Насыщенный спиртовой раствор реагента дает с ионами сурьмы в слабокислых растворах красный осадок. При $\text{pH} = 4$ реакция на сурьму специфична, так как при этом условии постороннее влияние оказывают только ионы Fe^{3+} , которые можно замаскировать фосфатами. В нейтральных растворах на реакцию оказывают влияние мышьяк и титан. Рекомендуется добавлять винную и фосфорную кислоты.

2. **Родамин Б.** Ионы сурьмы в присутствии водного раствора родамин Б изменяют окраску красителя, обычно красную, до фиолетовой или синей с образованием тонковзвешенных осадков. Реакцию нужно выполнять в присутствии соляной кислоты и, если необходимо, сурьма должна быть окислена до пятивалентного состояния. Малые количества железа влияния не оказывают, но ртуть, золото, висмут и вольфраматы в кислых растворах дают с родамином Б реакции как с солями сурьмы [5].

3. **2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазол.** С ионами сурьмы этот реагент дает желтый осадок. Реакция очень чувствительна, но не специфична, так как окрашенные осадки получают также с серебром, свинцом, ртутью, медью и висмутом. Висмут замаскировать нельзя, и в его присутствии необходимо пользоваться другим реагентом [17].

МЫШЬЯК

1. **Солянокислый N-этил-8-окситетрагидрохиолин.** 0,5%-ный водный раствор реагента дает красновато-коричневое окрашивание с арсенатами в присутствии 1%-ного раствора хлорида железа (III). Медь, свинец и ртуть оказывают помехи, но они могут быть устранены применением избытка соляной кислоты.

2. **Нитрат серебра.** Арсенаты дают коричневый осадок арсената серебра с 1%-ным раствором нитрата серебра. Для окисления до арсенатов разложение минерала проводят аммиаком или едким натром с добавкой перекиси водорода. Затем реактивную бумагу подкисляют уксусной кислотой и обрабатывают раствором нитрата серебра. После развития окраски отпечаток должен быть тщательно промыт дистиллированной водой.

3. **Хлорид олова (II) (реакция Беттендорфа).** Соединения мышьяка в большинстве случаев обнаруживаются хорошо, особенно при применении электрографического метода контактного отпечатка.

ВИСМУТ

1. **Цинхонин и иодид калия.** Цинхониновый раствор иодида калия (приготавливают растворением 1 г цинхонина в 100 мл теплой воды, содержащей немного азотной кислоты; после охлаждения добавляют 2 г иодида калия) дает с ионами висмута в слабокислой среде оранжево-красный осадок. Медь, свинец и ртуть оказывают

влияние из-за присутствия подида калия. Помехи от свинца и ртути можно подавить соляной кислотой, в то время как медь удаляется промывкой отпечатка в 10 н. растворе тиосульфата натрия после развития окраски со специфическим реагентом.

2. **Диметилглиоксим.** Спиртовой раствор диметилглиоксима в аммиачном растворе дает с висмутом желтый отпечаток. Отрицательное влияние никеля можно замаскировать цианидом. К счастью, никель редко ассоциирует с рудами висмута*.

КАДМИЙ

1. **Нитронафталиндиазоаминобензол-4-азобензол (кадион 2Б).** В спиртовом растворе и в присутствии тартрата натрия — калия ионы кадмия дают с кадионом 2Б розовую окраску. Этот реагент более чувствителен, чем паранитродиазоаминобензол (кадион), и в присутствии избытка цианида калия реакция специфична, так как единственным металлом, оказывающим влияние в этих условиях, является магний [3].

2. **Динитродифенилкарбазид.** В щелочной среде и в присутствии 10%-ного цианида калия и 40%-ного раствора формальдегида ионы кадмия дают коричневый осадок со спиртовым раствором динитродифенилкарбазида, который при отстаивании меняет окраску до зеленовато-синей. Щелочной раствор реагента, имеющий красную окраску, изменяет ее до фиолетовой из-за присутствия формальдегида, поэтому при незначительных количествах кадмия необходимо сравнение с холостой пробой.

ХРОМ

1. **Кислый ализариновый желтый.** Этот краситель с ионами хрома дает оранжево-желтую окраску. После развития окраски реактивную бумагу необходимо промыть 2 н. серной кислотой, чтобы устранить влияние мешающих элементов, и нейтрализовать разбавленным аммиаком. В присутствии хрома на бумаге остается оранжево-желтый отпечаток, в то время как другие окрашенные соединения приобретают оранжевую окраску и растворяются в аммиаке.

2. **Нитрат серебра после перевода в хромат.** 2%-ный раствор нитрата серебра дает с ионами хромата красный отпечаток соли, нерастворимой в уксусной кислоте. Переведение в хромат может быть достигнуто окислением в щелочной среде (едкий натр и перекись водорода).

3. **α -нафтиламин после перевода в хромат.** Спиртовой раствор α -нафтиламина в соляной кислоте дает с хромат-ионами фиолетово-коричневую окраску.

* С висмутом никель образует характерную ассоциацию в рудах так называемой пятиметальной (Co-Ni-Ag-Bi-U) формации. — *Прим. ред.*

4. Хлорид фенилазодиаминопиридина после переведения в хромат. Водный раствор реагента образует с хромат-ионами желтый осадок [17].

КОБАЛЬТ

1. α -нитрозо- β -нафтол. 0,1%-ный уксуснокислый раствор α -нитрозо- β -нафтола образует с ионами кобальта нерастворимый комплекс, окрашенный в коричневый цвет. Железо и уран оказывают помехи, но могут быть замаскированы переводом в нереакционноспособные фосфаты при помощи добавления фосфорной кислоты в процессе разложения пробы. Соли меди (II) также влияют на идентификацию, но при добавлении иодида калия образуется иодид меди (I) с выделением иода, который удаляют обработкой сульфитом натрия; образовавшийся нерастворимый иодид меди (I) с нитрозо-нафтолом не реагирует.

2. Нитрозо-Р-соль. 0,5%-ный водный раствор реагента реагирует с ионами кобальта в растворе с ацетатом натрия в качестве буфера, давая отпечаток красного цвета. Медь, железо, свинец, никель и серебро оказывают влияние, устранимое промыванием бумаги азотной кислотой (2 : 1) с последующей промывкой водой. Реагент исключительно чувствителен.

3. Рубеановая кислота. В слабоаммиачной или уксуснокислой среде с 1%-ным спиртовым раствором рубеановой кислоты кобальт дает коричневатый отпечаток. Никель при аналогичных условиях дает синюю окраску, в то время как медь образует осадок от черного до оливково-зеленого. Никель и медь удаляют промывкой реактивной бумаги в 1%-ном растворе цианида калия в течение очень короткого времени, растворяя рубеанаты никеля или меди и получая чистый отпечаток кобальта.

4. Пиперидин. 1%-ный водный раствор производного пиперидина и феррицианида $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является очень чувствительным реагентом на кобальт, с которым он образует зеленую окраску. С этим реагентом железо (III) дает реакцию берлинской лазури, а медь — коричневый осадок. В присутствии этих элементов желательнее применение другого реагента [16].

5. Бензимидазол. При электролитическом разложении применяют 5%-ный спиртовой раствор бензимидазола, который с кобальтом в аммиачном растворе, содержащем хлорид аммония, дает осадок фиолетово-синего цвета. Реагент очень удобен для определения кобальта в таких минералах, как кобальтин, смальтин, саффорит и скуттерудит. Медь создает помехи, образуя коричневый отпечаток [16].

6. Цианид калия. 2—5%-ный раствор цианида калия образует с некоторыми кобальтсодержащими минералами прямой желто-оранжевый отпечаток. Особенно эффективна реакция смальтина и саффорита при применении электрографического контактного

метода. Реакция протекает благодаря образованию кобальтицианида, имеющего желтую окраску. Реакция специфична, но не чувствительна.

7. **Антипирин и роданид калия.** 10%-ный водный раствор антипирин в присутствии 2%-ного раствора роданида калия дает с ионами кобальта комплекс, окрашенный в зеленый цвет. При этих же условиях железо (III) дает красный или красновато-коричневый осадок, который маскирует присутствие кобальта; в таких случаях желательно применение другого реагента.

Для обнаружения кобальта в различных образцах минералов более удобно применение бензимидазола в случаях кобальтина, саффорита — лоеллингита и скуттерудита. Этот реагент очень стабилен и долгое время не разлагается. В случае карролита и линнаита хорошие результаты получаются при работе со свежеприготовленными растворами нитрозо-Р-соли или антипирин-роданидного реагента.

МЕДЬ

1. **α -бензоинноксим.** В аммиачной среде 1—5%-ный спиртовой раствор реагента образует с ионами меди нерастворимый зеленый осадок. Реакция специфична в аммиачном тартратном растворе.

2. **Рубеановая кислота.** В нейтральном, уксуснокислом и аммиачном растворах 0,5%-ный спиртовой раствор рубеановой кислоты с ионами меди образует осадок от черного до оливково-зеленого цвета. Интенсивность окраски пропорциональна количеству присутствующей меди. Кобальт и никель мешают реакции, образуя коричневый рубеанат кобальта и синий рубеанат никеля. В присутствии лишь малых количеств этих мешающих элементов можно провести более чувствительную реакцию на медь, пользуясь уксусной кислотой и ацетатом аммония. Реагент должен быть свежеприготовленным.

3. **Салицилальдоксим.** Спиртовой раствор реагента реагирует с ионами меди в уксуснокислом растворе, давая желто-зеленый оттенок. В кислом растворе влияние оказывают только золото, палладий и ванадат-ионы, но в нейтральной или щелочной среде влияние оказывают ионы многих металлов.

4. **Диэтилдитиокарбамат натрия.** В нейтральных, слабощелочных или слабокислых растворах медь с водным раствором реагента образует коричневый осадок. Железо также дает коричневую окраску, но может быть замаскировано фосфорной кислотой [17].

5. **Ферроцианид калия.** 1%-ный водный раствор ферроцианида калия дает с ионами меди коричневый осадок в нейтральной или кислой среде. Железо создает помехи, образуя реакцию берлинской лазури, но его влияние может быть подавлено обработкой бумаги в аммиаке.

Если минерал разлагался аммиаком, то наиболее удобным специфическим реагентом на медь является α -бензоинноксим в присутствии

тартрата натрия — калия. В отсутствие ионов никеля и кобальта предпочтительнее реакция с рубеоновой кислотой, так как она очень чувствительна. Если минерал разлагался крепкими кислотами, как в случаях бурнонита и тетраэдрита, то наиболее подходящим реагентом на медь будет рубеоновая кислота или ферроцианид калия. В случае рубеоновой кислоты реактивная бумага должна быть перед развитием окраски со специфическим реагентом обработана аммиаком.

ЗОЛОТО

Бензидин. Соли трехвалентного золота с уксуснокислым раствором бензидина дают осадок синего цвета. Окислители и самоокисляющиеся вещества также вступают в реакцию; железо (III) может быть удалено путем восстановления.

ЖЕЛЕЗО

Ввиду того, что ионы закисного железа на реактивной бумаге быстро полностью окисляются, реагенты, используемые для обнаружения железа, ограничены только теми, которые указывают на присутствие окисного железа.

1. **Сульфосалициловая кислота.** 5%-ный водный раствор реагента образует с ионами окисного железа в кислой среде фиолетовую окраску.

2. **Хромотроповая кислота.** В кислой среде водный раствор реагента с солями окисного железа дает темно-зеленый отпечаток. Эта реакция достаточно эффективна для определения железа в присутствии меди. Титан создает помехи, образуя коричневую окраску.

3. **Роданид калия и антипирин.** Смесь в равных соотношениях 2%-ного раствора роданида калия и 10%-ного водного раствора антипирина реагирует с ионами окисного железа с образованием осадка от красного до коричневого цвета. Кобальт дает зеленовато-синюю окраску, которую невозможно замаскировать.

4. **Ферроцианид калия.** 1%-ный водный раствор реагента дает с ионами окисного железа в кислой среде хорошо известную окраску берлинской лазури. Медь создает помехи, образуя коричневый осадок, и в присутствии этого элемента желательно бумагу обработать газообразным аммиаком или, еще лучше, применить другой реагент, предпочтительно хромотроповую кислоту.

5. **7-иодо-8-оксихинолин-5-сульфоновая кислота.** В слабокислом растворе ионы окисного железа дают зеленую окраску или осадок с 0,5%-ным водным раствором реагента. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации ионов окисного железа. Реакция чувствительна и высокоизбирательна [19].

Для обнаружения железа часто применяют ферроцианид калия или сульфосалициловую кислоту. Оба реагента недефицитны, не разлагаются, и их растворы могут храниться длительное время.

Кроме того, результаты, получаемые с их помощью, очень характерны и представительны, чувствительность вполне достаточна для обнаружения железа в большинстве рудных минералов, даже если оно присутствует лишь как второстепенный компонент.

СВИНЕЦ

1. **Хлорид олова (II) и иодид калия.** В присутствии ионов свинца образуется комплексная соль состава $2\text{PbI}_2 \cdot \text{SnI}_2$ от желтого до оранжевого цвета. Так как в реакцию может вступать также сульфат свинца, эта реакция выполнима и в присутствии таких мешающих элементов, как медь, железо и висмут. Разложение проб выполняют смесью уксусной и азотной кислот, но в случае использования электрографического метода пользуются одной уксусной кислотой. Избыток кислоты должен быть нейтрализован газообразным аммиаком. После разложения реактивную бумагу погружают в разбавленную серную кислоту, затем тщательно промывают в воде, нейтрализуют и развивают окраску в специфическом реагенте. Реагент должен быть свежеприготовленным.

2. **Галлоцианин.** Соли свинца в нейтральных растворах или гидроксид свинца в присутствии аммиака дают с галлоцианином синий осадок. Реакция чувствительна, но не специфична, так как она подвержена влиянию многих элементов (хотя их можно удалить в виде растворимых сульфатов). Если присутствуют мешающие элементы, реакцию можно проводить двумя путями: а) после разложения желатиновую бумагу обрабатывают разбавленной серной кислотой, промывают в спирте и пиридине и подвергают воздействию специфического реагента; б) после разложения реактивную бумагу обрабатывают в галлоцианине, экспонируют в газообразном аммиаке и затем тщательно промывают. Присутствие свинца определяют по остающейся на бумаге полосе фиолетово-синего цвета. Раствор галлоцианина должен быть свежеприготовленным.

3. **Дитизон.** Аммиачный раствор дитизона в присутствии цианида калия дает со следовыми количествами ионов свинца красный осадок. При этом условии реакция специфична, так как большинство мешающих тяжелых металлов маскируется. Реагент должен быть свежеприготовленным [5].

4. **Родизонат натрия.** В нейтральной или слабокислой среде водный раствор реагента в присутствии ионов свинца образует окраску от фиолетовой до розово-красной. Стронций и барий реагируют аналогично [16].

5. **Диоксидихинон или тетраоксихинон.** Оба реагента с ионами свинца дают красный осадок. Барий и стронций ведут себя аналогично.

МАРГАНЕЦ

Для селективного разложения высших окислов марганца, таких как пиролюзит, наиболее подходящим реагентом является сернистая кислота.

1. **Бензидин.** Ионы марганца (II) в присутствии щелочи окисляют бензидин до синего промежуточного продукта. Согласно Г. Гутцейту, для получения четкого отпечатка лучше всего обработать бумагу газообразным аммиаком и оставить на воздухе для окисления на 5 мин, затем обработать уксуснокислым раствором бензидина, от которого образуется темно-синий отпечаток. Если пользуются электрографическим методом, то бумагу смачивают уксуснокислым раствором бензидина, к которому добавляют соляную кислоту. После разложения отпечаток имеет зеленовато-желтую окраску, превращающуюся в синюю при обработке бумаги 1%-ным раствором едкого натра. Реакция чувствительна, но не избирательна, так как ее образуют элементы, дающие самоокисляющиеся продукты, а также окислители.

2. **Тетраметил-пара-диаминодифенилметан.** В присутствии двуокиси марганца раствор реагента окисляется до соединения, окрашенного в интенсивный синий цвет. Реакция более чувствительна, чем предыдущая, но не избирательна. Реагент должен быть свежеприготовленным.

3. **Аммиачный раствор нитрата серебра.** Ионы марганца в присутствии разбавленных растворов аммиачного нитрата серебра дают осадок двуокиси марганца от коричневого до черного цвета и черное металлическое серебро. Реакция очень чувствительна и применяется для определения марганца в большинстве его высших окислов. Чувствительность снижается в присутствии окрашенных гидроксидов металлов, особенно железа, которое дает коричневый отпечаток.

РТУТЬ

1. ***n*-Диметиламинобензилиденроданин.** В нейтральных или слабокислых растворах с насыщенным спиртовым раствором реагента ртуть дает красно-фиолетовый осадок. Мешают большие количества хлоридов, так как они снижают ионизацию и так слабо ионизированного хлорида ртути (II). Натрий-ацетатные буферные растворы подавляют влияние хлоридов. Минерал предпочтительнее разлагать азотной или серной кислотами. Так как ионы серебра реагируют аналогично, они должны быть удалены осаждением соляной кислотой, а реакция выполняться в ацетатном буферном растворе. На эту реакцию оказывает влияние также медь, но ее можно замаскировать фосфатом натрия или фосфорной кислотой. Реакция ртути, протекающая с образованием фиолетовой окраски, заметна даже в присутствии светло-зеленого фосфата меди.

2. **Хлорид олова (II) и анилин.** Свежеприготовленный раствор хлорида олова (II) в присутствии анилина восстанавливает ионы до металлической ртути. Большие количества серебра дают аналогичную реакцию.

МОЛИБДЕН

1. **Фенилгидразин.** Молибдаты реагируют с уксуснокислым раствором реагента с образованием красновато-коричневого осадка. Помехами являются золото, серебро и палладий, которые, однако, редко ассоциируют с минералами молибдена.

2. **Этилксантогенат калия.** В кислом растворе молибдаты реагируют с реагентом, образуя красную окраску. Реакция чувствительна и избирательна для молибдатов, но недостатком ее является быстрая диффузия на участке после проявления отпечатка. Тем не менее реакция позволяет легко отличить молибденит от графита.

НИКЕЛЬ

1. **Диметилглиоксим** 1%-ный спиртовой раствор диметилглиоксима с ионами никеля дает красный осадок. Реакция протекает в нейтральных, уксуснокислых или аммиачных растворах. При электролитическом разложении прямой отпечаток получается при помощи смеси аммиака со специфическим реагентом. Для минералов, содержащих много железа, таких как пентландит, бравоит или никельсодержащий пирротин, для подавления влияния ионов железа добавляют 10%-ный раствор тартрата натрия — калия. В случае минералов кобальта, содержащих подчиненные количества никеля, разложение проводят смесью цианида калия и перекиси водорода, в результате чего образуются соответствующие комплексы цианидов никеля и кобальта. Реактивную бумагу затем обрабатывают в смеси 40%-ного раствора формальдегида и 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима. Ввиду того что цианидный комплекс никеля разлагается, освободившиеся ионы никеля реагируют со специфическим реагентом, в то время как кобальтцианидный комплекс остается неразложившимся и на реакцию не влияет. Железо маскируют в виде феррицианида такой же обработкой, и поэтому реакция на никель может выполняться в присутствии кобальта или кобальта и железа.

2. **α -Фурилдиоксим.** Насыщенный спиртовой раствор реагента дает с ионами никеля в аммиачной среде красновато-коричневый осадок. Реакция более чувствительна, чем предыдущая, и избирательна в аммиачном тартратном растворе [1].

3. **Рубановая кислота.** Свежеприготовленный 0,5%-ный спиртовой раствор реагента дает с солями никеля нерастворимый осадок сине-фиолетового цвета. Реакция очень чувствительна, но менее специфична, чем реакция с диметилглиоксимом из-за влияния меди и кобальта.

Из упомянутых реагентов рекомендуется диметилглиоксим, так как его спиртовые растворы могут храниться неопределенное время без разложения, а чувствительность достаточна для обнаружения никеля даже в тех случаях, когда он встречается в подчиненных количествах в пирротине.

1. *n*-Диметиламинобензилиденроданин. В кислой среде (разбавленная азотная кислота), спиртовом или ацетоновом растворах реагент дает с ионами серебра красно-фиолетовую окраску. Реакция не специфична из-за влияния ионов меди (I), ртути, золота, палладия и платины.

2. Ортотолидин. При $pH=4$ спиртовой раствор реагента дает с ионами серебра интенсивную синюю окраску. При разложении проб необходимо применять азотную кислоту, а реактивную бумагу перед обработкой отпечатка просушивать. Реакция очень чувствительна, но не специфична из-за влияния многих других металлов и окислителей.

3. Метол. Готовят два отдельных раствора: а) 10 г *n*-метиламинофенола (метола) и 50 г лимонной кислоты в 500 мл дистиллированной воды; к 50 мл этого раствора добавляют 2 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра непосредственно перед использованием; б) 0,02 н. раствор бромида калия.

При работе электрографическим методом минерал разлагают азотной кислотой (1 : 10). Затем бумагу погружают в чашку, содержащую раствор бромида калия приблизительно на 30 сек, чтобы зафиксировать серебро в виде бромида в желатиновом слое. Бумагу тщательно промывают сначала азотной кислотой, а затем несколько раз дистиллированной водой до удаления всех следов бромида калия. Затем обрабатывают бумагу в специфическом реагенте (свежеприготовленная смесь метола, лимонной кислоты и нитрата серебра). Через короткое время появляется отпечаток от серого до черного цвета, интенсивность окраски которого зависит от концентрации ионов серебра. Сначала проявитель благодаря выделению коллоидального серебра становится фиолетовым, а затем переходит в черный. В этой реакции все реагенты и оборудование должны быть исключительно чистыми и очень важно, чтобы весь бромид калия был вымыт из желатинового слоя перед обработкой в специфическом реагенте.

4. Формальдегид. Серебро может быть обнаружено восстановлением щелочного раствора его солей свежеприготовленной смесью 20%-ного раствора формальдегида и 10%-ного едкого кали в соотношении 2 : 5 [16].

Реакция с *n*-диметиламинобензилиденроданином очень эффективна для обнаружения серебра в сульфидах, сульфарсенидах и сульфантимонидах. Для разложения проб в этих случаях селективным реагентом являются 2—5%-ные растворы цианида калия. При работе электрографическим методом самородное серебро с одним аммиаком дает прямой отпечаток серого цвета. Реакция осаждения серебра на поверхность бромида серебра в присутствии восстановителя очень чувствительна и специфична, но довольно сложна. Ее предпочтительнее применять для обнаружения подчиненных количеств серебра в таких сульфидах, как галенит, пирит и халькопирит.

1. **Трихлорид сурьмы.** Слабокислый раствор реагента с ионами S^{2-} дает оранжевый отпечаток сульфида сурьмы.

2. **Ацетат свинца.** В уксуснокислой среде разбавленный раствор ацетата свинца с ионами серы дает отпечаток от коричневого до черного.

3. **Нитропруссид натрия.** В аммиачной среде реагент с ионами серы образует интенсивную фиолетовую окраску. Следует избегать избытка щелочи, который задерживает реакцию из-за образования красновато-желтого соединения. Основной недостаток этой реакции заключается в том, что соединение, окрашенное в фиолетовый цвет, неустойчиво и поэтому не образует четкого отпечатка.

4. **Иод-азидный раствор.** Реагент готовят следующим образом: в 100 мл 0,1 н. раствора иода (12,69 г иода и 22 г иодида калия в 1 л воды) растворяют 1,3 г азида натрия. Этот реагент очень стабилен, но из-за каталитического действия ионов серы он немедленно разлагается на ионы натрия и свободный азот. Выделяющиеся пузырьки азота хорошо видны, а спустя несколько минут образуются более крупные пузырьки, которые остаются на желатиновом слое бумаги.

При работе электрографическим методом контактного отпечатка довольно эффективными являются реакции с трихлоридом сурьмы и ацетатом свинца. В этом случае минерал необходимо разлагать разбавленным щелочным раствором (1—5%-ный едкий натр) и реактивную бумагу соединять с анодом. Реакция с азид-иодом натрия очень чувствительна и специфична, но не дает устойчивого отпечатка.

ОЛОВО

1. **Какотелин.** Насыщенный водный раствор реагента в присутствии избытка соляной кислоты образует с ионами олова (II) красно-фиолетовую окраску. Ионы сурьмянистой кислоты и восстановители, такие как соли закисного железа или сульфиты, дают при этих же условиях аналогичные реакции.

2. **Антрапурпурин.** Спиртовой раствор реагента с ионами олова (IV) дает оранжево-желтую окраску. Железо, хром, молибдаты и титан оказывают постороннее влияние [17].

3. **Антрахинон-1-азо-диметиланилин.** Ионы олова (IV) в присутствии спиртового раствора реагента и соляной кислоты образуют синевато-фиолетовый осадок. Реакция чувствительна, но не специфична, так как железо, кадмий, цинк, свинец, золото и молибден создают помехи [17].

4. **2-бензилпиридин.** Реагент готовят, растворяя 0,2—0,5 мл 2-бензилпиридина в 100 мл 96%-ного этилового спирта в круглодонной колбе, затем добавляют 100 мл воды. Смесь встряхивают в течение 2 мин и затем, чтобы получить желаемый фотопроduct,

экспонируют по меньшей мере в течение часа в ультрафиолетовых лучах (300—350 нм). В присутствии хлорида олова (II) бумага, пропитанная реагентом, меняет окраску с зеленой на красную. Реакция очень специфична, так как единственное постороннее влияние^{*} оказывает двуокись серы.

ТИТАН

1. **Хромотроповая кислота.** 5%-ный водный раствор натриевой соли хромотроповой кислоты в присутствии соляной или серной кислоты образует с солями титана красновато-коричневый осадок. Влияние оказывают железо (III) и соли уранила, но его можно устранить восстановлением хлоридом олова (II). Кроме того, железо при помощи фосфорной кислоты можно замаскировать в виде фосфатов.

2. **Перекись водорода.** При работе электрографическим методом контактного отпечатка получается прямой отпечаток желтого цвета. В качестве реагента для разложения и специфического реагента применяют смесь, состоящую из серной и фосфорной кислот и перекиси водорода.

3. **3-(ортоарсенофенилазо)-4,5-диокси-2,7-нафталиндисульфоновая кислота.** Ионы титана (IV) в кислой среде дают с реагентом фиолетовую окраску. Эта реакция специфична, однако мешающими элементами в кислой среде являются торий, цирконий, ниобий, тантал и уран [17].

ВОЛЬФРАМ

Родамин Б. В солянокислых растворах вольфраматы дают с разбавленным раствором родамина Б продукт реакции с окраской от красной до фиолетовой. На реакцию оказывает влияние сурьма, ртуть, золото и титан (в избыточном количестве), но в вольфрамовых рудах они встречаются редко*.

ВАНАДИЙ

1. **5,7-дибром-8-оксихинолин.** В растворе, содержащем 20% азотной кислоты и спиртовой раствор реагента, ионы ванадия образуют коричневый осадок. Ионы железа (III) дают зеленую окраску, но могут быть замаскированы в виде фосфатов. Молибден и титан также создают помехи из-за желтой окраски.

2. **Танин.** Метаванадаты дают с танином черный осадок. Реакция возможна лишь при строгом соблюдении требуемых условий.

* Авторам, видимо, неизвестен ферберито (Fe WO_4)-антимонито-киноварный тип месторождений, в США называемый Боулдер, а в СССР — верхнерачинским. — *Прим. ред.*

Прямой отпечаток можно получить при использовании смеси, состоящей из 10%-ного водного раствора таннина и соляной кислоты (1 : 5), и экспонировании реактивной бумаги в аммиаке после окончания реакции. Железо создает помехи, давая аналогичную реакцию, но может быть замаскировано фосфорной кислотой [16].

3. **Дифениламин.** Свежеприготовленный 1%-ный уксуснокислый раствор реагента в присутствии соляной кислоты (1 : 5) с некоторыми минералами ванадия дает прямой отпечаток зеленого цвета. Реакция не специфична, так как марганец, цинк и окислители создают помехи, но тем не менее в некоторых случаях ее применяют [16].

ЦИНК

1. **Роданид кобальта-ртути.** Очень разбавленные растворы солей кобальта реагируют с роданидом калия-ртути $\text{Hg}(\text{CNS})_4\text{K}_2$, образуя комплексное соединение синего цвета. Реакция протекает очень медленно, но в присутствии малого количества цинка сразу дает синий осадок из-за его каталитического действия. Железо дает красную окраску, которую можно замаскировать, промыв во фториде аммония, а медь дает зеленый осадок.

2. **Дитизон.** В щелочной среде дитизон реагирует с ионами цинка, образуя розово-красную окраску. На эту реакцию оказывают влияние медь, кобальт и ртуть, которое можно устранить добавлением к раствору тартрата и цианида калия.

3. **Хлорид акридина.** Спиртовой раствор хлорида акридина в присутствии роданида калия образует с ионами цинка комплекс желто-зеленого цвета. Железо дает красную окраску, а кобальт — зеленую [16].

4. ***n*-Диметиламиностирил- β -нафтотиазол метиодид.** В нейтральном или слабокислом растворе спиртовой раствор реагента дает с ионами цинка в присутствии роданида калия окраску от розовой до фиолетовой. Реакция чувствительна, но не избирательна, так как при этих же условиях серебро, медь, ртуть и железо оказывают постороннее влияние [16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Byron A. S. — J. Am. Chem. Soc., 1925, № 47, p. 981.
2. Dickson J. A. D. — Nature, 1966, № 205, p. 587.
3. Dwyer F. P. — Australian Chem. Inst., Proc., 1938, № 5, p. 37.
4. Evans W. D. — Trans. Inst. Mining Met., Sect. B, 1966, № 75, p. 165.
5. Feigl F. Spot tests. Elsevier, Amsterdam, 1946. 600 p.
6. Fritz H. — Z. Anal. Chem., 1929, № 78, p. 418.
7. Glazunov A. — Chim. Ind. (Paris), Spec. No, 1929, p. 425.
8. Glazunov A. — Österr. Chemiker Ztg., 1938. № 217, S. 41.
9. Gutzeit G. — Am. Inst. Mining Engrs., Tech. Publ., 1942, № 1457, p. 87.

10. Gutzeit G., Gysin M., Galopin R. — Compt. Rend. Soc. Phys. Hist. Nat. Geneve, 1933, № 50, p. 192.
11. Jones M. P., Fleming M. G. Identification of mineral grains. Elsevier, Amsterdam, 1965. 102 p.
12. Kodama K. Methods of quantitative inorganic analysis. Wiley, N. Y., 1963. 507 p.
13. Lingane J. J. Electroanalytical chemistry. Interscience, N. Y., 1958. 350 p.
14. Short M. N. — U. S. Geol. Surv. Bull., 1940, № 914, p. 305.
15. Weinig A. J., Schoder W. F. Technical methods of ore analysis, Wiley, N. Y., 1947. 205 p.
16. Welcher F. J. — J. Am. Chem. Soc., 1947, № 69, p. 682.
17. Welcher F. J. Organic analytical reagents. Van Nostrand, N. Y., 1948, v. 3, 152 p.; v. 4, 161 p.
18. Williams D., Nakhlá F. M. — Trans. Inst. Mining. Met., 1950, № 60, p. 284.
19. Yoe A., Robert T. H. — J. Am. Chem. Soc., 1937, № 59, p. 872.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость в большом количестве химических анализов горных пород и минералов привела к значительным успехам классических методов, предложенных В. Ф. Гиллебрандом [6], а затем Х. С. Вашингтоном [18]. А. Кралгейм [8], Ф. Хегеманн и Х. Цоллер [5] разработали быстрые спектрохимические методы для определения в силикатных породах основных элементов. Л. Шапиро и В. В. Браннок [14, 15] внедрили широко принятую сейчас схему анализа силикатных пород. Дж. П. Райли [10, 11] несколько модифицировал эту схему, что привело к повышению точности и скорости получения аналитических результатов. Поэтому теперь есть возможность при решении геохимических проблем объединить эти несколько вариантов аналитических методов.

При всех вариантах химического анализа большое значение имеет приготовление представительной пробы. В отличие от смесей химикатов геологический материал чрезвычайно труден для опробования: никогда нет полной уверенности в представительности полученных образцов. Если образец взят из природного обнажения, а не из глубокой горной выработки, буровой скважины или шахты, необходимо помнить, что он не будет полностью свободен от влияния процессов выветривания. Поэтому не нужно жалеть усилий для извлечения образца породы из внутренних частей обнажения. При отборе проб нужно учитывать возможность атмосферного окисления, которое не всегда заметно на глаз. Кроме того, образцы никогда не должны отбираться случайным методом. Обнажения пород слишком часто рассеяны и глубоко эродированы, поэтому отбору коллекции и регистрации проб для анализа должно уделяться исключительное внимание.

Хотя строгих правил отбора образцов для геохимического анализа нет, можно высказать некоторые соображения общего характера. Для больших интрузий изверженных пород разумно рассматривать вероятность быстрого изменения их состава как исключительное явление, так что небольшое количество образцов окажется достаточно представительным. С другой стороны, на границах таких интрузий состав пород обычно изменялся быстро, поэтому для отражения геохимических изменений потребуется отбор значительного количества образцов. Дайки и пластовые интрузии основных пород

обычно остаются довольно однообразными по составу, но более кислые интрузии характеризуются такими минеральными сочетаниями, которые требуют специальной обработки коллекции образцов. Вулканические породы низкой вязкости, такие как базальты, а в меньшей степени и андезиты, могут опробоваться с широкими интервалами. Наоборот, вязкие лавы, такие как риолиты, дациты и трахиты, характеризуются быстрыми изменениями состава, что осложняет установление их происхождения и поствулканической истории.

При отборе образцов осадочных пород возникает ряд проблем. Переход от неуплотненного состояния осадочного образования до полностью затвердевшего часто не отмечен хорошо выраженными границами. Следовательно, требуется большое количество образцов для характеристики геохимических процессов, происходивших при образовании отдельных отложений. В то же время при многих исследованиях осадочных образований для иллюстрации протекавших в прошлом процессов достаточно частичных анализов. Метаморфические породы особенно трудны для пробоотбора, и опыт показывает, что геохимические анализы в основном помогают объяснять физико-химические процессы, выявляемые при петрографическом изучении. Значительные трудности представляет и пробоотбор магматических пород, который обычно состоит из сбора близко расположенных образцов и должен охватить качественный переход одного типа пород в другой.

Для геологов, собирающих образцы для геохимических исследований, огромное значение имеют результаты процессов выветривания. Такие околоповерхностные изменения включают в себя не только процессы окисления. Вторичная минерализация продуктов выветривания часто ведет к образованию новых типов пород, отличающихся от первоначальных отложений. На этом этапе процесса, который можно назвать метасоматическим изменением пород, лежащих вблизи поверхности, происходят явления, относящиеся к геохимии почв и в конечном счете почв.

Наконец, необходимо помнить, что для успешного анализа большое значение имеет величина образца. Довольно часто коллекции берутся из удаленных мест, что дает слишком мало материала для выполнения полной программы анализа. В табл. 6 приведены экспериментально установленные минимальные размеры образцов, которые должны отбираться для анализа. Необходимо каждую пробу снабдить этикеткой и тщательно упаковать. Низкая стоимость полиэтиленовых мешков и исключительная прочность делают их идеальными для сбора образцов горных пород, особенно в сложных климатических условиях. Такие мешки могут быть серийно пронумерованы перед выездом в поле, что позволит более точно описать местоположение и геологическое значение каждого образца в полевой книжке. Все эти моменты могут показаться с первого взгляда тривиальными и очевидными, но экспериментатор должен согласиться, что любое предложение, направленное на совершенствование отбора

и размещения образцов и полевых данных, необходимо приветствовать. Очень часто нет возможности повторить отбор проб из некоторых районов, и использование современных методов при изучении таких коллекций оказывается невозможным.

ТАБЛИЦА 6

Минимальные размеры проб для анализа

Величина зерен, мм	Текстура	Минимальная масса, г
30	Конгломератная или пегматитная	5000
10—30	Крупнозернистая или фенокристаллическая	2000
1—10	Среднезернистая	1000
0—1	Тонкозернистая	1500

Перед подготовкой пробы для химического анализа должно быть сделано полное описание ее цвета, текстуры и всех других макроскопических характеристик. В некоторых случаях целесообразно иметь фотографический снимок образца. За исключением очень мягких пород, таких как глины, сланцы, шламы и мягкие песчаники, поверхности всех образцов нужно промыть проточной водой и сполоснуть дистиллированной. Затем образец сушат в атмосфере или в токе сжатого воздуха.

Начальная стадия подготовки пробы для химического анализа состоит в измельчении образца на куски размером приблизительно 1—2 см при помощи стального молотка или стандартной дробилки для пород. Каждую фракцию затем сортируют по кучкам. Некоторые из этих кусочков могут быть также отобраны как порода, если на предварительной стадии проба не подвергалась микроскопическому исследованию. Во многих лабораториях несколько таких кусочков сохраняют в склянках для будущих справок. Тонкую фракцию на этой стадии измельчения отбрасывают, так как она почти всегда загрязнена металлом от молотка или от щек дробилки. Начиная с этой стадии дальнейшая подготовка пробы проводится с большей тщательностью. При растирании получающийся порошок может загрязниться, а некоторые из компонентов, особенно минералы, содержащие закисное железо, — окислиться. Эти помехи давно известны, их почти невозможно устранить, но особым вниманием к деталям их обычно снижают до приемлемого уровня.

Сначала получают сравнительно грубый порошок, измельчая куски породы на плите из карбида вольфрама пестиком из того же сплава. Полученный таким путем порошок пропускают через сито 12 меш и засыпают в автоматический пробоотборник, получая образцы весом около 40—50 г. Потом образец измельчают агатовым пестиком в агатовой же ступке и просеивают через шелковое сито 100 меш в полиэтиленовый поддон. Постадийное измельчение поз-

воляет избежать излишнего окисления минералов закисного железа, которые могут присутствовать. Практически целесообразно измельчать грубый порошок не более 3 мин и затем просеивать в совершенно чистую стеклянную банку. Перед анализом порошок сушат при 100° С минимум 2 ч.

ПОДГОТОВКА РАСТВОРОВ

Теперь стало обычным готовить растворы проб для силикатного анализа двумя разными способами. Получаемые растворы обычно обозначают как «раствор А» и «раствор Б». Первый готовят растворением плава, образованного сплавлением пробы с флюсом, и используют главным образом для определения кремнезема и окиси алюминия. Раствор Б получают разложением пробы фтористоводородной и хлорной кислотами и применяют главным образом для определения металлов в виде окислов. Некоторые окисленные минералы, такие как корунд, рутил и шпинель, а также силикаты, подобные ставролиту и турмалину, трудно разложить этими методами. Поэтому их необходимо механически выделить из раствора Б и отдельно разложить сплавлением с пиросульфатом калия. Некоторые трудно-вскрываемые силикаты требуют применения фтористоводородной и хлорной кислот под давлением в бомбе из тефлона (политетрафторэтилена).

Раствор А обычно приготавливают следующим образом.

1. Берут точную навеску (0,05 или 0,1 г) тонкоизмельченной пробы в серебряный или никелевый тигель, снабженный крышкой.

2. Добавляют 1,5 г гидроокиси натрия, хранящейся в тщательно закрытой полиэтиленовой банке (приблизительно 17 таблеток).

3. Закрывают тигель крышкой и помещают в муфель при 800—850° С. При этой температуре полное сплавление навески 0,05 г происходит приблизительно за 5 мин. Точное время, необходимое для полного сплавления, будет определяться эффективностью муфеля, но обычно оно составляет не более 10 мин даже при работе с навеской пробы 0,1 г.

4. Вынимают тигель из муфеля и оставляют на специальной подставке для охлаждения. Иногда при этом распределяют щелочной плав по стенкам тигля. Такой прием помогает полному переведению плава в раствор.

5. Закрытый тигель с содержимым нагревают на водяной бане после добавления к твердому плаву 20 мл дистиллированной воды, что ускоряет растворение затвердевшего плава.

6. В мерной колбе емкостью 1 л готовят раствор 20 мл 2,5 н. серной кислоты в 200 мл дистиллированной воды. Часто вместо серной кислоты применяют 20 мл соляной кислоты (1 : 1), так как это снижает количество кислотных радикалов в конечных растворах и облегчает работу с раствором А при определении окиси алюминия.

7. Особое внимание уделяют переведению всех следов плава в раствор. Поэтому тигель и крышку тщательно промывают над

полиэтиленовой воронкой, установленной на колбе. Очищают воронку и тигель при помощи палочки с резиновым наконечником.

8. Промывные воды и раствор щелочного плава доводят до метки 1 л, подавая дистиллированную воду через полиэтиленовую воронку, что обеспечивает удаление с нее следов пробы. Перед этим, если раствор имеет розовый оттенок, в колбу добавляют маленький кристаллик сульфата закисного железа.* Эта окраска обычно обусловлена присутствием больших количеств марганца. Сульфат закисного железа восстанавливает перманганаты до двухвалентного марганца, бесцветный раствор которого более подходит для колориметрических определений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

Наиболее распространенный метод определения общего кремнезема в растворе А основан на способности кремнезема образовывать с молибдатом аммония окрашенный в желтый цвет комплекс, который может быть восстановлен до синего при помощи метол-сульфитного реагента. Измерение степени пропускания света такими растворами обеспечивает непосредственную оценку содержания кремнезема. Растворы с известным содержанием комплексов кремнезема используют для построения калибровочного графика при соответствующей длине волны, пользуясь фотометром. Большинство лабораторий располагает недорогими точными спектрофотометрами, которые обеспечивают удобный интервал длин волн пропускания света. Некоторые приборы калибруют для работы при 650 нм [15], в то время как другие используются при 390 нм. Выбрав длину волны, что часто зависит от типа спектрофотометра, аналитик подготавливает стандартные растворы кремнезема, чтобы провести калибровку количественных значений светопропускания при выбранной длине волны.

Поскольку в конечном счете точность определения кремнезема будет зависеть от надежности фотометрических отсчетов, получаемых с помощью стандартных растворов кремнезема, необходимо обращать особое внимание на их подготовку и условия хранения. Так как эти растворы будут находиться в постоянном пользовании, желательно хранить их не в прозрачных стеклянных бутылках, а в тщательно очищенных непрозрачных сосудах из полиэтилена, закрывающихся пробками.

Для приготовления стандартных растворов кремнезема необходимо применять совершенно чистые кристаллические соединения, такие как кристаллы кварца. Удобными источниками достаточно чистого кремнезема являются и промышленно изготавливаемые прозрачные стержни плавленого кварца. Идеальный эталон кремнезема можно получить из маленьких прозрачных кристаллов кварца, измельчив их до порошкообразного состояния в абсолютно чистой

* Чтобы не вводить в исследуемый раствор железо, перманганат следует восстанавливать в кислом растворе добавлением нескольких капель этилового спирта. — *Прим. ред.*

ступке и пропустив через стальное сито 12 меш. Частицы, прошедшие через это сито, достаточно малы, чтобы полностью сплавиться с гидроокисью натрия. Затем этот порошок кипятят с концентрированной соляной кислотой для удаления железа, отфильтровывают и промывают горячей дистиллированной водой до полного удаления соляной кислоты. Влажный порошок переносят в чистый кварцевый тигель и прокавливают при температуре красного каления.

На данной стадии необходимо установить степень чистоты порошка кремнезема. Для этого небольшое количество порошка (около 0,5 г) взвешивают в платиновом тигле, куда добавлено 15 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты и 0,25 мл концентрированной серной кислоты, полностью выпаривают, нагревая до температуры 900° С, охлаждают и снова взвешивают в тигле. Несколько раз выпаривают те же количества фтористоводородной и серной кислот в платиновом тигле для определения количества примесей в этих реагентах. Масса остатка, полученного при выпаривании образца кремнезема, не должна превышать 0,25 мг после вычитания массы остатка, полученного при выпаривании реагентов. Ниже этого предела чистота порошка может быть признана пригодной для приготовления стандартных растворов различных концентраций кремнезема. Стандартный раствор готовят таким же путем, как и раствор А: сплавляют 0,1 г чистого кремнезема и 1,5 г гидроокиси натрия и доводят конечный раствор до объема 1 л. Можно считать, что раствор содержит 0,1 мг кремнезема на миллилитр. Необходимо приготовить несколько таких стандартных концентраций, чтобы построить калибровочный график для фотометрического определения кремнезема.

Так как кремнезем является преобладающим компонентом огромного количества горных пород и минералов, он должен определяться с большей точностью, чем это необходимо для компонентов, присутствующих в более низких концентрациях. Следовательно, необходимо обратить особое внимание на тщательность всех массовых, объемных и фотометрических измерений и на чистоту стеклянной и полимерной посуды, особенно при приготовлении следующих реагентов, используемых для определения общего кремнезема в растворе А.

Молибдат аммония. 2 г реагента растворяют в 75 мл дистиллированной воды, к которой добавляют 6 мл концентрированной соляной кислоты. Затем объем раствора доводят до 250 мл. Хранят его в закрытой бутылки из полимерного материала или пирекса. В последнем случае окраска раствора может перейти в голубую, что указывает на разложение и непригодность реагента. Рекомендуется регулярно готовить свежий раствор молибдата.

Метол-сульфит. 5 г метола (сульфата параметиламинофенола) смешивают с 230 мл дистиллированной воды, в которой предварительно растворяют 3 г безводного сульфита натрия. Затем этот раствор разбавляют до 250 мл и фильтруют через бумажный фильтр (ватман № 1) в сосуд из полимерного материала или в склянку из коричневого стекла.

Восстановитель. 85 мл метол-сульфитного реагента добавляют к 50 мл 10%-ной щавелевой кислоты. Раствор помещают на ледяную баню и добавляют 100 мл 25%-ной серной кислоты. Когда раствор достаточно охладится, доводят его объем до 250 мл дистиллированной водой. Этот восстановитель готовят часто, так как при хранении он быстро теряет восстановительную способность. Л. Шапиро и В. В. Браннок [15] предложили свой способ приготовления восстановителя: 0,7 г сульфита натрия растворяют в 10 мл воды, добавляют 0,15 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфоокислоты, перемешивают до растворения, добавляют раствор 9 г сульфита натрия в 90 мл воды и опять тщательно перемешивают. Хранят восстановитель в сосуде из полимерного материала.

При наличии указанных реагентов содержание кремнезема в стандартных растворах и растворах А анализируемых проб определяется следующим образом.

1. Пипеткой переносят в мерные колбы емкостью 100 мл растворы, содержащие строго известные количества кремнезема. Количества выбирают в зависимости от чувствительности применяемого спектрофотометра. Некоторые исследователи [11] используют 2 мл раствора, в то время как другие берут для молибдатной реакции 10 мл. На 2 мл раствора добавляют приблизительно 10—15 мл дистиллированной воды и 10 мл раствора молибдата, перемешивая при этом содержимое колб вращательными движениями. Реагент тщательно перемешивают с раствором, содержащим кремний, и оставляют минимум на 15 мин для полного образования молибдатного комплекса.

2. По прошествии 15 мин добавляют пипеткой 15 мл восстановителя, помешивая содержимое, разбавляют до 100 мл дистиллированной водой и снова тщательно перемешивают. Теперь раствор готов для измерения оптической плотности на спектрофотометре.

Чтобы установить на спектрофотометре нулевое значение для избранной длины волны, готовят холостой раствор тем же способом, как и алиquotные части стандартных и анализируемых растворов. В кювете длиной 1 см стандартный раствор 0,2 мг кремнезема, измеренный при длине волны 812 нм, дает оптическую плотность около 0,745 после вычитания оптической плотности холостого раствора, которая будет иметь значение около 0,004. Если известно, что анализируемая проба содержит менее 40% кремнезема, необходимо увеличить объем раствора А, а следовательно, увеличить и объем холостой пробы до такого же объема. Необходимо учитывать, что технические ошибки почти неизбежны, поэтому всегда целесообразно выполнять четырехкратные спектрофотометрические измерения холостых и анализируемых растворов. Кроме того, каждый из этих оптических замеров должен быть определен, по крайней мере, три раза. Затем эти значения усредняют и рассчитывают процент содержания кремнезема по следующей формуле:

$$C_{\text{SiO}_2} = \frac{D_{\text{ан}} - D_{\text{хол}}}{(D_{\text{ст}} - D_{\text{ст. хол}}) V_{\text{пр}} H_{\text{пр}}},$$

где $D_{\text{ан}}$ — оптическая плотность анализируемого раствора; $D_{\text{хол}}$ — оптическая плотность холостого раствора; $D_{\text{ст}}$ — оптическая плотность стандартного раствора кремнезема; $D_{\text{ст. хол}}$ — оптическая плотность стандартного холостого раствора; $V_{\text{пр}}$ — объем анализируемой пробы; $H_{\text{пр}}$ — навеска пробы.

Л. Шапиро и В. В. Браннок [16] переводят отсчеты пропускания в значения оптической плотности и предлагают таблицу значений, из которой они легко могут быть получены. Они рассчитывают все значения оптической плотности на навеску, соответствующую 50 мг, по следующей формуле:

$$D \cdot \frac{50}{\text{Навеска пробы}} = D \text{ на } 50 \text{ мг пробы.}$$

Затем рассчитывают коэффициент для каждой пары сравниваемых стандартов из соотношения

$$F = \frac{C_{\text{Si}} \text{ сравниваемого стандарта}}{D \text{ на } 50 \text{ мг сравниваемого стандарта}}.$$

Усредненный коэффициент используется для расчета содержания кремнезема в анализируемом образце

$$C_{\text{SiO}_2} = F_{\text{усредн}} D_{\text{ан}} \text{ на } 50 \text{ мг.}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРА А

Для определения общего содержания окиси алюминия могут быть использованы те же стандартные растворы щелочных плавов и раствора А. Как и в случае кремнезема, определение выполняется с использованием спектрофотометра и окрашенных комплексов, образуемых алюминием. Л. Шапиро и В. В. Браннок [16] рекомендовали пользоваться кальцием и ализариновым красным С, как описано у К. А. Паркера и А. П. Годдарда [9], ввиду того, что их метод дает много большую абсорбцию для данного количества алюминия, чем при использовании просто ализаринового красного С. Для работы этим методом необходимы следующие реагенты.

Хлорид гидроксилamina. 10%-ный раствор (в дистиллированной воде) обычно готовят в количестве 500 мл.

Раствор хлорида кальция. 7 г карбоната кальция помещают в стакан емкостью 250 мл, содержащий около 50 мл дистиллированной воды. К этому раствору добавляют по каплям разбавленную соляную кислоту при постоянном помешивании суспензии карбоната кальция. Затем раствор кипятят несколько минут, оставляют до охлаждения и разбавляют приблизительно до 500 мл.

Раствор феррицианида калия. 1%-ный раствор готовят непосредственно перед употреблением.

Буферный раствор. 70 г ацетата натрия и 30 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют до 500 мл дистиллированной водой.

Раствор ализаринового красного С. 1%-ный раствор готовят в количестве 500 мл.

Пользуясь этими реагентами, приступают к определению окиси алюминия.

1. В колбы емкостью 100 мл, вымытые кислотой, вносят аликвотные части (по 15 мл) раствора и каждого стандартного раствора. Добавляют в каждую колбу по 1 мл раствора хлорида кальция и тщательно перемешивают.

2. Добавляют в каждую колбу по 1 мл раствора хлорида гидроксиламина, тщательно перемешивают, добавляют по 1 мл раствора феррицианида калия, перемешивают и оставляют, по крайней мере, на 5 мин для завершения реакции.

3. В каждую колбу добавляют по 10 мл буферного раствора, перемешивают и снова оставляют, по крайней мере, на 10 мин.

4. В раствор вносят 5 мл ализаринового красного С, тщательно перемешивают и оставляют приблизительно на 2 ч перед выполнением измерений на спектрофотометре. Методика измерений та же, что и при определении содержания кремнезема. Кроме окиси алюминия, которая поглощает свет при 475 нм, железо и титан также дают комплексы, но помехи от железа устраняются благодаря образованию феррицианида железа (II) перед добавлением раствора ализаринового красного С. Количество титана, которое определяется другим способом, вычитается из кажущегося значения поглощения окиси алюминия на выбранной длине волны. Эмпирически установлено, что каждый процент двуокиси титана в пробе дает увеличение значений окиси алюминия на 0,5%. Этот прием обеспечивает поправку результатов на окись алюминия, которая выполняется вычитанием половины процентного содержания двуокиси титана из кажущегося процентного содержания окиси алюминия.

В качестве колориметрических реагентов при определении алюминия были использованы ауристрикарбоксилат аммония (алюминон) и солохромцианин Р (именуемый также эриохромцианином Р), с помощью которого получают более надежные результаты и значительно снижается влияние помех со стороны цинка, никеля, марганца и кадмия. С другой стороны, на измерения оказывают серьезное влияние железо и медь. Эти помехи можно устранить, пропуская анализируемые растворы через колонку с целлюлозой. Железо и большинство других элементов отделяются промыванием смесью концентрированной соляной кислоты и свежепрегнанного метилэтилкетона (8 : 192 по объему). Алюминий и никель, остающиеся на целлюлозе, извлекаются промыванием колонки разбавленной соляной кислотой (1 : 5 по объему) и затем определяются спектрофотометрически с помощью солохромцианина Р. Для этого метода требуется ряд реагентов.

Концентрированный буферный раствор. 320 г ацетата аммония растворяют в достаточном количестве дистиллированной воды, к которой добавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты. Объем доводят до 1 л. А. Л. Файгль [17] рекомендует для приготовления концен-

трированного буферного раствора применять 27,5 г ацетата аммония, 11 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 1,0 мл ледяной уксусной кислоты в 100 мл дистиллированной воды.

Раствор меркаптоацетата натрия. 1,5 г меркаптоацетата натрия разводят в 50 мл 95%-ного этанола и разбавляют дистиллированной водой до 500 мл. Этот раствор не требует большого количества $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Если пользуются таким реагентом, то для получения разбавленного буферного раствора смешивают 1 объем концентрированного буферного раствора с 5 объемами дистиллированной воды и устанавливают $\text{pH} = 6,1$ добавлением уксусной кислоты или раствора едкого натра.

Раствор солохромцианина Р. 0,75 г кристаллического реагента растворяют в 200 мл дистиллированной воды, добавляют 25 г хлорида натрия, 25 г нитрата аммония и 2 мл концентрированной азотной кислоты. После тщательного перемешивания разбавляют раствор до 1 л.

Эти реагенты неустойчивы, и их нужно готовить как можно чаще, а при массовом анализе — ежедневно. Приготовив реагенты, приступают к определению содержания окиси алюминия.

1. Стандартный раствор окиси алюминия приготавливают двумя путями: растворением 1,3192 г чистого для анализа сульфата алюминия-калия * в дистиллированной воде и разбавлением раствора до 1 л в мерной колбе (1 мл этого раствора эквивалентен 75 мкг алюминия) или растворением определенной навески стандартного образца натриевого полевого шпата. Во втором случае обычно пользуются образцом Американского Бюро Стандартов. Высушенный при 105°C стандартный образец № 99 имеет следующий процентный состав:

SiO_2	68,66
Al_2O_3	19,06
Fe_2O_3 (общее Fe в виде Fe_2O_3)	0,067
MgO	0,053
CaO	0,360
Na_2O	10,730
K_2O	0,410
TiO_2	0,017
P_2O_5	0,142
MnO	0,001
BaO	0,010
Потери при прокаливании	0,520

Определенную навеску этого полевого шпата переводят в плав с едким натром (см. с. 121).

2. В колбы емкостью 100 мл отбирают аликвотные части (по 10 мл) анализируемых растворов, холостого раствора реагента и стандартного раствора окиси алюминия и к каждому добавляют по 50 мл раствора меркаптоацетата натрия.

* Алюмо-калиевые квасцы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. — Прим. пер.

3. После тщательного перемешивания добавляют в каждую колбу по 10 мл раствора солюхромцианина Р и снова тщательно перемешивают.

4. Добавляют по 10 мл раствора аммиачно-ацетатного буферного раствора и объем доводят до 100 мл. Содержимое колб тщательно перемешивают и через 8 мин определяют оптическую плотность

растворов при установленной длине волны спектрофотометра 475 или 535 нм.

5. Коэффициент рассчитывают следующим образом:

$$F = \frac{C_{Al_2O_3} H_{cp}}{D_{cp}}$$

где H_{cp} — средняя масса стандартных образцов; D_{cp} — средняя оптическая плотность стандартных образцов.

6. Получают кажущееся содержание окиси алюминия из выражения

$$C_{Al_2O_3к} = \frac{D_{пр}}{H_{пр}}$$

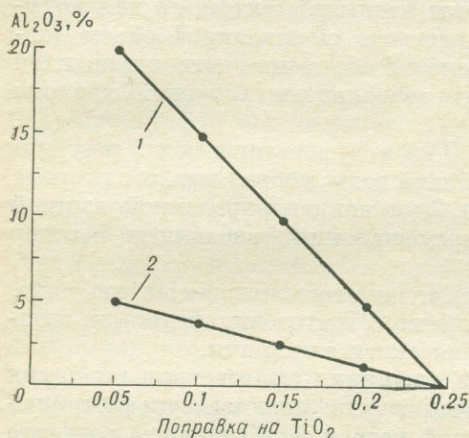


Рис. 16. Поправочный график для трехокси алюминия и двуокси титана в силикатных (1) и карбонатных (2) породах.

7. Вводят поправку на содержание окиси титана

$$C_{Al_2O_3} = C_{Al_2O_3к} - K_{TiO_2} C_{TiO_2}$$

График поправки на окись титана показан на рис. 16.

Другие аналитики предпочитают определять окись алюминия из фторидных растворов вместе с железом, титаном, марганцем, магнием, фосфором и щелочными металлами [11]. Такой прием рекомендуется для пород, содержащих плавы. Это становится очевидным, когда после растворения кека из тигля в плаве находят серые частички.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА Б

Приготовление подобных растворов требует исключительной осторожности. Ввиду того что в качестве растворителей применяются фтористоводородная и хлорная кислоты, должны использоваться платиновые или серебряные тигли. Присутствие в лаборатории обеих кислот представляет опасность благодаря взрывчатой природе смеси паров фтористоводородной кислоты и хлорной. Фтористоводородную кислоту 48%-ной концентрации применяют в качестве аналитического реагента. Концентрация чистой для анализа хлорной кислоты составляет 60%. Л. Шапиро и В. В. Браннок [16] предпочитают вместо хлорной кислоты пользоваться концентрированной серной

кислотой или смесью равных частей 72%-ной хлорной кислоты с концентрированной азотной кислотой, что позволяет быстрее растворить пробу.

При наличии фтористоводородной и хлорной кислот раствор Б приготавливают следующим образом.

1. Берут точную навеску анализируемого материала 0,5 г в тщательно очищенный сухой платиновый или серебряный тигель емкостью 25 мл, снабженный крышкой.

2. С помощью пипетки добавляют 4 мл хлорной кислоты.

3. Из мерного полиэтиленового цилиндра добавляют 15 мл фтористоводородной кислоты.

4. Закрытый тигель нагревают на водяной бане в течение ночи. Необходимо следить за тем, чтобы баня не выкипала досуха, так как при этом может произойти серьезная авария.

5. На следующее утро снимают с тигля крышку и выпаривают содержимое тигля досуха на горячей плите.

6. Когда видимые пары исчезнут, тигель помещают под инфракрасную нагревательную лампу или на горячую плиту при температуре 200—220° С и оставляют там до тех пор, пока большая часть хлорной кислоты не выпарится (тигель не должен быть совершенно сухим), затем охлаждают.

7. Добавляют пипеткой 4 мл хлорной кислоты, затем 15 мл дистиллированной воды.

8. Нагревают закрытый тигель на водяной бане. Пользуясь платиновой палочкой, периодически перемешивают до тех пор, пока содержимое полностью не растворится. Если остаток растворяется трудно, его смывают в колбу из прозрачного кварца емкостью 150 мл, доводят объем до 100 мл и кипятят до полного растворения.

9. После охлаждения переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор Б готов.

Таким же путем приготавливают холостые растворы фтористоводородной и хлорной кислот, чтобы сбалансировать примеси в оценках, полученных с помощью раствора Б. Эти холостые растворы необходимы также для калибровки при определении различных окислов с помощью колориметрических или других методов.

Иногда породы содержат минералы, которые не разлагаются при такой обработке. Тогда помогает измельчение проб до 140 меш. Основными труднорастворяемыми минералами являются некоторые окислы — корунд, рутил и шпинель или силикаты — турмалин и ставролит. О присутствии их в породе можно судить по шлифам. Если порода содержит такие труднорастворяемые окислы, то раствор Б с нерастворившимися ингредиентами переносят из тигля (на стадии 8. вышеуказанной методики) в пробирку центрифуги и там их осаждают.

Верхний слой жидкости декантируют в мерную колбу емкостью 250 мл. Остаток промывают несколько раз дистиллированной водой и сливают в колбу. Доводят объем содержимого колбы до 250 мл. Получен раствор Б-1. Затем остаток смывают обратно в платиновый

тигель водой из промывалки и выпаривают досуха на горячей плите или под инфракрасной лампой. Когда содержимое тигля высохнет, добавляют 0,5 г плавленного чистого для анализа пиросульфата калия. Тигель закрывают и нагревают на слабом газовом пламени. Примерно через 10 мин после расплавления пиросульфата повышают на несколько минут температуру до слабокрасного каления. Когда тигель охладится, добавляют 1 мл хлорной кислоты и 15 мл дистиллированной воды и нагревают содержимое на водяной бане до получения прозрачного раствора, периодически помешивая его платиновой палочкой. Затем переносят этот раствор в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят объем до метки. Получен раствор Б-2.

Далее переносят по 200 мл растворов Б-1 и Б-2 в сухую колбу с пробкой и тщательно перемешивают. Конечный раствор используют для определения всех элементов, обычно получаемых из раствора Б, за исключением щелочных металлов, которые определяют из раствора Б-1.

Труднорастворяемые силикатные минералы, такие как турмалин и ставролит, могут быть обработаны двумя способами.

1. Если известно, что содержание щелочных металлов незначительно, нерастворимый остаток, выделенный при центрифугировании сплавляют в серебряном тигле емкостью 10 мл с 1 г едкого натра в муфеле при 750°C в течение 15 мин. После охлаждения к плаву добавляют 5 мл воды и нагревают на водяной бане до полного его разрушения. Раствор с остатком переносят в платиновую чашку и упаривают до получения концентрированного раствора. Затем добавляют 4 мл хлорной и 10 мл фтористоводородной кислоты. Фтористоводородную кислоту медленно выпаривают на водяной бане. Когда эта операция полностью закончится, переносят чашку под инфракрасную лампу или на горячую плиту и при температуре около 200°C осторожно выпаривают большую часть хлорной кислоты. Когда остаток будет почти сухим, его растворяют в 30 мл дистиллированной воды, содержащей 1 мл хлорной кислоты. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Полученный продукт соответствует раствору Б-2.

2. Если щелочные металлы присутствуют в значительных концентрациях, то нерастворимый остаток, выделенный при центрифугировании, переносят в реакционную бомбу, покрытую тефлоном. Добавляют в бомбу 5 мл фтористоводородной кислоты и 1 мл хлорной кислоты, надежно закрывают крышкой и помещают в стальной сосуд, на четверть наполненный водой и снабженный предохранительным клапаном. Сосуд с бомбой нагревают на термостатически контролируемой масляной бане в течение 4 ч при температуре 150°C . Когда сосуд достаточно охладится, отвинчивают крышку, удаляют тефлоновую бомбу, открывают и споласкивают ее и крышку в платиновую чашку из промывалки дистиллированной водой. Добавляют 1 мл хлорной кислоты и выпаривают на водяной бане или на горячей плите почти досуха. Когда раствор достаточно сконцентрируется,

добавляют еще 1 мл хлорной кислоты и 20 мл воды и нагревают на водяной бане до полного растворения. Затем полученный продукт добавляют к раствору, сдкантированному из центрифуги, и в мерной колбе доводят его объем до 500 мл. Этот раствор эквивалентен раствору Б-1 и может быть использован для всех определений, за исключением кремнезема и закисного железа.

С помощью растворов, объединенных под названием «раствор Б», удобно проводить анализ следующих компонентов:

а) спектрофотометрически — окиси алюминия (если она предварительно не определялась из раствора А), двуокиси титана, общей окиси железа, марганца и пятиокиси фосфора;

б) титриметрически — окислов кальция и магния;

в) фотометрией пламени — окислов натрия и калия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРА Б

Для этого определения необходимы следующие реагенты.

25%-ный раствор хлорида гидроксилamina.

0,5 н. раствор ацетата натрия. Реагент приготавливают, растворяя 17 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде и разбавляя до 250 мл.

Раствор дипиридила. Приготавливают растворением 2,2'-дипиридила в 100 мл 0,2 н. соляной кислоты.

Раствор сульфата бериллия. Приготавливают растворением 4,0 г $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл дистиллированной воды.

Раствор оксина. Приготавливают растворением 1,25 г чистого для анализа реагента в 250 мл хлороформа*. Этот раствор хранят в склянке темного стекла в холодильнике; окрашенный раствор употребляться не должен.

Комплексообразователь. 4 мл раствора хлорида гидроксилamina смешивают с 50 мл 0,5 н. ацетата натрия, 20 мл раствора дипиридила и 10 мл сульфата бериллия и разбавляют до 100 мл.

Для расчета количества окиси алюминия в растворе Б требуется стандартный раствор алюминия. Его готовят, растворяя 0,0529 г спектрально чистого алюминия (99,99% Al) в небольшом избытке разбавленной соляной кислоты с последующим разбавлением этого раствора до 1 л. Этот стандартный раствор эквивалентен 100 мкг/мл окиси алюминия.

Для основного фотометрического определения окиси алюминия берут 1 мл раствора Б и добавляют к 10 мл дистиллированной воды в делительной воронке емкостью 50 мл. Если известно, что анализируемая порода содержит более 20% окиси, то достаточно 0,5 мл раствора Б. Добавляют 10 мл комплексообразователя и оставляют на 5 мин. Добавляют мерным цилиндром 20 мл раствора оксина, плотно закрывают делительную воронку пробкой и взбалтывают

* Хлороформ квалификации «фармакопейный». — Прим. пер.

механически или руками в течение 5—8 мин. Отстаивают до отделения на дне слоя хлороформа.

Для разрушения эмульсии, которая может образоваться при этом, раствор перемешивают очень тонкой стальной проволокой и добавляют несколько капель спирта. Сливают слой хлороформа в сухую мерную колбу емкостью 25 мл через воронку диаметром 2,5 см, сток которой плотно закрывают фильтровальной бумагой. Добавляют в делительную воронку еще 2—3 мл хлороформа, смывают им делительную воронку и дают ему собраться на дне воронки. Сливают этот объем хлороформа через фильтровальную бумагу в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят объем в мерной колбе до 25 мл хлороформом, пропуская его через фильтровальный тампон. Теперь весь алюминий аликвотной части раствора Б находится в хлороформе. С помощью этой процедуры железо связывают в комплекс в виде закисного дипиридила, а сульфатом бериллия связывают следы фторидов, которые могут все же присутствовать в растворе Б.

Существенно, чтобы перед экстракцией величина рН раствора поддерживалась в интервале 4,9—5,0. В отличие от марганца титан оказывает постороннее влияние, которое необходимо скорректировать, используя значения, получаемые позже для двуокиси титана. Экстракцию комплекса алюминия в хлороформ при помощи раствора оксина выполняют с большой тщательностью, чтобы избежать разбрызгивания хлороформа в виде коллоидальной суспензии в делительной воронке. Вибрационные помешивания раствора хлороформа и оксина с помощью стальной проволоки помогают разрушить эту коллоидальную суспензию.

Так как растворы оксината алюминия светочувствительны, они до измерения на спектрофотометре должны сохраняться в темноте. По такой же причине саму экстракцию нельзя выполнять на ярком солнечном свете. Оптическую плотность экстракта измеряют при 410 нм в закрытой кювете длиной 1 см. Окраска оксинового экстракта должна быть чисто желтой. Следы зеленой окраски указывают на экстракцию железа. Такое явление возникает при значении рН водного раствора, слишком низком для восстановления железа до закисного состояния при помощи гидроксилamina. В подобной ситуации необходимо добавлять достаточное количество буферного раствора, чтобы довести величину рН раствора до 4,9—5,0.

Метод стандартизируют, выполняя эту операцию с холостыми растворами реагентов, к которым добавляют 1 мл стандартного раствора алюминия. При длине волны 410 нм 100 мкг окиси алюминия дают оптическую плотность 0,394 после вычитания значений, полученных от холостых проб, которые обычно составляют около 0,014.

Для расчета процентного содержания окиси алюминия применяют следующую формулу, предложенную Дж. П. Райли [10]:

$$C_{Al_2O_3} = \frac{10D_{окс}}{V_B D_{ст 100 мкг}}$$

где $D_{\text{окс}}$ — откорректированная оптическая плотность оксина; $V_{\text{Б}}$ — объем раствора Б; $D_{\text{ст } 100 \text{ мкг}}$ — оптическая плотность 100 мкг стандартного раствора окиси алюминия.

Поправку для $D_{\text{окс}}$ получают вычитанием:

$$D_{\text{окс}} = D_{\text{окс.к}} - 0,0106V_{\text{Б}}C_{\text{TiO}_2}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКСИ ТИТАНА В РАСТВОРЕ Б

Фотометрическое определение титана основано на образовании комплексов желтого цвета в растворах после разложения проб. Одним из обычно применяемых комплексообразователей является тайрон [19]. Этот реагент является двуназиевой солью 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфокислоты и применяется в буферном растворе, содержащем 40 г ацетата аммония и 15 мл ледяной уксусной кислоты в 1 л дистиллированной воды. Другим реагентом, применяемым для этого определения, является дитионит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, называемый иногда гидросульфитом натрия.

Пользуясь тайроном [15], стандартный раствор двуокиси титана из образца № 154 Национального Бюро Стандартов получают сплавлением навески 0,1013 г в платиновом тигле с 2 г бисульфата натрия. После охлаждения тигель помещают в стакан, содержащий 50 мл серной кислоты (1 : 1). Нагревают и перемешивают до тех пор, пока плав полностью не растворится. После охлаждения раствор разбавляют до 250 мл, смывая содержимое тигля и стакана в мерную колбу. Берут 50 мл этого раствора и разбавляют до 1 л в другой мерной колбе. Этот стандартный раствор эквивалентен 0,02 мг/мл двуокиси титана.

Для определения концентрации титана с использованием тайрона Л. Шапиро и В. В. Браннок [15] предложили разработанный ими метод.

1. В серию сухих стаканов емкостью 100 мл вносят по 5 мл дистиллированной воды.

2. В другую серию сухих стаканов емкостью 100 мл вносят по 5 мл стандартного раствора двуокиси титана.

3. В третью серию стаканов вносят по 5 мл анализируемого раствора Б.

4. Добавляют около 130 мг сухого тайрона в каждый стакан.

5. Добавляют пипеткой 50 мл буферного раствора, содержащего ацетат аммония и ледяную уксусную кислоту, и тщательно перемешивают.

6. Добавляют 10—20 мг сухого дитионита натрия к холостому раствору и осторожно перемешивают, вращая стакан два-три раза. Излишне перемешивать нельзя. Оставляют приблизительно на 1 мин, перед тем как наполнить кювету спектрофотометра.

7. Перед этим устанавливают на спектрофотометре длину волны 430 нм; после введения кюветы с холостым реагентом устанавливают щель на максимум пропускания.

8. Повторяют последние три операции со стандартным раствором и пробами раствора Б.

9. При помощи графика пересчета (рис. 17) переводят каждое из значений, полученных в процентах пропускания, в величины оптической плотности, применяя выражение $F = 1/D_{ст}$, после чего рассчитывают процентное содержание двуокиси титана

$$C_{TiO_2} = FD_{ан}$$

Раствор перекиси водорода [11] готовят добавляя в раствор, содержащий 200 мл 50%-ной (по объему) серной кислоты, 200 мл сиропообразной фосфорной кислоты и 200 мл 30%-ной (по объему) перекиси водорода. После перемешивания в том же порядке раствор доводят до 1 л дистиллированной водой и хранят в склянке из желтого стекла с плотно подогнанной пробкой. При этих условиях реагент стабилен долгое время.

Стандартный раствор титана готовят применяя спектрально чистую двуокись титана или проанализированный образец анатаза. В первом случае навеску 0,1000 г измельченной пробы помещают в платиновый тигель,

куда добавлено 2 г сплавленного пиросульфата калия, и осторожно нагревают с закрытой крышечкой. Через некоторое время температуру поднимают, тигель нагревают до красного каления и выдерживают в таком состоянии в течение 15 мин. Первоначальное осторожное нагревание удаляет все следы воды, что необходимо перед повышением температуры для завершения пиросульфатного сплавления. Для удаления плава охлажденный тигель помещают в стакан емкостью 100 мл, содержащий 50 мл 50%-ной (по объему) серной кислоты, и кипятят до растворения плава. Смывают содержимое стакана в мерную колбу емкостью 1 л и доводят ее содержимое до метки дистиллированной водой. Этот раствор будет содержать 100 мкг/мл двуокиси титана.

Для анализа пробы холостого реагента стандартного раствора и растворов Б берут 40 мл каждой из указанных смесей и доводят в мерных колбах до 50 мл реагентом, содержащим перекись водорода. Этим способом получают окрашенный в желтый цвет раствор, необходимый для спектрофотометрического анализа. При пересчете раствора с помощью поправочного графика оказывается, что 800 мкг двуокиси титана в кюветах длиной 4 см при 400 нм дают оптическую плотность около 0,565 (после вычитания значения для холостой

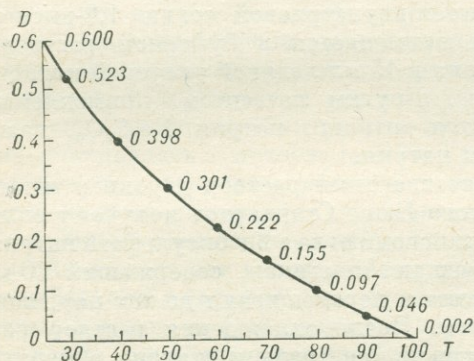


Рис. 17. Кривая для пересчета пропускания (T) и поглощения (D).

пробы). Пересчитывать полученные значения в величины поглощения не надо, так как содержание двуокиси титана рассчитывается по формуле

$$C_{\text{TiO}_2} = \frac{D_{\text{ан}} - D_{\text{хол}}}{D_{\text{ст 800 мкг}} - D_{\text{хол}}},$$

где $D_{\text{ст 800 мкг}}$ — оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 800 мкг двуокиси титана.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА В ВИДЕ ОКИСИ ИЗ РАСТВОРА Б

В растворе Б общее железо определяют спектрофотометрически с помощью комплекса, образуемого им с ортофенантролином [15] или дипиридиллом [11].

В первом случае выполняется следующая процедура.

1. Готовят 500 мл 10%-ного раствора хлорида гидроксилamina, который используют для восстановления железа при pH 4,8—5,0.

2. Готовят 500 мл 10%-ного раствора цитрата натрия в дистиллированной воде.

3. Готовят 500 мл 0,1%-ного раствора ортофенантролина.

4. Готовят стандартный раствор железа из сульфата закисного железа или из спектрально чистого губчатого железа*. Для приготовления по первому методу растворяют 0,491 г $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в 3 мл серной кислоты (1 : 1) и около 300 мл дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 500 мл. Перемешивают до полного растворения и доводят до 500 мл дистиллированной водой. Этот раствор эквивалентен 0,2 мг/мл окиси железа. При работе со спектрально чистым губчатым железом навеску 0,1398 г растворяют в 5 мл 2 н. соляной кислоты и разбавляют до 2 л. Получаемый раствор эквивалентен 100 мкг/мл окиси железа; предпочтительнее готовить стандартный раствор именно по этому методу.

5. В серию мерных колб емкостью 100 мл помещают по 5 мл стандартного раствора железа и по 5 мл анализируемых растворов Б. Одну колбу оставляют для холостого раствора.

6. Добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора гидроксилamina и оставляют по крайней мере на 10 мин.

7. Добавляют в каждую колбу по 10 мл раствора ортофенантролина, а затем по 10 мл раствора цитрата натрия.

8. Разбавляют каждую колбу до 100 мл дистиллированной водой и перемешивают.

9. Оставляют колбы по крайней мере на час для окончания реакции комплексобразования.

10. Определяют оптическую плотность холостой пробы, стандартного раствора железа и анализируемых растворов Б при длине волны 560 нм.

* Губчатое железо получают восстановлением водородом до металла химически чистой окиси железа. — *Прим. ред.*

Метод с использованием раствора дипиридила аналогичен предыдущему до стадии 6 включительно, а затем анализ продолжают следующим образом.

1. Добавляют 10 мл реагента дипиридила для развития окраски. Этот реагент готовят растворением 0,2 г 2,2'-дипиридила в 100 мл 0,2 н. соляной кислоты. К 20 мл этого раствора дипиридила добавляют 4 мл 25%-ного раствора хлорида гидроксилamina и 50 мл 0,5 н. раствора ацетата натрия. Тщательно перемешивают и доводят объем до 100 мл дистиллированной водой. Этот реагент стабилен и может быть использован по крайней мере в течение одного месяца.

2. К 2 мл холостого раствора, стандартного раствора железа и анализируемых растворов Б добавляют по 5 мл раствора дипиридила и разбавляют до 50 мл. Измеряют оптическую плотность окрашенного в красный цвет комплекса дипиридила и закисного железа в кюветах длиной 1 см при длине волны 522 нм. Если исключить действие на растворы прямого солнечного света, то эта красная окраска исключительно стабильна, так что измерение плотности возможно в течение 30 ч после добавления реагента Дж. П. Райли [11] указывает, что закон Бера соблюдается по крайней мере до 500 мкг окиси железа, а 200 мкг окиси дают оптическую плотность (при значении холостого опыта около 0,01) около 0,43 в кювете длиной 1 см при длине волны 522 нм.

В каждом случае из значений стандартного раствора и анализируемых растворов Б вычитают значение, полученное при поглощении холостого раствора. Γ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В РАСТВОРЕ Б

Окись марганца определяют спектрофотометрически при длине волны 525 нм в растворах, в которых марганец был окислен до перманганата при помощи персульфата аммония в присутствии фосфорной кислоты и каталитического количества ионов серебра [11]. Ранее окись марганца определялась измерением светопропускания анализируемого раствора, в котором марганец окислялся до перманганата при помощи периодата калия. Этот метод все еще широко применяется и рекомендуется Л. Шапиро и В. В. Бранноком [15] по следующей прописи.

1. Готовят кислотную смесь, содержащую 10% ортофосфорной и 25% серной кислоты в 2 л дистиллированной воды.

2. Готовят стандартный раствор марганца, пользуясь образцом № 256 марганцовой руды, изготовленным Национальным Бюро Стандартов, или применяя спектрально чистый марганец. Берут навеску марганцовой руды 0,531 г в стакан емкостью 250 мл и добавляют 25 мл азотной кислоты (1 : 1) и 2—3 мл 3%-ной перекиси водорода. Нагревают на кипящей водяной бане до исчезновения черного остатка. После охлаждения добавляют 50 мл серной кислоты

и затем выпаривают до удаления паров серного ангидрида. После охлаждения содержимое стакана разбавляют приблизительно до 200 мл дистиллированной водой. Если марганцевая руда раствори-лась не до конца, стакан осторожно нагревают до полного ее раство-рения. После охлаждения раствор разбавляют дистиллированной водой до 2 л и сливают в стеклянную бутылку с притертой пробкой. Пользуясь спектрально чистым марганцем, стандартный раствор готовят растворением 0,0774 г в 20 мл 0,5 н. серной кислоты и затем разбавляют до 2 л дистиллированной водой. Этот раствор содержит 50 мкг/мл окиси марганца.

3. Вносят 20 мл воды в первый из серии стаканов емкостью 250 мл, 20 мл стандартного раствора марганца в другой и по 20 мл анализи-руемых растворов Б в остальные стаканы.

4. Добавляют в каждый стакан по 50 мл кислотной смеси и затем по 0,2 иоднокислого калия.

5. Стаканы закрывают часовыми стеклами и доводят до кипения, кипятят 5 мин, затем дают остыть.

6. Переносят эти растворы в мерные колбы емкостью 100 мл. Доводят объем растворов до меток дистиллированной водой, изме-ряют пропускание при длине волны 525 нм и пересчитывают на про-центное содержание в виде окиси марганца.

Существует более быстрый метод, описанный Дж. П. Райли [11].

1. Готовят кислый реагент, содержащий 37,5 г сульфата окисной ртути II, растворением в 200 мл концентрированной азотной кислоты и 100 мл дистиллированной воды, к которой добавляют 100 мл 85%-ной фосфорной кислоты и 0,017 г нитрата серебра. После охла-ждения раствор разбавляют до 500 мл дистиллированной водой.

2. В отдельные конические колбы емкостью 50 мл вносят пипеткой по 20 мл стандартного раствора марганца и анализируемых раство-ров Б. В каждую из колб добавляют по 1,5 мл кислого реагента и приблизительно 0,5 г персульфата аммония. Колбы ставят на горячую плиту с температурой на поверхности 400° С, кипятят не дольше 1 мин, охлаждают под краном и разбавляют содержимое до 50 мл дистиллированной водой. Таким способом марганец пол-ностью окисляется до перманганата в результате каталитического действия ионов серебра.

3. Определяют оптическую плотность этих растворов при длине волны 525 или (если в анализируемых растворах Б присутствуют значительные количества хрома) 575 нм.

Процентное содержание окиси марганца определяют из отно-шения

$$C_{\text{Mn}_2\text{O}_3} = \frac{D_{\text{пр}} - D_{\text{хол}}}{D_{\text{ст } 100 \text{ мкг}} - D_{\text{хол}}},$$

где $D_{\text{ст } 100 \text{ мкг}}$ — оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 100 мкг окиси марганца.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЯТИОКСИ ФОСФОРА В РАСТВОРЕ Б

Количество фосфора в анализируемом растворе Б определяют спектрофотометрически по оптической плотности раствора, содержащего желтую фосфорнованадиевомолибденовую кислоту при длине волны 430 нм [7]. Дж. П. Райли [10] использует раствор молибденовой сини, применяя в качестве восстановителя аскорбиновую кислоту.

1. Растворяют 1,25 г метаванадата аммония в 400 мл азотной кислоты (1 : 1), к которой добавляют 50 г молибдата аммония, растворенные в 400 мл дистиллированной воды. Тщательно смешивают и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Этот раствор будет использован для получения фосфорнованадиевомолибденовой кислоты.

2. Готовят стандартный раствор фосфорного ангидрида из навески 0,0894 г фосфатной породы (стандартный образец Национального Бюро Стандартов № 120) *, растворяя ее в 25 мл азотной кислоты (1 : 1) в стакане емкостью 150 мл и нагревая на кипящей водяной бане до полного разложения. После охлаждения содержимое стакана переносят в мерную колбу емкостью 2 л и доводят до объема дистиллированной водой. Хранят в стеклянной бутылке с притертой пробкой. Этот стандартный раствор содержит 0,015 мг/мл фосфорного ангидрида. Стандартный раствор может быть также приготовлен растворением 0,0959 г чистого для анализа дигидрофосфата калия в 1 л дистиллированной воды. Этот раствор будет содержать 50 мкг/мл фосфорного ангидрида.

3. Переносят 15 мл стандартного раствора и анализируемых растворов Б в отдельные стаканы емкостью 100 мл. В один стакан наливают 15 мл дистиллированной воды для холостой пробы.

4. В каждый стакан добавляют по 10 мл раствора молибденованадиевого реагента, перемешивая вращательными движениями при сливе из пипетки.

5. Добавляют 25 мл дистиллированной воды, перемешивают и оставляют по меньшей мере на 5 мин.

6. Определяют оптическую плотность каждого раствора при длине волны 430 нм, пользуясь для сравнения холостой пробой.

Определение по методу, описанному Дж. П. Райли [10], выполняют следующим образом.

1. Растворяют 5 г чистого для анализа молибдата аммония в дистиллированной воде и разбавляют до 250 мл.

2. К 38 мл этого раствора добавляют 125 мл 3 н. серной кислоты с 60 мг аскорбиновой кислоты, хорошо перемешивают, разбавляют до 250 мл дистиллированной водой. Этот восстановитель, имеющий

* В СССР стандартные растворы готовят также из $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — соли постоянного состава, содержащей 33,97% фосфорного ангидрида. — *Прим. ред.*

едва заметную зеленую окраску, должен готовиться непосредственно перед употреблением.

3. В серию мерных колб емкостью 50 мл берут 25 мл холостой пробы, стандартный раствор фосфорного ангидрида и анализируемые растворы Б. К каждому из них добавляют 20 мл восстановителя и разбавляют до 50 мл дистиллированной водой. Оставляют на ночь, затем измеряют оптическую плотность при длине волны 827 нм в кюветах соответствующей длины (1 или 4 см). Окраска (молибденовая синь) стабильна по крайней мере неделю.

4. Процентное содержание фосфорного ангидрида в каждой пробе определяют из отношения

$$C_{P_2O_5} = \frac{0,2D_{пр} - D_{хол} - V_{ст}}{D_{ст} - D_{хол}}$$

Для получения хороших результатов при определении фосфатов таким методом мерные колбы необходимо на несколько часов наполнить концентрированной серной кислотой. Если данное требование невыполнимо, партия мерных колб емкостью 50 мл должна быть выделена исключительно для определения фосфорного ангидрида. Это поможет избежать трудоемкой очистки лабораторной стеклянной посуды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ В РАСТВОРЕ Б

Пользуясь раствором Б, окись кальция определяют титрованием раствором двуназатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (называемой также версеном*) с индикатором пурпуратом аммония (мурексидом) [2]. Помехи от железа и алюминия устраняют комплексованием тартратом натрия-калия или экстракцией их оксидатов при pH 4,9—5,1 хлороформом в специальном аппарате (рис. 18). Для ускорения экстракции хлороформом может быть также использован ультразвуковой метод. Марганец вызывает слабые помехи, которые не устраняются ни одним из этих методов, поэтому при расчете концентрации окиси кальция на марганец вводят поправку.

Часто бывает трудно установить конечную точку титрования, особенно при использовании мурексида в качестве индикатора для определения окиси кальция и магния. Приходится прибегать к аппаратуре для автоматического титрования. Дж. М. Г. Бардерс и Дж. К. Тэйлор [1] предложили недорогой титратор, который был

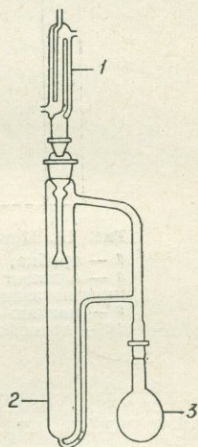


Рис. 18. Прибор для удаления непрерывной экстракцией мешающих элементов при определении кальция и магния.

1 — холодильник;
2 — приемник; 3 — колба с навеской и реагентом.

* В отечественной литературе принято название «трилон». — *Прим. ред.*

изготовлен и использован Л. Шапиро и В. В. Бранноком [45]. Этот прибор показан на рис. 19. К сожалению, установка снабжена самописцем с пером, малейшая неисправность которого сказывается на точности определения конечных точек титрования кальция и магния. Более того, перо регистратора должно быть отрегулировано в зависимости от скорости потока версена (трилона). По очевидным

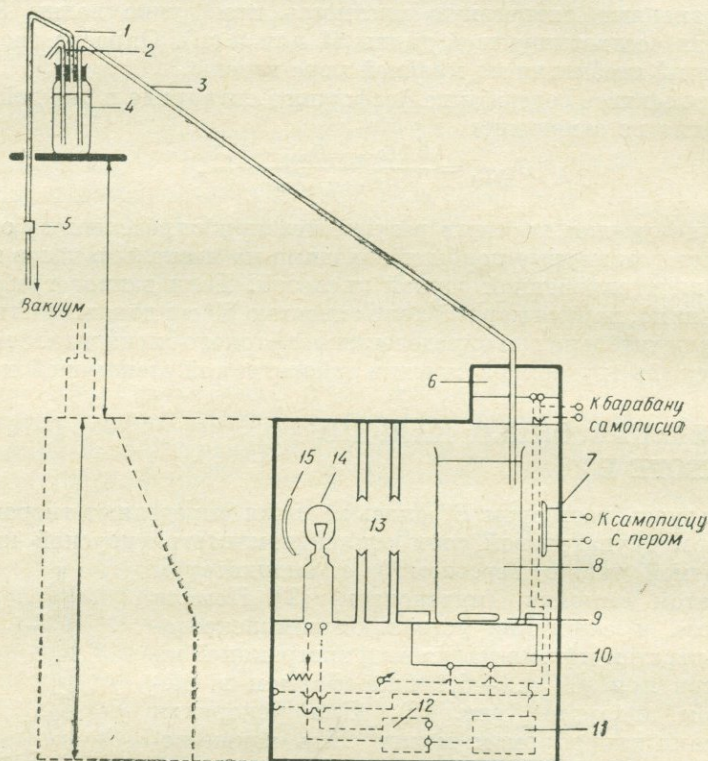


Рис. 19. Прибор для титрования [16].

1 — трубка, выравнивающая давление; 2 — трубка забора воздуха; 3 — сливная трубка; 4 — бутылка Мариотта; 5 — зажим; 6 — электромагнитный запорный кран; 7 — фотоэлемент; 8 — стакан для титрования; 9 — магнит; 10 — магнитная мешалка; 11 — стабилизатор напряжения; 12 — трансформатор; 13 — коллиматор; 14 — лампа; 15 — рефлектор.

причинам скорость потока должна поддерживаться максимально постоянной, что вызывает значительные трудности. Из этого вытекает, насколько трудно экстраполировать максимальную оптическую плотность индикатора на кривой. Еще одна сложность — конечная точка должна быть откалибрована в единицах объема индикатора, вытекающего из бутылки Мариотта.

Преодолеть многие из указанных трудностей и автоматизировать большинство других видов титрований поможет новая автоматическая аппаратура. Она исключает использование дорогостоящих

регистраторов с перьями, устраняет необходимости определять несколько элементов с помощью одного и того же оборудования и переводить значения механически вычерчиваемой кривой в объемные единицы реагентов. В последующих расчетах при определении окислов кальция и магния предполагается, что применялась аппаратура, предложенная Л. Шапиро и В. В. Бранноком.

Метод определения окиси кальция, описанный Л. Шапиро и В. В. Бранноком [15], состоит в следующем.

1. Приготавливают раствор трилона, содержащий 20 г двуназатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в 20 л дистиллированной воды. Переносят этот раствор в бутылку Мариотта, которой снабжен титратором с пером (см. рис. 19).

2. Приготавливают стандартный раствор окиси кальция из 1,000 г образца № 88 (доломит) Бюро Стандартов*, растворенного в 20 мл кипящей соляной кислоты (1 : 1) в стакане емкостью 250 мл. Охлаждают до комнатной температуры и разбавляют до 1 л в мерной колбе. Этот раствор содержит 0,305 мг/мл окиси кальция. Раствор хранят в сосуде из полимерного материала.

3. Переносят 1 мл стандартного раствора окиси кальция в градуированный стакан емкостью 400 мл, пригодный для работы с автоматическим титратором.

4. Наполняют стакан до метки дистиллированной водой и погружают в него магнитную ампулу, покрытую синтетическим материалом.

5. Включают магнитную мешалку и добавляют 3 мл 20%-ного раствора тартрата калия.

6. Добавляют 10 мл 15%-ного раствора едкого натра.

7. Добавляют приблизительно 1 мл свежеприготовленного 0,2%-ного раствора индикатора — мурексиды.

8. Вводят конец подающей трубки от бутылки Мариотта (против фотозлемента должны стоять оранжевый и зеленый фильтры) и плотно закрывают прибор.

9. Доводят интенсивность света до максимума и затем немного снижают ее, следя, чтобы последнее движение пера происходило справа налево.

10. Поворачивают рычаг переключателя так, чтобы электромагнитный затвор открылся, а перо регистратора начало вычерчивать базисную линию.

11. В процессе титрования перо следит за изменением окраски до тех пор, пока в стакан не вытечет достаточное количество раствора трилона Б для окончания реакции. На этой стадии перо начнет чертить линию, параллельную движению перфоленты. Определение конечной точки титрования показано на рис. 20.

* Можно использовать стандартный образец № 60В (доломит) с содержанием по аттестату 31,44% окиси кальция, изготовленный Всесоюзным научно-исследовательским институтом стандартных образцов и спектральных эталонов (ВНИИСО). — *Прим. ред.*

12. Используя аликвотные части (10 мл) раствора Б, процентное содержание окиси кальция определяют из соотношения, полученного для стандартного раствора, тщательно соблюдая те же рабочие приемы. Необходимо таким же путем определить содержание окиси кальция в холостом растворе.

Как указывалось ранее, Дж. П. Райли [11] выполняет определение окиси кальция вместе с окисью магния после удаления мешающих элементов (кроме

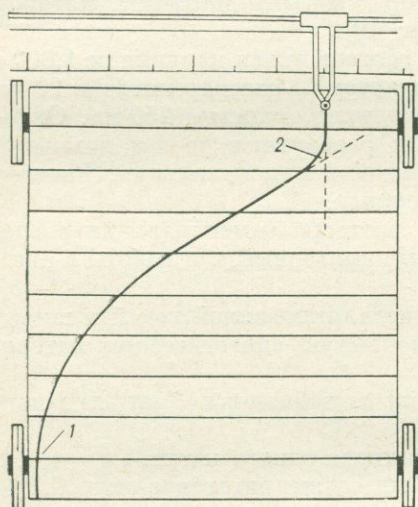


Рис. 20. Кривая титрования при определении кальция и магния.

1 — начальная, 2 — конечная точка титрования.

марганца) в аппарате для непрерывной экстракции. Это очень эффективный метод, но он требует применения в качестве индикатора кальцеина, а это не всегда доступно за пределами США. Больше того, эффективное удаление мешающих элементов занимает довольно много времени и требует высокой квалификации. Использование нового автоматического титратора (рис. 21) значительно ускоряет работу и устраняет проблемы экстраполяции конечной точки титрования из кривых, регистрируемых на потенциометре, при применении трилона в качестве индикатора.

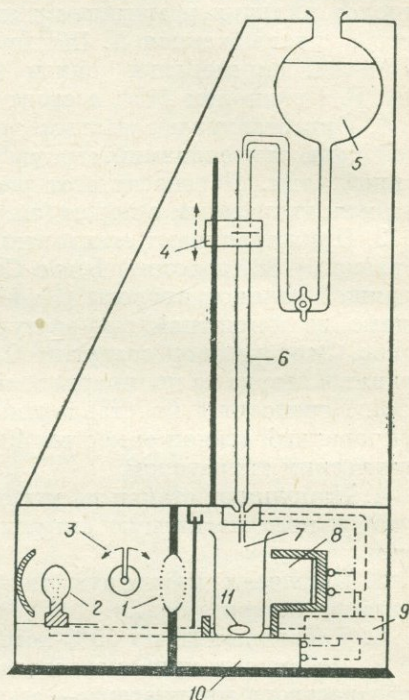


Рис. 21. Автоматический титратор, предложенный В. Д. Эвансом и сконструированный В. Вильсоном в университете Ноттинггема.

1 — коллиматор; 2 — лампа; 3 — дифракционная решетка; 4 — шкала; 5 — резервуар; 6 — градуированная бюретка; 7 — стакан для титрования; 8 — фотоэлемент; 9 — трансформатор; 10 — магнитная мешалка; 11 — магнит.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСИ МАГНИЯ

Определение обычно основывается на методе, разработанном Дж. Бетцем и К. А. Ноллом [2], в котором они используют в качестве индикатора эриохром черный Т. На метод оказывают влияние металлы группы полоторных окислов, которые удаляются вместе с кальцием в виде вольфраматов. Стандартные растворы магния и холостые растворы должны готовиться очень тщательно. Стандартные растворы удобнее готовить из чистой ленты или проволоки магния. Берут навеску 0,752 г любого из этих материалов в стакан емкостью 250 мл, добавляют 10 мл соляной кислоты (1 : 3), закрывают стакан часовым стеклом и осторожно кипятят несколько минут. Полученный таким путем концентрированный раствор оставляют до охлаждения и промывают часовое стекло в мерную колбу емкостью 250 мл дистиллированной водой. Переносят пипеткой 50 мл этого раствора в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до объема дистиллированной водой. Этот раствор содержит 0,250 мг/мл окиси магния, хранится в сосуде из полимерного материала и не должен подвергаться атмосферному воздействию в течение долгого времени.

Определение окиси магния в холостых растворах и анализируемом растворе Б производят с помощью ряда операций.

1. Переносят аликвотные части этих растворов (25 мл) в серию мерных колб емкостью 250 мл.

2. Добавляют приблизительно 200 мл дистиллированной воды и 15 мл аммонийного раствора метилового красного, который готовят добавлением 10 мл 0,05%-ного раствора метилового красного к 1 л 15%-ного раствора хлорида аммония.

3. Из бюретки по каплям добавляют аммиак (1 : 1), пока индикатор не окрасится в желтый цвет.

4. Разбавляют содержимое мерных колб до 250 мл и оставляют их на 15 мин.

5. Выливают содержимое колб через сухие складчатые бумажные фильтры, вложенные в сухие воронки, собирая по 200 мл фильтратов в мерные колбы, что будет эквивалентно 20 мг исходных образцов.

6. Переносят содержимое колб в стаканы емкостью 400 мл и промывают колбы дистиллированной водой.

7. В каждый стакан добавляют 5 мл раствора хлорида кальция, приготовленного растворением 500 мг углекислого кальция в нескольких миллилитрах соляной кислоты и разбавленного до 500 мл дистиллированной водой.

8. Добавляют 10 мл буферного раствора, приготовленного растворением 66 г хлорида аммония в 1 л аммиака (1 : 1). Этот буферный раствор хранят в бутылки из полимерного материала.

9. Добавляют по 10 мл 20%-ного раствора вольфрамата натрия.

10. Доводят эти растворы до кипения, кипятят несколько минут и оставляют охладиться до комнатной температуры на водяной бане.

Этот прием способствует полному осаждению вольфраматов, избыток которых прилипает к стенкам стаканов.

11. Осторожно декантируют эти растворы в стаканы для титрования емкостью 400 мл, следя, чтобы туда попало как можно меньше осадка. Количество раствора, оставшееся на стенках и дне стакана, значения не имеет. Важно избежать переноса осадка вольфраматов, так как они загрязняют растворы и мешают правильной установке конечной точки титрования.

12. Добавляют по 5 мл буферного раствора вместе с 1 мл 0,2%-ного раствора индикатора (эриохромчерного Т).

13. Опускают ампулу магнитной мешалки в стакан и устанавливают автоматическую запись, как в случае определения кальция.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ В РАСТВОРЕ Б

Эти определения теперь выполняются с помощью пламенного фотометра. В последние годы разработаны довольно простые, но исключительно эффективные пламенные фотометры, которые рассмотрены в гл. 6. Однако при работе с раствором Б применение простого пламенного фотометра требует предварительного удаления основных источников помех: железа, алюминия и титана. Дж. П. Райли [11] удаляет эти окислы путем пропускания раствора Б через анионообменную колонку со смолой в цитратной форме. Этот метод обеспечивает достаточно высокую точность определения окислов натрия и калия, результаты надежны и дают ценную информацию. Необходимо помнить, что даже простого фотометра достаточно, чтобы найти следы щелочных металлов, извлекаемых растворами из применяемой стеклянной посуды. Поэтому рекомендуется работать со стойкими сосудами, изготовленными из полимерных материалов. С другой стороны, определения должны выполняться как можно быстрее после приготовления раствора Б, чтобы сократить до минимума источник загрязнения.

В. В. Браннок и С. М. Бертхольд [3] в качестве внутреннего стандарта использовали литий, тем самым снизив влияния, оказываемые различиями в концентрации растворенных солей, а также в вязкости между стандартными и анализируемыми растворами. Этот внутренний стандарт снижает также отклонения в отсчетах на фотометре, обусловленные изменением характера пламени из-за небольших колебаний давления газа и сжатого воздуха. Они заменяли прибор Перкин Эльмер, модель 52с, в то время как Дж. П. Райли [11] пользовался простым, но довольно точным пламенным фотометром, изготовленным фирмой «Эванс электро-селениум». О более совершенной аппаратуре см. гл. 6.

Используя внутренний стандарт по Л. Шапиро и В. В. Бранноку [16], можно применять следующий метод.

1. Добившись устойчивого пламени, оставляют прибор приблизительно на 30 мин для прогрева.

2. Готовят раствор внутреннего стандарта, содержащий 200 мл запасного раствора сульфата лития, разбавлением до 2 л дистиллированной водой. Указанный запасной раствор сульфата лития должен содержать 184,4 г $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, растворенные в 10 л дистиллированной воды, и храниться в бутылки из пирекса или полимерного материала.

3. Готовят запасной раствор, содержащий 1,584 г сухого хлорида калия в 2 л дистиллированной воды. Этот раствор содержит 0,5 мг/мл окиси калия.

4. Готовят запасной раствор, содержащий 1,886 г сухого хлорида натрия в 2 л дистиллированной воды. Этот раствор содержит 0,5 мг/мл окиси натрия.

5. Готовят стандартные растворы окиси калия с содержанием в каждом растворе 50 мл запасного раствора Li_2SO_4 , разбавляя 5, 10, 20, 40, 60 и 100 мл запасного раствора хлорида калия до 1 л дистиллированной водой. Эти стандартные растворы будут содержать соответственно 0,5; 1; 2; 4; 6; 8 и 10% окиси калия.

6. Таким же путем готовят стандартные растворы окиси натрия, содержащие Li_2SO_4 .

7. К 25 мл анализируемых растворов Б добавляют 25 мл дистиллированной воды и 50 мл внутреннего стандарта, который содержит 200 мкг/мл лития. Хорошо перемешивают в стакане из пирекса или полимерного материала.

8. Когда пламя достигнет устойчивой нулевой отметки, вводят пробу стандартного раствора окиси калия или натрия и устанавливают показание гальванометра на отметку 50.

9. Удаляют стакан, содержащий стандартный раствор, и после промывки трубки распылителя вводят анализируемый раствор Б, в котором также содержится внутренний стандарт лития.

10. Реакция гальванометра на раствор Б будет прямо пропорциональна концентрации окиси калия или натрия в их стандартных растворах.

Рекомендуется сделать для каждого анализируемого раствора несколько отсчетов на различных уровнях концентрации стандартного раствора. Средние значения этих отсчетов помогут найти процентное содержание окиси калия или натрия в пробе из выражения

$$X = \frac{Y - Y_1}{Y_2 - Y_1} (X_2 - X_1) + X_1,$$

где X — концентрация окиси калия или натрия в исследуемом растворе; X_1 — их концентрация в наиболее разбавленном стандартном растворе; X_2 — содержание K_2O или Na_2O в наиболее концентрированном стандартном растворе; Y — отсчет, соответствующий анализируемому раствору; Y_1 — отсчет, соответствующий разбавленному стандартному раствору, и Y_2 — отсчет, соответствующий концентрированному стандартному раствору.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Раствор Б для этой цели использовать нельзя, так как соединения закисного железа в процессе его подготовки полностью окисляются. Раствор, содержащий закисное железо, должен быть получен из породы способом, исключающим окисление. Определение закисного железа в растворе со времени разработки этого метода Л. А. Сарвером в 1927 г. [12] не претерпело существенных изменений. Его сущность заключается в титровании раствора стандартным раствором бихромата с индикатором дифениламином до появления фиолетовой окраски. В ряде случаев трудно установить конец реакции, так как эта окраска исчезает. При работе с автоматическим титратором (см. рис. 21) реакция фотоэлемента настолько быстра и чувствительна, что этот фактор полностью сглаживается. Если анализируемый образец содержит очень малое количество FeO , конечную точку титрования делают более четкой путем добавления небольшого количества раствора соли Мора.

Стандартный метод для определения закиси железа в большинстве типов пород заключается в следующем.

1. Берут навеску 0,500 г измельченной породы в платиновый тигель емкостью приблизительно 100 мл.

2. Добавляют 20 мл серной кислоты (1 : 3), закрывают тигель и осторожно поднимают температуру до кипения.

3. Оставляют тигель до охлаждения и затем осторожно добавляют приблизительно 10 мл фтористоводородной кислоты, закрывают, снова доводят до кипения и кипятят около 15 мин.

4. Тем временем готовят раствор из 10 г борной кислоты и 400 мл дистиллированной воды в стакане емкостью 800 мл. Раствор тщательно перемешивают, чтобы полностью растворить борную кислоту.

5. Тигель с кипящей жидкостью переносят в стакан, удерживая сначала крышку на тигле с помощью палочки для перемешивания. Погружают его полностью в раствор борной кислоты и снимают крышку, чтобы содержимое тщательно перемешалось в борной кислоте.

6. После этого добавляют 10 мл индикатора, содержащего 0,2 г дифениламиносульфоната натрия в 1 л дистиллированной воды, к которой добавлен 1 л 85%-ной фосфорной кислоты.

7. Титруют раствор стандартным раствором бихромата, который готовят растворением 2,728 г чистого для анализа бихромата калия в 2 л дистиллированной воды. Этот раствор эквивалентен 2,000 мг/мл закиси железа.

8. Фиолетовая окраска в конечной точке титрования должна сохраняться по меньшей мере 20 сек, чтобы реакция полностью закончилась.

Процентное содержание закиси железа равно 0,4 объема бихромата в миллиметрах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА И ВОДЫ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Определение двуокиси углерода во всех типах пород представляет еще много проблем, так как в некоторых случаях этот компонент может составлять до 37% состава образца. Пользоваться при- водимыми ниже методами нужно критически из-за слабого контроля за включениями окклюдированных объемов этого газа, выделяемого из воздушного пространства, которое существует даже в частицах измельченных проб. Кроме того, излишнее измельчение образцов пород может привести к окислению карбонатных минералов, что ведет к значительной потере двуокиси углерода.

Л. Шапиро и В. В. Браннок [15, 16] используют устройство, именуемое «карбонатной трубкой» (рис. 22), в которой объем газа, выделяемый из образца при обработке кислотой, калиброван непосредственно в единицах содержания двуокиси углерода в пробе. При калибровке предпочтительно использовать образец плавикового шпата № 79 Национального Бюро Стандартов США, который содержит 0,97% двуокиси углерода. Метод заключается в следующем.

1. При помощи сухой воронки вводят 1,03 г образца плавикового шпата на дно карбонатной трубки.

2. К пробе для предотвращения выделения водорода, который может образоваться в результате загрязнения пробы железом и реакции его с соляной кислотой, добавляют 2 мл 3%-ного раствора хлорида ртути ($HgCl_2$).

3. Наполняют карбонатную трубку до метки сравнительно легким моторным маслом.

4. Наклоняют трубку, чтобы вытеснить воздух из бокового отвода, и затем снова устанавливают ее в вертикальное положение.

5. Добавляют 2 мл соляной кислоты (1 : 1) и наклоняют трубку так, чтобы боковой отвод находился в вертикальном положении; теперь в него попадет вся образовавшаяся двуокись углерода.

6. Нагревают пробу и кислоту и кипятят 2 или 3 мин.

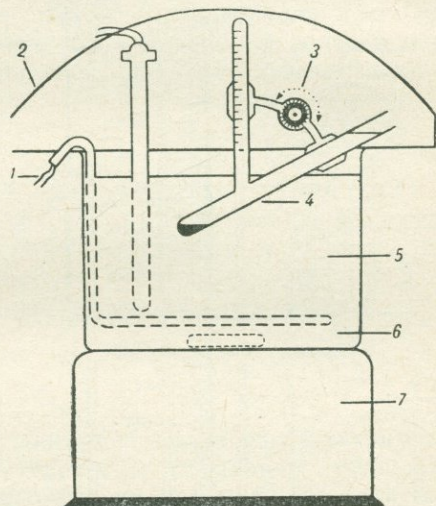


Рис. 22. Прибор для определения двуокиси углерода в силикатных породах.

1 — электронагреватель; 2 — термостат; 3 — поворотный лимб; 4 — карбонатная трубка; 5 — масляная баня; 6 — магнит; 7 — магнитная мешалка.

7. Быстро охлаждают трубку под водяным краном и отмечают положение мениска на боковом отводе. Эта отметка на шкале будет соответствовать 1% содержания двуокиси углерода.

8. Повторяют эту операцию без введения анализируемой пробы, а затем с 0,206; 0,412; 1,54; 1,85 и 2,06 г стандартного образца. Эти операции дают калибровочные отметки соответственно для 0; 0,2; 0,4; 1,5; 1,8 и 2% содержания двуокиси углерода. Боковой отвод затем может быть откалиброван с интервалами по 0,1%, которые позволяют более точно измерять газ, выделяющийся из образцов.

9. Из 1 г измельченной породы в карбонатной трубке может быть получен прямой отчет содержания двуокиси углерода. Во многих случаях это устройство дает удовлетворительные результаты, но работа с ним требует некоторых навыков. Если проба содержит более 6% двуокиси углерода, то желательно добавить к ней 1 г кристаллического хлорида ртути и покрыть 2 мл насыщенного раствора того же соединения. Обычно пробу разлагают нагреванием в интервале 115—120° С (см. рис. 22).

Следующий метод, описываемый впервые, сначала был предложен для быстрого определения двуокиси углерода в известняках. Он имеет преимущество по сравнению с методом

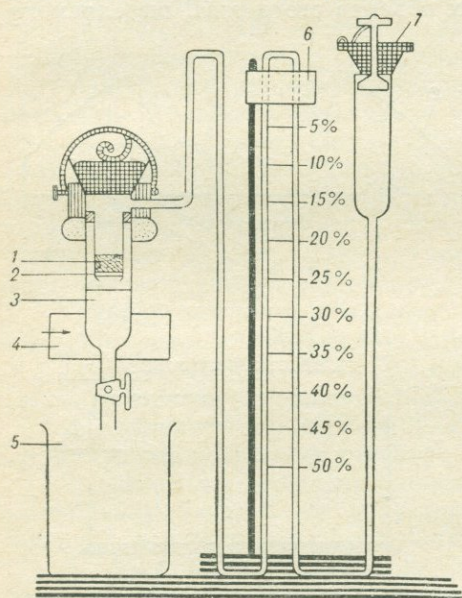


Рис. 23. Аппаратура для определения карбонатов в известняках и других породах (предложена В. Д. Эвансом, сконструирована Ф. Банкрофтом и В. Вильсоном, университет в Ноттингеме).

1 — проба; 2 — фильтр; 3 — кислота; 4 — электронагреватель; 5 — стакан для слива; 6 — шкала; 7 — блок регулировки давления.

карбонатной трубки, заключающееся в возможности взвешивания точных количеств стандартных и анализируемых образцов (рис. 23). Техника метода аналогична предыдущей, а объем двуокиси углерода измеряется непосредственно по калибровочной шкале манометра.

Ни один из этих методов не свободен от ошибок, связанных с выделением влаги вместе с двуокисью углерода. Некоторые исследователи пытались определять их совместно. Для определения воды Л. Шапиро и В. В. Браннок [16] все еще применяют метод отгонки ее из образца и поглощения кусочком сухой фильтровальной бумаги. Это сравнительно приемлемый метод по скорости, но он дает приблизительное определение общего содержания воды в образце. Характер результатов зависит от точности, с которой кусочек фильтровальной

бумаги может быть взвешен до и после контакта с водой, выделяющейся из образца.

А. В. Гровс [4] разработал более надежный метод определения воды в силикатных породах. Учитывая, что некоторые минералы не выделяют воду даже при 1000°C , он предложил использовать флюсы. Но и в этом случае проходит очень много времени, прежде чем температура трубки позволяет снимать показания. В принципе метод заключается в нагревании сухого измельченного образца в трубке для сжигания, через которую пропускают азот или аргон, перенося пары воды в адсорбент, например силикагель или подходящее молекулярное сито. Заранее точно определяют массу адсорбента, а по увеличению массы получают непосредственные данные о содержании воды в образце.

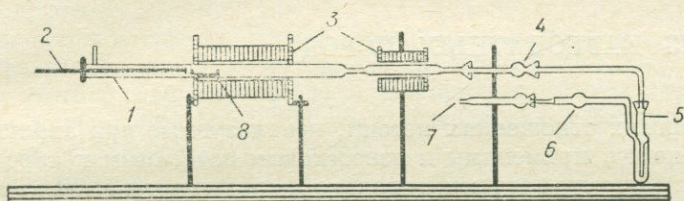


Рис. 24. Прибор для одновременного определения двуокиси углерода и воды.

Дж. П. Райли [10, 11] провел обширное исследование различных методов определения воды и в результате предложил установку из двух печей 3, снабженную адсорбционными трубками, которые избирательно поглощают воду и двуокись углерода из нагреваемых образцов пород (рис. 24). Через вторую печь проходит кварцевая трубка, содержащая медную проволоку и пемзу с серебром. Поглотительная трубка 4 для воды наполняется безводным перхлоратом магния, а трубка для двуокиси углерода 7 — слоем соды с асбестом и слоем безводного перхлората магния. Для проб, содержащих более 0,5% серы, между трубками для поглощения воды и двуокиси углерода включают барботер 5, наполненный трехокисью хрома. Боковой отвод 6 барботера наполняют перхлоратом магния. Образцы большинства пород должны нагреваться до 1100°C , а ставролит, топаз, эпидот и тальк выделяют воду минимум при 1200°C .

Перед работой всю аппаратуру нужно продувать азотом в течение приблизительно 30 мин. При выполнении каждого определения снимают обе поглотительные трубки, вытирают их насухо и тщательно взвешивают. Далее вводят навеску измельченной породы (0,5—1,5 г), содержащуюся в предварительно прокаленной лодочке 8 из окиси алюминия емкостью 2 мл, покрытой кусочком никелевой фольги. Если образец содержит значительные количества серы или фторидов, его покрывают слоем свежепрокаленной окиси магния. Затем лодочку вводят в конец трубки 1 для сжигания. Затвор удаляют и, когда трубка 1 освободится от воздуха продувкой газом-

носителем (азотом), лодочку продвигают стержнем 2 из нержавеющей стали в горячую зону на 0,5—1 ч.

Затем поглотительные трубки удаляют, тщательно протирают и снова взвешивают. По разнице в массе каждой из трубок определяют содержание воды и двуокиси углерода в образцах пород. Присутствие графита или органического углерода может привести к серьезным ошибкам в определении двуокиси углерода, так как эти соединения часто сгорают до двуокиси углерода во влажном потоке азота. Такие помехи можно свести до минимума, если заменить азот аргоном. Длительный опыт эксплуатации этой аппаратуры показывает, что она является наиболее эффективной при одновременном определении в породах двуокиси углерода и воды.

АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Во многих отношениях методы, используемые при анализе силикатных пород, применимы к известковым осадочным и карбонатным породам. Поэтому мы укажем только на различия в технике анализа.

КРЕМНЕЗЕМ

Определение кремнезема в карбонатных и силикатных породах различается лишь тем, что в первом случае для расчетов надо брать большую навеску — 200 мг, хотя для калибровки используется прежнее количество — 50 мг стандарта.

ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ

Для определения окиси алюминия в карбонатных породах также требуется 200 мг пробы. Во всех других отношениях анализ выполняется как для силикатных пород.

ДВУОКИСЬ ТИТАНА, ОБЩЕЕ ЖЕЛЕЗО, ОКИСЬ МАРГАНЦА

Определение этих соединений в карбонатных породах выполняется как для силикатных пород.

ПЯТИОКИСЬ ФОСФОРА

Если порода содержит менее 2,5% пятиокиси фосфора, то ее определение выполняется как для силикатных пород. В случаях повышенного содержания пятиокиси фосфора применяют метод, предложенный Л. Шапиро и В. В. Бранноком [16].

1. Готовят стандартный раствор пятиокиси фосфора, используя 0,4430 г фосфатной породы (образец № 566 Национального Бюро

Стандартов США). Помещают навеску в стакан емкостью 400 мл и добавляют 50 мл дистиллированной воды и 10 мл концентрированной азотной кислоты. Стакан закрывают, кипятят около 5 мин, оставляют до охлаждения, добавляют 200 мл дистиллированной воды, 16 мл серной кислоты (1 : 1) и фильтруют. Фильтрат разбавляют до 500 мл в мерной колбе.

2. Растворы анализируемых проб готовят тем же путем или аналогично раствору Б из силикатных пород.

3. Переносят две аликвотные части (15 мл) стандартного раствора и по 15 мл каждого из анализируемых растворов в мерные колбы емкостью 100 мл каждая.

4. В каждую колбу добавляют 5 мл серной кислоты (1 : 7).

5. Повторяют эту процедуру, чтобы получить аналогичный объем холостой пробы.

6. Добавляют в каждую пробу 25 мл раствора реагента, который готовят растворением 5 г ортованадата натрия ($\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) в 400 мл азотной кислоты (1 : 1) и добавлением к раствору 66 г молибдата натрия ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в 400 мл воды. Хорошо перемешивают и разбавляют до 2 л водой.

7. Разбавляют каждую колбу до 100 мл и оставляют стоять по крайней мере на 15 мин перед определением процента пропускания света на спектрофотометре при длине волны 430 нм, используя в качестве раствора сравнения холостую пробу.

8. В процессе этой операции приготавливают 3 объема стандартного раствора для построения калибровочного графика на пятиокись фосфора. Если взять 15; 30 и 45 мл стандартного раствора, то они будут соответствовать 14; 28 и 42% пятиокиси.

Процентное содержание пятиокиси фосфора может быть определено по графику после получения величин абсорбции (см. рис. 16).

ОКИСЬ НАТРИЯ И ОКИСЬ КАЛИЯ

Определение содержания этих соединений выполняется как для силикатных пород.

ОКИСЬ КАЛЬЦИЯ И ОКИСЬ МАГНИЯ

В карбонатных породах окись кальция представляет собой главный компонент пробы. Ее процентное содержание можно определять вычитая количество окиси магния из суммарного содержания этих двух окислов.

Благодаря более высокой концентрации кальция и магния в карбонатных породах (по сравнению с силикатными породами), они совместно определяются визуальным титрованием или при помощи нового автоматического титратора (см. рис. 21). Приводим метод, описанный Л. Шаширо и В. В. Бранноком [16].

1. Готовят стандартный раствор кальция и магния из раствора природного карбоната кальция с низким содержанием щелочных металлов. Следует учитывать, что чистый углекислый кальций содержит 56% окиси кальция. Стандартный раствор приготавливают растворением 0,5 г углекислого кальция в 25 мл дистиллированной воды и 5 мл азотной кислоты при кипячении в стакане. После охлаждения в раствор добавляют 8 мл серной кислоты (1 : 1) и доводят объем до 250 мл в мерной колбе. Раствор сульфата магния готовят растворяя 6 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1 л дистиллированной воды.

2. Переносят две аликвотные части по 25 мл стандартного раствора наряду с аликвотными частями анализируемых растворов в серию стаканов емкостью 400 мл.

3. В каждый стакан добавляют 5 мл 10%-ного раствора хлорида гидроксилamina и оставляют стоять по крайней мере на 5 мин.

4. Добавляют в каждый стакан 200 мл дистиллированной воды, затем вводят 5 мл комплексообразователя, содержащего 64 г цианида калия, растворенного в 600 мл воды и 400 мл триэтаноламина.

5. В каждый стакан добавляют 25 мл буферного раствора, содержащего 66 г хлорида аммония в 500 мл воды, и 500 мл концентрированного аммиака.

6. В каждый стакан добавляют 2 мл раствора сульфата магния, содержащего 6 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1 л воды, что дает стандартный раствор окись кальция + окись магния и обеспечивает добавку известного количества окиси магния к каждому анализируемому раствору. Все это помогает колориметрическому определению конечной точки титрования.

7. Пользуясь автоматическим титратором, титруют пробы ЭДТА с индикаторами 1 мл 0,5%-ного раствора эриохромчерного Т и 1 мл 0,02%-ного раствора метилового красного.

$$C_{CaO+MgO} = \frac{56,0}{V_{cp \ 25 \ ml \ ст}} \cdot \downarrow V_{25 \ ml \ ан},$$

где $V_{cp \ 25 \ ml \ ст}$ — средний объем ЭДТА, затраченный на 25 мл стандартного раствора; $V_{25 \ ml \ ан}$ — объем ЭДТА, затраченный на титрование 25 мл анализируемых проб.

Процентное содержание окиси кальция и магния, полученное таким путем, может быть использовано для расчета содержания окиси кальция, если из него вычесть процентное содержание окиси магния, умноженное на 1,39.

В тех случаях, когда концентрация окиси магния достигает приблизительно 2%, ее определяют титрованием с раствором эриохромчерного Т после осаждения кальция в виде оксалата. Если концентрация меньше, то более эффективной будет методика, применяемая в случае силикатных пород.

АНАЛИЗ ФОСФАТНЫХ ПОРОД

Во многих случаях метод, применяемый для силикатных пород, пригоден и для фосфатных. С другой стороны, необходимо помнить, что фосфатные породы обычно содержат фтор, который занижает значения, получаемые для окиси алюминия. В богатых фосфатами породах содержание пятиоксида фосфора определяют по той же методике, что и в случае карбонатных пород, но для титрования объем анализируемых растворов должен быть разбавлен до соответствующего уровня. В целом, методы, охватываемые анализом силикатных и карбонатных пород, обеспечивают геохимика необходимыми аналитическими данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bardors J. M. G., Taylor J. K. — *Electrochem. Soc. Trans.*, 1947, № 92, p. 437.
2. Betz J., Noll C. A. — *J. Am. Water Works Assoc.*, 1950, № 42, p. 49.
3. Brannock W. W., Berthold S. M. — *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1953, № 992, p. 1.
4. Groves A. W. *Silicate analysis*, 2nd ed. Allen and Unwin, London, 1951, 336 pp.
5. Hegemann F., Zoellner H. — *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 1952, № 29, S. 68.
6. Hillebrand W. F. — *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1900, № 176, 52 pp.
7. Kitson R. E., Mellon M. G. — *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1944, № 16, p. 379.
8. Kralheim A. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1947, № 37, p. 585.
9. Parker C. A., Goddard A. P. — *Anal. Chim. Acta*, 1950, № 4, p. 577.
10. Riley J. P. — *Analyst*, 1958a, № 83, p. 42.
11. Riley J. P. — *Anal. Chim. Acta*, 1958b, № 19, p. 413.
12. Sarver L. A. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, № 49, p. 1472.
13. Scholes P. H., Smith D. V. — *Analyst*, 1958, № 83, p. 615.
14. Shapiro L., Brannock W. W. — *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1952, № 1036C, 42 p.
15. Shapiro L., Brannock W. W. — *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1956, № 1636-C, 56 p.
16. Shapiro L., Brannock W. W. — *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1962, № 1144-A, 62 p.
17. Vogel A. L. *Quantitative Inorganic analysis*, 3rd ed. Longmans, London, 1962, 1216 p.
18. Washington H. S. *The chemical analysis of rocks*. Wiley, New York, N. Y., 1932, 506 p.
19. Yoe J. H., Armstrong A. R. — *Anal. Chem.*, 1947, № 19, p. 100.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВТОРОСТЕПЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ*

ВВЕДЕНИЕ

В дополнение к химическим данным, касающимся основных окислов, время от времени необходима аналитическая информация о так называемых второстепенных элементах. Поэтому мы отобрали методы анализа, охватывающие большинство элементов и обеспечивающие как качественную, так и количественную информацию о них. Выбор в каждом случае основывался на комплексе требований. Во-первых, метод должен быть простым, но достаточно точным. Во-вторых, он должен позволять применять обычное лабораторное оборудование для силикатного анализа. Наконец, метод не должен подразумевать использования труднодоступных или дорогих химикатов. С другой стороны, мы обращаем внимание на альтернативные методы, что позволит аналитику сравнить выбранный метод анализа с другими. Элементы приведены в алфавитном порядке.**

СУРЬМА (Sb)

Атомная масса	121,76
Удельная масса	6,62
Температура плавления	630° C
Температура кипения	1440° C

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Сурьма встречается и в самородном состоянии, но обычно в виде серого или черного с переливами сульфида, называемого стибнитом или антимонитом (Sb_2S_3), который является основным промышленным источником сурьмы. К другим минералам сурьмы относят сенарантимонит (Sb_2O_3), валентинит (Sb_2O_3), сервантит ($Sb_2O_3 \times \times Sb_2O_5$), кермезит ($2Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$), джемсонит ($2PbS \cdot Sb_2S_3$), фамантинит ($3Cu_2S \cdot Sb_2S_5$) и бурнонит [$3(PbCu_2)S \cdot Sb_2S_3$]***.

* В этой главе приведены методы определения второстепенных элементов, иногда малопримгодные для анализа минерального сырья. В связи с этим приводим ряд руководств, доступных советскому читателю [58—65]. — *Прим. пер.*

** В порядке английского алфавита. — *Прим. пер.*

*** Правильнее формулу писать как $CuPbSbS_3$. — *Прим. ред.*

ОБНАРУЖЕНИЕ

Сероводород осаждает окрашенные в оранжевый цвет сульфиды сурьмы из крепких солянокислых растворов. Осаждающийся при этом хлорид мышьяка (III) можно удалить кипячением, так как он достаточно летуч.* При нагревании со смесью для сплавления (карбонаты калия и натрия) минералы, содержащие сурьму, дают густой белый дым. Добавление солей сурьмы к водным растворам тетраэтилпроламины (родамина Б) меняет красную окраску на фиолетовую или синюю с выделением тонковзвешенного осадка. Соли трехвалентной сурьмы дают зеленый осадок с хромовой кислотой, в то время как соли пятивалентной сурьмы выделяют иод из растворов иодида калия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Быстрота и точность объемных методов определения сурьмы привели к ограниченному применению гравиметрических методов. При анализе пород и минералов часть сурьмы улетучивается, а часть остается с кремнеземом в виде оксихлорида. Она также загрязняет осадки окиси алюминия, если ее предварительно не выделить сероводородом в кислом растворе, с определением по следующей методике.

1. Осаждают мышьяк сероводородом и фильтруют. Фильтрат содержит оставшуюся сероводородную группу металлов.

2. Разбавляют фильтрат двойным объемом теплой воды и насыщают сероводородом для осаждения сурьмы и других металлов. Фильтруют и сушат осадок.

3. Растворяют сурьму, находящуюся в осадке, в 5—10 мл щелочного раствора (60 г сульфида натрия + 40 г гидрата окиси натрия на 1 л дистиллированной воды).

4. Фильтрат, содержащий сурьму, подкисляют концентрированной соляной кислотой и определяют, пользуясь 0,1 н. раствором бромата калия ($KBrO_3$) с четырьмя каплями индикатора метилового оранжевого. Титрование проводят при температуре кипения раствора до обесцвечивания индикатора. Конечная точка титрования наступает медленно, поэтому при добавлении бромата калия необходимо особое внимание. Следы железа и меди оказывают влияние на окраску растворов (1 мл 0,1 н. раствора бромата калия эквивалентен 0,006088 г сурьмы). Может быть рекомендован также метод с применением тетраацетата свинца, разработанный А. Беркой и др. [13].

* Необходимо помнить, что пары хлорида мышьяка (III) очень ядовиты. —
Прим. ред.

МЫШЬЯК (As)

Атомная масса	74,91
Удельная масса:	
кристаллическое состояние	5,73
аморфное состояние	4,72
Температура плавления (кристаллическое состояние)	850° C
Температура сублимации	554° C

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Мышьяк находят в самородном состоянии, а также в большинстве минералов группы пирита и в сере. К основным минералам относят белый мышьяк, называемый также арсенолитом (As_2O_3), аурипигмент (As_2S_3), реальгар (AsS), арсенопирит ($FeAsS$), кобальтин ($CoAsS$), никелин ($NiAs$) и смальтин ($CoAs_2$).

ОБНАРУЖЕНИЕ

При нагревании соединений мышьяка на древесном угле возникает белый налет и выделяется чесночный запах. При нагревании в закрытой трубке с карбонатом натрия образуется черное зеркало мышьяка. Из концентрированных солянокислых растворов сероводород осаждает сульфид мышьяка (III). Следовые количества мышьяка могут быть обнаружены при помощи фильтровальной бумаги, обработанной хлоридом или бромидом ртути (II). Трехокись мышьяка образует на ней розовое пятно.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Кислые растворы мышьяка нейтрализуют гидроокисью натрия или калия, а также карбонатом, пользуясь в качестве индикатора фенолфталеином. Затем раствор делают слабокислым, для чего добавляют 2—3 г карбоната натрия и титруют 0,1 н. раствором иода. В качестве индикатора применяют крахмал, конечную точку регистрируют при появлении исчезающей синей окраски (1 мл 0,1 н. раствора иода эквивалентен 0,003746 г мышьяка или 0,004946 г трехоксида мышьяка).

БАРИЙ (Ba)

Атомная масса	137,36
Удельная масса	3,78
Температура плавления	850° C
Летучесть	950° C

* В реакции участвует мышьяковистый водород, который получают восстановлением окисных соединений мышьяка в кислой среде цинковой пылью. — *Прим. ред.*

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Барий обычно распространен в виде барита (BaSO_4), витерита (BaCO_3) и баритокальцита ($\text{BaCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$). Он распространен также в полевошпатовых породах в ассоциации со стронцием и никогда не встречается в самородном состоянии.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Барий осаждается в виде карбоната вместе со стронцием и кальцием при добавлении аммиака и карбоната аммония к фильтрату металлов группы сульфида аммония. От стронция и кальция отделяется осаждением желтого хромата бария (BaCrO_4) из разбавленного уксуснокислого раствора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Теперь барий обычно определяют при помощи пламенного фотометра. Для объемного анализа раствор, содержащий барий, насыщают аммиаком и затем нагревают до 70°C . Затем добавляют 0,1 н. раствор бихромата калия, помешивая при этом раствор, пока не осядет весь хромат бария. Жидкость должна иметь бледно-желтую окраску из-за присутствия небольшого избытка реагента. Фильтруют и промывают осадок, потом растворяют его избытком 0,1 н. раствора соли Мора, содержащего свободную серную кислоту. Избыток закисного железа титруют 0,1 н. стандартным раствором перманганата калия. Объем 0,1 н. раствора соли Мора минус объем, затраченный при титровании перманганатом, помноженный на 0,004579, дает массу бария в растворе.

Хромат бария может быть также растворен в 50—100 мл разбавленной соляной кислоты, к которой добавляют около 2 г сухого иодида калия. Освободившийся иод можно оттитровать 0,1 н. раствором тиосульфата с индикатором — крахмалом (1 мл 0,1 н. тиосульфата эквивалентен 0,004579 г бария).

БЕРИЛЛИЙ (Be)

Атомная масса	9,02
Удельная масса	1,85
Температура плавления	1350°C

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Бериллий главным образом находят в берилле ($3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2$), а также в хризоберилле ($\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), гельвине $[(\text{ZnFe})_2(\text{Fe}_2\text{S})\text{Be}(\text{SiO}_4)_3]$, лейкофаните $[\text{NaCaBeF}(\text{SiO}_3)_2]$, гамбергите $[\text{Be}_2(\text{OH})\text{VO}_3]$. Он также встречается вместе с иттрием, цирконием и церием в гадолините $[\text{Be}_2\text{Fe}(\text{YO})_2(\text{SiO}_4)_2]$.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Разбавленные растворы бериллия окрашиваются в васильково-синий цвет от добавления нескольких капель хинализарина, растворенного в спирту или щелочи. Для исключения помех от фосфатов, тартратов, железа и магния эти соединения нужно перед реакцией удалить из растворов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

К. Мотогима [50] применял при экстракции и определении бериллия 2-метил-8-оксихинолин, однако при этом возникали помехи от висмута, кадмия, кобальта, меди, индия, железа, никеля, олова, титана и цинка. Все эти ионы, за исключением титана, можно удалить на ртутном катоде. Кадмий, медь, железо, никель и цинк могут быть также замаскированы цианидом или частично удалены экстракцией хлороформом при $\text{pH} = 4,5 \div 5,0$. К 35 мл слабокислого раствора, содержащего 30 мкг бериллия, добавляют 3 мл 1%-ного раствора 2-метил-8-оксихинолина, растворенного в 2%-ной уксусной кислоте, и 5 мл 10%-ного раствора хлорида аммония. Устанавливают $\text{pH} = 8$ при помощи 2М раствора аммиака и отстаивают 30 мин перед экстракцией хлороформом. Сушат экстракт безводным сульфатом натрия и определяют экстинкцию по отношению к холостой пробе при 380 нм.

ВИСМУТ (Bi)

Атомная масса	209,0
Удельная масса	9,7474
Температура плавления	271° С
Температура кипения	1450° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Висмут встречается в самородном состоянии, но обычно связан с серебром, золотом, медью, свинцом и другими металлами. Основными минералами являются висмутит, или висмутовая охра, и висмутин (Bi_2S_3). Окисел распространен в виде продукта разрушения других руд, в то время как сульфид находят главным образом в ассоциации с оловом.*

ОБНАРУЖЕНИЕ

Висмут осаждают из кислых растворов сероводородом в виде коричневого сульфида висмута (Bi_2S_3), нерастворимого в сульфиде аммония. На фильтровальную бумагу, обработанную цинхолином, наносят каплю слабокислого раствора висмута, которая дает оранжево-красное пятно [25].

* Со свинцом, медью и серебром висмут образует также многочисленные теллуриды и сульфосоли. — *Прим. ред.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Раствор висмута, свободный от заметных количеств олова и сурьмы, осторожно нагревают и свободную кислоту нейтрализуют аммиаком до появления слабой опалесценции. Подкисляют 1—3 мл разбавленной соляной кислоты и осторожно перемешивают. Затем смесь оставляют на час на кипящей водяной бане и образующийся оксихлорид висмута отфильтровывают через взвешенный тигель Гуча. Его сушат при 100°C и взвешивают в виде хлористого висмута ($\text{BiOCl} \cdot 0,8024 = \text{Bi}$). В. Ф. С. Картрайт [14] показал, что при медленном гидролизе формиата висмута с мочевиной образуются плотные, легко фильтрующиеся осадки, которые фактически свободны от свинца, присутствующего в растворе. К 200 мл раствора добавляют 2,5 мл муравьиной кислоты, 10 г мочевины и 1—2 капли индикатора бромкрезолового зеленого. Индикатор при $\text{pH} = 5$ приобретает сине-зеленую окраску, что указывает на полное осаждение. Осадок фильтруют, промывают, сушат при $105\text{—}110^{\circ}\text{C}$, хорошо прокаливают и для получения постоянной массы нагревают до 500°C (1 мг окиси висмута эквивалентен 0,8970 мг висмута).

Объемный метод с использованием цинхонина и иодида калия дает удовлетворительные результаты и основан на том, что нитрат висмута образует с этими реагентами малиновую или оранжевую окраску. Раствор должен быть свободным от свинца, мышьяка, сурьмы и олова. Эти элемент удаляют серной кислотой и сероводородом. Оставшиеся сульфиды растворяют в горячей азотной кислоте, затем нейтрализуют свободную кислоту постепенным добавлением разбавленного аммиака до появления в растворе тонких коллоидальных частиц. Добавляют 10—15 мл 10%-ного раствора карбоната аммония, смесь тщательно перемешивают и ставят на кипящую водяную баню по меньшей мере на 3 ч. Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой. Затем основные карбонаты висмута растворяют в минимальном количестве разбавленной азотной кислоты и доводят объем до 50 или 200 мл в зависимости от количества выделенного осадка. Раствор титруют, сравнивая со стандартным раствором нитрата висмута в присутствии цинхонина.

БОР (В)

Атомная масса	10,82
Удельная масса:	
аморфное состояние	2,45
кристаллическое состояние	2,55
Температура плавления:	
аморфное состояние	2200°C
кристаллическое состояние	2500°C
Температура сублимации (аморфное состояние)	2200°C
Температура кипения (кристаллическое состояние)	3500°C

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Бор распространен в виде буры, называемой иногда тонкаленитом или тинкалом ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), сассолина (H_3BO_2) или природной борной кислоты ($3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), улексита ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), колеманита ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), борацита ($\text{Mg}_7\text{Cl}_2\text{B}_{16}\text{O}_{30}$) и крамита ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Он также встречается с кальцием и алюминием в таких силикатах, как турмалин (боросиликат алюминия), датолит (боросиликат кальция) и аксинит (боросиликат кальция-алюминия).

ОБНАРУЖЕНИЕ

При добавлении боратов к раствору паранитробензазохромотроповой кислоты в концентрированной серной кислоте синяя окраска раствора меняется на зеленовато-синюю. На окраску оказывает влияние присутствие окислителей и фторидов [39]. Другой способ обнаружения состоит в добавлении нескольких капель уксусной кислоты с 2—3 каплями спиртового раствора куркумы к спиртовой вытяжке из пробы. Смесь разбавляют водой и выпаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане. Если бор присутствует в виде борной кислоты в количестве до 0,001 мг, то остаток окрасится в красновато-коричневый цвет. Добавление капли раствора гидроксида натрия возвращает остатку его голубовато-черную окраску.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

В гравиметрическом методе, разработанном Дж. А. Гантье и П. Пиньяром [28], бор осаждается в виде боротартрата бария. Переносят аликвотную часть (10 мл) раствора, свободного от бария, в мерную колбу емкостью 100 мл. Доводят объем до метки смесью реагента (13 г хлорида бария, 240 г хлорида аммония и 14 г винной кислоты, растворенные в 1 л дистиллированной воды), содержащей гидрат окиси аммония в количестве 0,1 своего объема. Раствор отстаивают 2 ч, затем фильтруют и осадок взвешивают в виде боротартрата бария.

Объемным способом барий может быть определен по его избытку в фильтрате, полученном по вышеуказанному гравиметрическому методу. 10 мл этого фильтрата разбавляют точно до 100 мл дистиллированной водой. Переносят 10 мл этого раствора в коническую колбу и добавляют 10 мл концентрированного аммиака, 15 мл дистиллированной воды, 50 мл этанола и несколько капель индикатора (0,1%-ный спиртовой раствор фталеина пурпурного). Титруют стандартным раствором ЭДТА (1 мл 0,01М ЭДТА эквивалентен 0,04328 мг бора или 0,38143 мг буры).

БРОМ (Br)

Атомная масса	79,916
Удельная масса	3,1883
Температура плавления	-7,3° С
Температура кипения	58,7° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Бром встречается в соединениях и обычно связан с солончаками и продуктами испарений, а также распространен в угле. Главным образом его получают в виде побочного продукта при выработке соли и при обработке морской воды.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Нитрат серебра дает бледно-желтый осадок бромида серебра. Для фуксиновой реакции используют запасной раствор, содержащий 10 мл 0,1%-ного раствора фуксина, разбавленного 100 мл 5%-ного раствора сернистой кислоты. Раствор оставляют охлаждаться до обесцвечивания, потом берут 25 мл и смешивают с 25 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл серной кислоты. Для проведения качественных реакций используют аликвотные части этого раствора в количестве 5 мл на 1 мл анализируемого раствора. Бром образует красновато-фиолетовую окраску, а хлор — желтую.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для объемных определений растворимых бромидов обычно принимают хлорную воду. Определение основано на выделении брома. Более надежен метод, применяемый для определения хлора (с. 123).

Раствор, содержащий бром, обрабатывают избытком 0,1 н. раствора нитрата серебра, а избыточное количество этого реагента определяют титрованием роданидом аммония, используя в качестве индикатора железные квасцы или эозин (1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра эквивалентен 0,007992 г брома).

КАДМИЙ (Cd)

Атомная масса	112,41
Удельная масса	8,65
Температура плавления	320° С
Температура кипения	767° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Гринокит (CdS) является редким минералом кадмия, обычно встречающимся вместе с рудами цинка.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Кадмий осаждается из раствора сероводородом. Желтый осадок отличен от мышьяка, сурьмы и олова (IV) своей растворимостью в аммиаке или отсутствием окраски в сульфиде аммония. В спиртовом

растворе дифенилкарбазида соли кадмия образуют красно-фиолетовый осадок, но это не строго специфическая реакция. Динитродифенилкарбазид образует с кадмием окрашенное в коричневый цвет соединение, которое со временем приобретает зеленовато-синюю окраску. При добавлении формальдегида изменение этой окраски ускоряется по не совсем понятной причине. Чтобы подавить влияние солей меди на динитродифенилкарбазид, обычно вводят избыток цианида калия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Гравиметрически кадмий обычно определяют в виде сульфида, осаждая его сероводородом и удаляя мышьяк, сурьму и олово при помощи аммиака. Цинковые руды растворяют в царской водке, а нерастворимый остаток удаляют фильтрованием. Фильтрат разбавляют по крайней мере в 10 раз по отношению к его первоначальному объему. Сульфид цинка удаляют соляной кислотой. В некоторых случаях кадмий удобнее определять электролитически с использованием в качестве электролита раствор цианида калия. К. Е. Мур и Т. А. Робинсон [49] показали, что реакция кадмия с 1-фенилтетразолон-5-тионом дает легко фильтруемый осадок, который можно высушить при 100° С без разложения. Несмотря на то что реагент не совсем избирателен, высокая чувствительность реакции кадмия позволяет использовать метод для гравиметрического определения (1 мг осадка эквивалентен 0,2408 мг кадмия).

К. Мар и Х. Оле [45] разработали метод отделения кадмия от цинка осаждением его 5%-ным раствором тиомочевины и солью Рейнеке $[\text{NH}_4\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ в дистиллированной воде. С помощью серной или соляной кислоты устанавливают кислотность раствора, содержащего кадмий, в пределах 0,1—1,0 н. и добавляют растворы тиомочевины и соли Рейнеке до тех пор, пока жидкость не примет темно-розовую окраску. Охлаждают раствор в ледяной бане, периодически помешивая, до полного осаждения. Осадок отфильтровывают и сушат при 110° С в течение 1 ч (1 мг осадка эквивалентен 0,1247 мг кадмия). В дальнейшем Дж. Р. Де Вое и В. В. Мейнке [21] доказали простоту и надежность этого метода определения кадмия в цинковых рудах.

УГЛЕРОД (С)

Атомная масса	12,01
Удельная масса:	
аморфное состояние	1,75—2,10
графит	2,25
алмаз	3,47—3,5585
Температура сублимации	3500° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Углерод встречается в виде алмаза, графита и аморфного углерода. Распространен в соединениях в виде карбонатов, а с водородом и азотом — в виде углеводородов в битуме, угле и нефти.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Углерод обычно узнают по внешнему виду и инертности по отношению к реагентам. При сжигании с кислородом или окислении хромовой и серной кислотами выделяется двуокись углерода, которая образует белый осадок карбоната кальция при пропускании ее через известковую воду.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Углерод обычно определяют в виде двуокиси углерода.

ЦЕРИЙ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Эти элементы расположены между лантаном (атомный номер 57) и лютецием (атомный номер 71). Их часто делят на следующие три группы.

Группа церия

	Атомный номер	Атомная масса
Лантан (La)	57	138,92
Церий (Ce)	58	140,13
Празеодим (Pr)	59	140,92
Неодим (Nd)	60	144,27
Прометий (Pm)	61	Неизвестна
Самарий (Sm)	62	150,43

Группа тербия

	Атомный номер	Атомная масса
Европий (Eu)	63	152,0
Гадолиний (Gd)	64	156,9
Тербий (Tb)	65	159,2

Группа иттрия

	Атомный номер	Атомная масса
Диспрозий (Dy)	66	162,46
Гольмий (Ho)	67	163,5
Иттрий (Y)	39	88,92
Эрбий (Er)	68	167,64
Тулий (Tm)	69	169,4
Иттербий (Yb)	70	173,04
Лютеций (Lu)	71	175,0

Эта классификация основана на растворимости двойных сульфатов калия или натрия и редкоземельных элементов в концентрированных растворах сульфата калия или натрия. Группа церия лишь слабо растворима, в то время как группа иттрия растворяется легко, а группа тербия занимает промежуточное положение. Полного разделения отдельных членов каждой группы, основанного на растворимости, достичь почти невозможно.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Редкоземельные элементы распространены исключительно широко, но минералами, содержащими значительные их количества, являются главным образом силикаты, фосфаты и танталаты. Среди силикатов гадолинит содержит иттриевую группу с небольшими количествами цериевой и тербиевой групп, в то время как церит состоит главным образом из силикатов цериевой группы.

Некоторые разновидности албанита содержат силикаты кальция, железа, алюминия и солей церия. Среди фосфатов монацит — наиболее важный источник церия, в то время как ксенотим представляет собой ортофосфат иттербия. Фергусонит является танталатом и ниобатом, а эвксенит — ниобо-титанатом иттриевой группы; самарскит (ниобо-танталат иттрия, железа и кальция) представляет собой один из перспективных источников элементов тербиевой группы.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Соли церия осаждаются аммиаком и перекисью водорода в виде желтых или красновато-коричневых перекисных соединений. Цериевую группу можно отличить от тербиевой и иттриевой по окраске платиноцианидов $R_2Pt(CN)_{12}$. Члены цериевой группы образуют желтые моноклинные кристаллы с 18 молекулами кристаллизационной воды. Члены тербиевой и иттриевой групп образуют красные ромбические кристаллы с 21 молекулой воды. Растворы редкоземельных элементов можно также различить по окраске. Растворы лантана, церия (III), гадолиния, тербия, иттрия, иттербия и лютеция обычно бесцветны, а растворы европия, эрбия и неодима имеют окраску от бледно-розовой до красновато-фиолетовой. Растворы церия (IV) окрашены в красновато-оранжевый цвет, в то время как самарий и гольмий дают желтые растворы. Растворы празеодима, диспрозия и тулия имеют зеленую окраску.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Наиболее надежными методами определения церия и других редкоземельных элементов являются спектрографические (см. гл. V).

ХЛОР (Cl)

Атомная масса	35,457
Температура плавления	-101,6° C
Температура кипения	-34,6° C

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Хлор встречается в соединениях с натрием, калием и магнием в виде таких хлоридов, как галит или природная соль ($NaCl$), сильвин (KCl) и карналлит ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Кроме того, он также

связан с медью, свинцом, серебром и другими элементами в породах, обычно содержащих много натрия и мало кремнезема, хотя кварц-содержащие рудные месторождения также содержат хлориды металлов.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Газообразный хлор легко обнаруживается по запаху, желтой окраске и способности выделять иод из иодидов, обесцвечивать лакмус, индиго и большинство органических окрашенных реагентов. Хлориды в отсутствие бромидов и иодидов образуют белые опалесцирующие или творожистые осадки в присутствии нитрата серебра. Двуокись марганца, перманганат калия и другие аналогичные окислители выделяют хлор из свободной соляной кислоты. В присутствии концентрированной серной кислоты и аммиака хлориды образуют белый дым.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Тонкоизмельченные породы или руды сплавляют приблизительно с пятикратным количеством карбоната калия. Плав выщелачивают горячей дистиллированной водой, раствор охлаждают и подкисляют азотной кислотой, пользуясь в качестве индикатора метиловым оранжевым. Смесь отстаивают несколько часов, образовавшийся осадок кремневой кислоты обрабатывают аммиаком. Затем смесь кипятят и фильтруют. Фильтр промывают горячей водой. Охлажденный фильтрат подкисляют азотной кислотой и добавляют к нему раствор нитрата серебра (4,8 г на 100 мл дистиллированной воды). Фильтруют смесь через бумажный фильтр или тигель Гуча и взвешивают фильтр с осадком хлорида серебра ($\text{AgCl} \cdot 0,2474 = \text{Cl}$). Нельзя оставлять фильтр на ярком свете, так как это приводит к покрытию поверхности осадка субхлоридом серебра (Ag_2Cl) с выделением свободного хлора.

ХРОМ (Cr)

Атомная масса	52,01
Удельная масса	7,1
Температура плавления	1615° C
Температура кипения	2200° C

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Хром обычно встречается в породах с высоким содержанием окиси магния и низким содержанием кремнезема. Основными минералами являются хромит или хромистый железняк ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) и крокоизит (PbCrO_4).

ОБНАРУЖЕНИЕ

Хром осаждается аммиаком в виде голубовато-зеленого осадка гидроокиси вместе с гидроокисями железа и алюминия. Ализариновый кислый с солями хрома образует окрашенные в оранжевый цвет лаки. Хроматы в присутствии ацетата серебра образуют окрашенные в красный цвет соли серебра, а в присутствии ацетата свинца — желтые соли свинца. Соли хромистой кислоты можно перевести в хроматы при помощи брома в щелочном растворе.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Гравиметрически хром в виде хромистой соли может быть осажден аммиаком в растворе, свободном от железа и алюминия. Гидроокись хрома прокаливают до постоянной массы и взвешивают в виде окиси хрома (молекулярный вес 152). Соляная и серная кислоты на осаждение влияния не оказывают (1 мг окиси хрома эквивалентен 0,6843 мг хрома). Объемным способом хром обычно определяют восстановлением хромата в кислом растворе, добавляя иодид калия и титруя освободившийся иод стандартным раствором тиосульфата натрия. Присутствие больших количеств магния, кальция, бария, стронция, цинка, кадмия, алюминия, никеля и кобальта не оказывают влияния даже в присутствии соляной и серной кислот. В процессе титрования, когда зеленая окраска восстановленного хрома (III) начнет преобладать над коричневатой-красной окраской свободного иода, добавляют небольшое количество раствора крахмала и продолжают титровать тиосульфатом до исчезновения синей окраски крахмала (1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия эквивалентен 0,001734 г хрома).

По методу жидкостной экстракции, предложенному Дж. П. МакКавени и Х. Фрайзером [47], для определения хрома используется ацетилацетон при $\text{pH} = 2$ в хлороформе. После экстракции и промывки объем объединенных органических экстрактов доводят до 50 мл, сушат добавлением 2 г безводного сульфата натрия и измеряют оптическую плотность при 560 нм.

КОБАЛЬТ (Co)

Атомная масса	58,94
Удельная масса	8,7918
Температура плавления	1480° C
Температура кипения	2900° C

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Основными минералами кобальта являются смальтин (CoAs_2), кобальтин (CoAsS), эритрин $[\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ и асболан или землистый кобальт, являющийся механической смесью окислов марганца, содержащий переменные количества окиси кобальта.

ОБНАРУЖЕНИЕ

При смачивании фильтровальной бумаги нейтральным или слабокислым анализируемым раствором и каплей раствора нитрозоафтола образуется коричневое пятно. Соли железа, меди, уранил-иона и палладия также дают аналогично окрашенные соединения. В присутствии этих соединений реакция становится более специфичной, если все соединения перевести в фосфаты (добавлением фосфата натрия) перед тем, как добавить нитрозоафтол.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Гравиметрически кобальт можно осадить из сильноокислых растворов путем добавления горячего раствора нитрита калия и фильтрования через тигель Гуча. Осадок промывают по меньшей мере 6 раз 10%-ным раствором ацетата калия или 5%-ным раствором нитрита калия. Для полного осаждения необходимо по крайней мере 6 ч, а процесс фильтрования иногда очень сложен. Осадок взвешивают в виде кобальтинитрита калия $[2K_3Co(NO_2)_6 \cdot 3H_2O]$.

Кобальт определяют также путем электролиза. Объемные методы из-за помех не столь эффективны, как гравиметрические. М. Копаница и Я. Долежал [41] разработали титриметрический метод с использованием феррицианида калия. К аликвотной части раствора, содержащего кобальт в разбавленной соляной кислоте, для удаления присутствующего железа добавляют карбонат бария. Если образуется осадок, его центрифугируют, около 150 мл раствора обрабатывают 0,5 г глицерина и при помощи едкого натра устанавливают $pH = 10$. Затем титруют 0,05М раствором феррицианида калия с потенциометрической установкой конечной точки титрования (1 мл 0,05М раствора эквивалентен 1,1788 мг кобальта). Метод применим для растворов, содержащих большие количества мышьяка, бария, кальция, хрома, меди, свинца, молибдена, никеля, вольфрама, урана и цинка, и не вызывает проблем, связанных с окислением, обычных при применении феррицианида.

НИОБИЙ (Nb)* И ТАНТАЛ (Ta)

Атомная масса	93,1 и 181,5
Удельная масса	8,4 и 16,6
Температура плавления	,	1950 и 2900° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Важными рудами этих элементов являются изоморфные серии окислов — от танталита $[(Ta, Nb)_2O_5 \cdot (Fe, Mn)O]$ до колумбита или ниобита $[(Fe, Mn)Nb_2O_6]$.

* В оригинале «Columbium (Cb)». — Прим. пер.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Обычно ниобий и тантал обнаруживают вместе как «земельные кислоты». Тонкоизмельченные минералы обрабатывают концентрированной соляной кислотой, добавляют азотную кислоту и выпаривают досуха. Остаток смачивают соляной кислотой и переводят в раствор разбавлением дистиллированной водой. Раствор кипятят и фильтруют, остаток промывают, обрабатывают теплым разбавленным аммиаком и для удаления вольфрама фильтруют. Остаток прокаливают в кварцевом тигле и сплавляют с бисульфатом калия, затем снова сплавляют с несколькими каплями концентрированной серной кислоты при низкой температуре. Плав растворяют в 20%-ной винной кислоте. Если теперь (в отсутствие нерастворимого кремнистого остатка) к нему добавить крепкую соляную кислоту, то образуется белый хлопьевидный осадок, который указывает на присутствие даже малого количества «земельных кислот».

Для обнаружения малых количеств ниобия осадок прокаливают и сплавляют с карбонатом калия. Прозрачный плав охлаждают и растворяют в небольшом количестве воды. Раствор обрабатывают избытком фосфорной кислоты и нагревают до тех пор, пока он не станет прозрачным. Добавляют к раствору цинковую пыль, которая в присутствии ниобия образует окраску от коричневой до чернильно-черной. Тантал при восстановлении цинковой пылью такой окраски не образует. Для обнаружения малых количеств тантала в ниобии вместо фосфорной кислоты применяют щавелевую, а вместо цинковой пыли добавляют танниновую кислоту. Желтая окраска осадка или раствора указывает на присутствие тантала.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Несколько гравиметрических методов дают удовлетворительные результаты, но все объемные методы непригодны для определения ниобия и тантала из-за неполноты восстановления соединений. Гравиметрические определения успешно проводятся по методикам, описанным А. П. Поуэллом и В. Р. Шеллером [55, 61]. Их можно применять для смесей при всех соотношениях ниобия и тантала, а также для микрохимического анализа. Смешанные окислы «земельных кислот» сплавляют с бисульфатом и плав растворяют в горячем насыщенном растворе оксалата аммония. Раствор для удаления кремнистого вещества фильтруют. Фильтрат кипятят, обрабатывают 2%-ным раствором танниновой кислоты и титруют 0,5 н. аммиаком до образования устойчивой мути в растворе. Танниновую кислоту добавляют в следующих пропорциях:

Танниновая кислота, мл	Пятиокись тантала, г
10	< 0,03
15—20	0,03—0,06
25—30	0,06—0,12
35—40	0,12—0,18
45—50	0,18—0,25

Если сначала осадок становится желтым, добавление таннина прекращают до появления устойчивой окраски. После добавления всего таннина приливают концентрированный раствор 5 г хлорида аммония, кипятят и перед фильтрованием отстаивают до выпадения осадка. Оранжевый или красный осадок промывают 2%-ным раствором хлорида аммония и фильтруют. Осадок содержит ниобий, который сильно прокаливают и взвешивают в виде пятиокиси ниобия. Фильтрат содержит тантал, который осаждают добавлением по каплям 0,5 н. аммиака и отстаивают в течение нескольких часов. Осадок сильно прокаливают и взвешивают в виде пятиокиси тантала.

МЕДЬ (Cu)

Атомная масса	63,57
Удельная масса	8,92
Температура плавления	1083° C
Температура кипения	2310° C

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Медь встречается в самородном виде и в таких минералах, как халькопирит (CuFeS), халькозин (Cu_2S), борнит (Cu_5FeS_4), тетраэдрит ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), теннантит ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), фаматинит ($3\text{Cu}_2\text{S} \times \text{Sb}_2\text{S}_5$), бурнонит [$3(\text{PbCu}_2)\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$], халькантит ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), малахит [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$], азурит [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$], куприт (Cu_2O), тенорит (CuO), хризоколла ($\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), диоптаз ($\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), атакамит [$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$].

ОБНАРУЖЕНИЕ

Сульфид, осажденный газообразным сероводородом, благодаря нерастворимости в сульфиде натрия может быть отделен от мышьяка, сурьмы и олова. Когда медь находится в азотной кислоте вместе со свинцом, висмутом и кадмием, свинец осаждают серной кислотой, висмут — добавлением аммиака, а медь остается в растворе, окрашивая его в синий цвет. Чувствительная реакция на медь основана на применении в качестве индикатора парадиметиламинобензильденроданина. Приблизительно к 10 мл раствора меди добавляют несколько капель 2%-ного раствора гидразинсульфата, затем небольшой избыток 6 н. аммиака. Добавляют 0,2 мл раствора роданина, подкисляют 30%-ной уксусной кислотой и отстаивают. Медь (I), реагируя с роданином, образует красновато-фиолетовый комплекс.

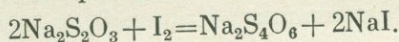
В воде следы меди можно обнаружить при отсутствии хлоридов. Слабо подкислив воду разбавленной серной кислотой, добавляют в нее 1 г персульфата аммония, растворяют и затем обрабатывают 1 мл насыщенного раствора диметилглиоксима в спирте, содержащем нитрат серебра и пиридин. Реакция дает красновато-фиолетовую окраску при содержании меди до 0,1 мг/л.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для определения меди существует, по-видимому, больше методов, чем для определения любого другого элемента. Минералы и руды меди лучше всего разлагаются кислотами. Эффективна обработка соляной кислотой, а затем азотной. Гравиметрически медь осаждают из кислых растворов газообразным сероводородом. С другой стороны, медь часто определяют в виде ее роданида (I).

Для определения меди в интервале концентраций от 0,5 до 5 мг удобен метод электрохимического осаждения. К раствору добавляют 3 мл азотной кислоты с 5 мл серной кислоты (1 : 200) и каплю соляной кислоты (1 : 99). Если присутствует свинец, то добавляют 5 мл 10%-ной серной кислоты. Электролиз ведут при 0,5 а/дм² при напряжении 2 в в течение 12 ч. Электроды промывают дистиллированной водой и этиловым спиртом, а затем сушат при 100° С. Увеличение массы электрода служит показателем количества меди в растворе.

Объемным способом медь часто определяют, пользуясь способностью солей меди (II) выделять иод при обработке раствора иодидом калия. Образующийся при этом иодид меди (I) нерастворим в разбавленной уксусной кислоте, но растворим в избытке иодида калия. Освободившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата до полного завершения реакции



На эту реакцию оказывают мешающее влияние только железо, сурьма, селен, мышьяк (III) и молибден (VI).

Тиосульфатный метод также обеспечивает надежное объемное определение в том случае, когда титр устанавливается по чистой меди. К раствору, содержащему медь, добавляют 5 мл азотной кислоты и кипятят до полного удаления коричневых паров. Разбавляют и добавляют по каплям аммиак до тех пор, пока образующийся осадок снова не растворится. Темно-синий раствор снова кипятят, пока останутся лишь следы запаха аммиака, затем по каплям нейтрализуют ледяной уксусной кислотой до растворения осадка. Еще раз кипятят и оставляют до охлаждения. Добавляют кристаллический иодид калия, пока не растворится осадок иодида меди. Этот раствор титруют 0,1 н. стандартным тиосульфатом с индикатором крахмалом, энергично перемешивая, особенно при наступлении конечной точки титрования. Один мл 0,1 н. раствора тиосульфата эквивалентен 6,357 мг меди.

Дж. Агтерденбос и Е. Дж. В. Теллинген [1] разработали титриметрический метод для растворов, содержащих близкие количества меди и железа. Они нашли, что ионы алюминия дают лучшие результаты, чем борная кислота, и что роданид можно добавлять, не опасаясь каких-либо посторонних влияний. Раствор (25 мл) переносят в колбу и добавляют аммиак до получения четко выраженной синей окраски, свойственной аммиакатам меди. К этому раствору добавляют 0,8—2,0 г кристаллического бифторида калия и после

растворения осадка вносят 2—3 г иодида калия. Раствор титруют 0,1 н. стандартным тиосульфатом с крахмалом в качестве индикатора. При приближении к конечной точке титрования добавляют 10 мл 100%-ного раствора роданида калия. 1 мл стандартного раствора тиосульфата эквивалентен 6,357 мг меди.

Для определения количества железа добавляют 25 мл раствора хлорида алюминия (8 г $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в 100 мл дистиллированной воды) вместе с кристаллическим бикарбонатом натрия для подавления окисления и титруют стандартным тиосульфатом. 1 мл стандартного раствора тиосульфата эквивалентен 5,585 мг железа.

ФТОР (F)

Атомная масса	19,00
Удельная масса	1,11 при $-187^\circ C$
Температура плавления	$-223^\circ C$
Температура кипения	$-187^\circ C$

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Фтор в свободном виде не встречается, а распространен в соединениях: плавиковый шпат (CaF_2), криолит (Na_3AlF_6), апатит [$Ca_5(Cl, F)(PO_4)_3$]. Его также находят вместе с фосфором во всех веществах животного и растительного происхождения.

ОБНАРУЖЕНИЕ

При кипячении фторидов с концентрированной серной кислотой выделяется плавиковая кислота, которая протравливает стекло, помещенное над платиновым тиглем. Тщательно выполненная таким путем реакция надежно указывает на наличие даже небольших количеств фтора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Гравиметрически фториды можно определить осаждением фторида лития [15]. Берут 15—40 мл раствора с содержанием соответственно 20—200 мг фторидов. Нагревают раствор в сосуде из боросиликатного стекла до $70^\circ C$, медленно при помешивании добавляют равный объем хлорида лития и для полноты осаждения фторида лития равный объем этанола. Отстаивают до просветления жидкости, фильтруют и промывают осадок этанолом. Осадок сушат по меньшей мере в течение 1 ч при $110^\circ C$. Взвешивают в виде фторида лития (1 мг фторида лития эквивалентен 0,7325 мг фтора).

ГАЛЛИЙ (Ga)

Атомная масса	69,72
Удельная масса	5,95
Температура плавления	$30^\circ C$

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Галлий находят главным образом в следовых количествах в сфалеритах, железных рудах и таких минералах алюминия, как боксит и каолин. Минерал германит из Южной Африки содержит 8,7% германия и 0,8% галлия*.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Галлий обычно обнаруживают при помощи спектрографических методов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Гравиметрически галлий определяют в виде окиси прокаливанием гидроокиси, таннинового комплекса или осадка купфероната. Окись галлия гигроскопична и должна взвешиваться немедленно. Осадок нужно прокалить в фарфоровом тигле, так как галлий разрушает платину. Используя бриллиантовый зеленый и бензолные экстракты из растворов галлия в 6 М соляной кислоте, можно получить специфический ион хлорогаллата, не подверженный влиянию многих элементов. Влияние сурьмы, золота, железа и таллия предотвращают восстановлением их хлоридом титана (III).

ГЕРМАНИЙ (Ge)

Атомная масса	72,6
Удельная масса	5,47
Температура плавления	958° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Германий встречается в топазе, некоторых цинковых рудах и сфалеритах, а иногда встречается с сульфидами серебра и олова и в минералах тантала и ниобия. Первым источником этого металла был минерал аргриродит ($\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$)**.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Чувствительную реакцию на германий проводят с так называемым «триселенометилом», который образуется при нагревании селенистого водорода и формальдегида. Это соединение дает с германием комплекс, окрашенный в желтый цвет, начиная с концентрации 0,5 мкг/мл.

* Встречается галлий и в очень редких минералах: галлите (CuGaS_2) и сонгите $[\text{Ga}(\text{OH})_3]$. — *Прим. ред.*

** Встречаются также следующие минералы германия: германит $[\text{Cu}_3(\text{Ge}, \text{Fe})\text{S}_4]$, реньерит $[\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge})\text{S}_4]$, биартит $[\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{GeS}_4]$ и штоттит $[\text{Fe}, \text{Ge}(\text{OH})_6]$. — *Прим. ред.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Применять растворы соляной кислоты или царской водки нежелательно из-за летучести тетрахлорида. Навеску сплавляют с карбонатом натрия и серой (1 : 1) и сплав выщелачивают водой. Остаток желательно снова сплавить и второй раз выщелочить водой. Фильтрат нейтрализуют разбавленной серной кислотой и затем повышают ее концентрацию до 25%. Германий осаждают сероводородом и взвешивают в виде дисульфида (GeS_2).

ЗОЛОТО (Au)

Атомная масса	197,2
Удельная масса	19,33
Температура плавления	1063° C
Температура кипения	2600° C

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Золото встречается в природе во многих породах, а также в сплавах с серебром или медью, иногда с висмутом, ртутью и другими металлами. Основными из известных минералогических форм металла являются амальгама золота (со ртутью и серебром), сильванит и калаверит (теллуриды золота и серебра) и нагиагит (теллурид и сульфид свинца и золота).

ОБНАРУЖЕНИЕ

Соли золота с парадиметиламинобензиледенроданином дают в нейтральных или слабокислых растворах красно-фиолетовый осадок. Соли серебра, ртути и палладия образуют аналогичную окраску. Бензидин с солями золота в присутствии уксусной кислоты дает синюю окраску.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Золото легко вытесняется из кислого раствора добавлением основных металлов, алюминия и т. д. Трудности, связанные с полным отделением золота от сопутствующих металлов и получением его в форме, пригодной для точного взвешивания, ограничивают применение прямых методов осаждения. Часто осадок настолько тонок, что его невозможно полностью снять с фильтра. А. Е. Харвей и Дж. Р. Иоу [30] показали, что золото можно количественно осадить в виде комплекса натриевой солью N-(N-бромо-С-тетрадецил-бетаинил)-С-тетрадецил бетаина*. Этот реагент имеет эмпирическую формулу $\text{C}_{38}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_4\text{NaBr}$.

* Наименование фирмы, изготовляющей этот реагент, опущено. — *Прим. пер.*

К анализируемому раствору добавляют достаточное количество бромистоводородной кислоты (чтобы после разбавления раствора до 20—25 мл получить 2 н. концентрацию) и при постоянном помешивании вводят по каплям из бюретки реагент. Когда четко появляется красный хлопьевидный осадок, быстро добавляют 5—10%-ный избыток реагента. Отстаивают несколько минут и фильтруют через кварцевый или стеклянный тигель. Промывают осадок дистиллированной водой и сушат до получения постоянной массы при 85° С. Обычно для этого необходимо 1—2 ч (1 мг осадка эквивалентен 0,1801 мг золота). Золото может быть взвешено в виде металла после прокаливания тигля на полном пламени горелки Мекера в течение по меньшей мере 15 мин.

Для определения золота применяется несколько объемных и колориметрических методов [26]. Опишем метод, отличающийся исключительной точностью. В качестве восстановителя-титранта для благородных металлов была предложена аскорбиновая кислота [23]. Аликвотную часть раствора, содержащую золото, титруют соляной кислотой до получения концентрации не более 0,1 н. при pH = 1,3 ÷ 3,0. Затем раствор разбавляют до 100 мл, подогревают до 50° С и титруют потенциометрически 0,1 н. аскорбиновой кислотой, пользуясь системой электродов платина — серебро — хлорид серебра. Децинормальный раствор аскорбиновой кислоты приготавливают растворением 8,806 г этого соединения в дистиллированной воде, содержащей 0,1 г трилона Б с 4 мл 60%-ной муравьиной кислоты и доводят объем раствора до 1 л. Вместо хлоридного электрода, который нужно менять после трех-четырех титрований, можно использовать стеклянный. В случае присутствия железа к анализируемому раствору прибавляют 1 мл ортофосфорной кислоты.

ВОДОРОД (H)

Атомная масса	1,008
Удельная масса	0,07
Температура плавления	259° С
Температура кипения	253° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Водород встречается в небольших количествах в вулканических газах и некоторых нефтяных и газовых скважинах. Во всех других соединениях водород связан с кислородом в воде и с углеродом в нефти.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Водород обнаруживают по его легкости, способности образовывать воду с кислородом и хлористый водород с хлором.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Количественный метод определения водорода основан на сгорании его в кислороде с образованием воды. Внедрение хроматографии в газовый анализ быстро положило конец применению большинства других методов определения водорода (см. гл. X).

ИНДИЙ (In)

Атомная масса	114,76
Удельная масса	7,12
Температура плавления	155° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Индий находят в незначительном количестве в сфалерите, некоторых вольфрамовых и большинстве оловянных руд. Он также распространен в пирите, сидерите и галените.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Прокаливание осадков гидроокиси, выделенных аммиаком из растворов, содержащих индий, дает характерный бледно-желтый осадок окиси индия (In_2O_3).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Хлорид индия количественно осаждают аммиаком в виде гидроокиси, фильтруют, промывают и взвешивают после прокаливания в виде окисла (1 мг осадка эквивалентен 0,8270 мг индия).

Осажденный из растворов в виде сульфида осадок промывают слабым раствором ацетата аммония, сушат в токе сероводорода при 350° С, охлаждают и взвешивают в виде сульфида индия (1 мг осадка эквивалентен 0,7047 мг индия).

ИОД (I)

Атомная масса	129,92
Удельная масса	4,948 при 17° С
Температура плавления	113° С
Температура кипения	184,4° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Иод находят в виде иодидов меди, свинца и серебра, а также в виде иодата кальция, называемого лаутаритом, в чилийской селитре.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Летучесть иода при обычных температурах сопровождается характерным запахом. Пары иода окрашивают кожу в коричневый цвет и придают холодному раствору крахмала синюю окраску.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

При добавлении к раствору иодида нитрата серебра легко образуется осадок иодида серебра. Осадок отфильтровывают через тигель Гуча, промывают и сушат, затем осторожно прокаливают и взвешивают в виде иодида серебра (1 мг осадка эквивалентен 0,5405 мг иода). При потенциометрическом методе [48] к аликвотной части раствора (приблизительно 0,02 М по иодиду) добавляют равный объем 1 М серной кислоты. Этот раствор титруют 0,1 М раствором хлорита натрия с потенциометрической установкой конечной точки титрования, пользуясь платино-каломельным электродом. Стабилизация потенциала происходит немедленно между 800 и 1100 мв.

ИРИДИЙ (Ir)

Атомная масса	193,1
Удельная масса	22,4
Температура плавления	2350° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

В природе встречается вместе с платиной и в сплавах с осмием в виде осмиридия.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Кипящие растворы с едкими щелочами дают темно-синие осадки, которые нерастворимы во всех кислотах, за исключением соляной. Хлорид калия образует с иридием двойную соль черного цвета (K_2IrCl_6), которая лишь слабо растворима в воде. Ацетат свинца дает серо-коричневый осадок.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Растворы иридия обычно содержат платину. Оба металла осаждаются при добавлении чистого гранулированного цинка в соляной кислоте. Иридий и платина осаждаются в виде тонкодисперсного черного металла, примеси из которого удаляются промыванием. Платина может быть удалена после обработки царской водкой, а нерастворимый остаток высушен, прокален, восстановлен водородом до металлического иридия и взвешен. Для избирательного титрования иридия в присутствии платины, палладия и родия был применен гидрохинон [12]. Этот метод надежен в присутствии меди, кобальта, железа, марганца, никеля, титана и вольфрама.

СВИНЕЦ (Pb)

Атомная масса	207,21
Удельная масса	11,34
Температура плавления	327,5° С
Температура кипения	1620° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Свинец в самородном состоянии встречается редко. Обычно его находят в виде соединений и ассоциаций с широко распространенными минералами: галенитом (PbS), церусситом ($PbCO_3$), англезитом ($PbSO_4$), пироморфитом [$Pb_4(PbCl)(PO_4)_3$], суриком (Pb_3O_4), вульфенитом ($PbMoO_4$), крокоитом ($PbCrO_4$), миметезитом ($3Pb_3As_2O_8 \times PbCl_2$), ванадинитом ($3Pb_3V_2O_8 \cdot PbCl_2$), а также с редко встречающимся кромфордитом или фосгенитом ($PbCl_2 \cdot PbCO_3$).

ОБНАРУЖЕНИЕ

Хлорид свинца отличается от хлоридов серебра и ртути растворимостью в горячей воде. Фильтровальная бумага, смоченная аммиачным раствором 3%-ной перекиси водорода, переводит свинец в анализируемом растворе в перекись свинца. При добавлении капли бензидина, растворенного в уксусной кислоте, перекись свинца окисляет реагент до промежуточных продуктов окисления хинона, окрашенных в синий цвет. Эта реакция специфична для свинца при отсутствии висмута.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Сульфат свинца может быть отделен от многих элементов, сульфаты которых растворимы в разбавленных кислых растворах. Для подавления растворимости сульфата свинца к кислотам добавляют небольшое количество спирта. Свинец можно отделить от кремнезема, бария, олова и сурьмы извлечением избытком ацетата аммония.

Гравиметрически свинец обычно определяют в виде сульфата. Руду или минерал, переведенные в раствор, обрабатывают избытком серной кислоты до полного осаждения сульфата свинца. Загрязненный осадок отфильтровывают и промывают сначала 10%-ной серной кислотой, а затем 50%-ным спиртом для удаления свободной кислоты. Сульфат свинца очищают от примесей повторным извлечением крепким раствором ацетата аммония. Раствор ацетата выпаривают досуха, остаток растворяют в воде. Добавляют большой избыток серной кислоты, осажденный сульфат свинца отфильтровывают, тщательно промывают и, наконец, сушат при 110° С или слабо прокаливают ($PbSO_4 \cdot 0,6833 = Pb$). Гравиметрические методы определения свинца значительно точнее, чем объемные.

Наиболее распространенный титриметрический метод состоит в следующем. Избыток ферроцианида калия приобретает коричневую

окраску при реакции с внешним индикатором — ацетатом урана. Сурьма, висмут, барий, стронций и кальций влияют на определение незначительно.

При другом методе свинец отделяют в виде сульфата и переводят в карбонат свинца. Затем карбонат растворяют в уксусной кислоте и осаждают в виде оксалата, который разлагают опять-таки серной кислотой для освобождения щавелевой кислоты. Щавелевую кислоту титруют обычным путем стандартным раствором перманганата. Для определения свинца в минералах и сплавах были предложены аналогичные методы с использованием молибдата аммония и бихромата калия, восстановления иодом или растворами сульфата закисного железа.

ЛИТИЙ (Li)

Атомная масса	6,94
Удельная масса	0,53
Температура плавления	186° С
Температура кипения	1400° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Литий — элемент редкий, но широко рассеянный во всех изверженных породах, а также во многих минеральных источниках. Он является важным компонентом лепидолита, сподумена, петалита, амблигонита, триплита, литиофилита и некоторых турмалинов. Его часто находят в полевых шпатах, мусковите и берилле.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Соли лития окрашивают пламя в карминово-красный цвет, однако такая реакция маскируется натрием и большим количеством калия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

До сих пор широко применяется метод Гуча, основанный на легкой растворимости хлорида лития в амиловом спирте и нерастворимости хлоридов натрия и калия. К раствору, свободному от всех компонентов, кроме щелочных металлов, добавляют небольшое количество амилового спирта и осторожно нагревают в конической колбе емкостью 50 мл на плите, покрытой асбестом. Когда при точке кипения амилового спирта (132° С) вся вода улетучится, хлорид натрия и калия с некоторым количеством гидроксида лития выделяется из раствора. Жидкость декантируют через фильтр и остаток несколько раз промывают горячим амиловым спиртом. Затем остаток смачивают разбавленной соляной кислотой, растворяют в воде и повторяют извлечение амиловым спиртом. Объединенные фильтраты и промывные жидкости досуха выпаривают, растворяют в небольшом коли-

честве разбавленной серной кислоты, отфильтровывают углеродсодержащее вещество и снова досуха выпаривают раствор. Прокаливают остаток и после охлаждения в эксикаторе взвешивают в виде сульфата лития (1 мг осадка эквивалентен 0,1262 мг Li).

Применение стандартных растворов хлорида лития в 2-этил-1-гексаноле, установленных по стандартным растворам нитрата серебра, является эффективным титриметрическим методом определения лития [69]. Осторожно выпарив досуха аликвотную часть раствора хлорида лития объемом 20 мл, растворяют остаток в 3—5 мл дистиллированной воды. Добавляют 10—15 мл 2-этил-1-гексанола, вводят одну-две стеклянные бусинки и медленно нагревают до 135° С. Температуру поддерживают, пока не улетучится водная фаза. Раствор охлаждают и фильтруют в колбу для титрования емкостью 250 мл. Добавляют 50 мл этанола и затем осторожно вводят 2 мл азотной кислоты с 2 мл раствора железоаммиачных квасцов (20 г железоаммиачных квасцов на 100 мл дистиллированной воды). В колбу добавляют 1 мл 0,1 н. раствора роданида калия и титруют нитратом серебра. Когда окраска железо-роданидного комплекса начнет постепенно исчезать, колбу закрывают, энергично взбалтывают, отстаивают до выпадения осадка и оттитровывают роданидом до появления стойкой розовой окраски (1 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 эквивалентен 0,694 мг Li).

МАРГАНЕЦ (Mn)

Атомная масса	54,93
Удельная масса	7,2
Температура плавления	1260° С
Температура кипения	1900° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Важными минералами являются пиролюзит (MnO_2), манганит ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), псиломелан (водный манганат марганца), родохрозит (MnCO_3), родонит (MnSiO_3) и спессартин [$\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$].

ОБНАРУЖЕНИЕ

Минералы обычно обрабатывают азотной кислотой, а затем переводят в раствор добавлением хлорной кислоты. На этой стадии добавляют азотную кислоту (удельная масса 1,135) и кипятят для выделения хлора. Появление при кипячении розовой окраски указывает на присутствие марганца. Соединения марганца при нагревании с бурой в окислительном пламени образуют аметистово-красный перл. Эта окраска в восстановительном пламени разрушается. При сплавлении с карбонатом и нитратом натрия на платиновой проволоке соединения марганца дают окрашенные в зеленый цвет сплавы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для оценки марганцовых руд применяют гравиметрический метод с использованием бромата калия, предложенный И. М. Кольтофом и Э. Б. Сенделом [36]. Руду переводят в раствор при помощи соляной кислоты и хлората калия. В 50 мл анализируемого раствора устанавливают кислотность 0,8—1,0 по серной или азотной кислоте, затем добавляют 1—2 г бромата калия и кипятят раствор около 20 мин. Осадок двуокиси марганца отфильтровывают и промывают горячей водой. Оволяют фильтр, прокаливают его и взвешивают остаток в виде закиси-окиси марганца (Mn_3O_4).

Объемный метод анализа основан на способности марганца окисляться до марганцевой кислоты, которую потом можно титровать такими восстановителями, как тиосульфат натрия, мышьяковистая кислота или сульфат закисного железа [49].

Пользуясь в качестве индикатора дифениламином в присутствии феррицианида калия (1%-ный свежеприготовленный раствор), марганец можно определить титриметрически [17]. К аликвотной части раствора, содержащей 0,5—2,0 мг марганца, добавляют 20 мл 5%-ного раствора ЭДТА, 70 мл дистиллированной воды, 20 мл ледяной уксусной кислоты, 4 капли дифениламина (1%-ный раствор в уксусной кислоте с 4 каплями 1%-ного свежеприготовленного раствора феррицианида калия). После добавления избытка стандартного раствора ферроцианида его оттитровывают 0,1 н. хлоридом марганца до обесцвечивания или до перехода бледно-желтой окраски раствора в фиолетовую. Титрование можно проводить и прямым методом, но конечная точка в этом случае не такая четкая.

РТУТЬ (Hg)

Атомная масса	200,61
Удельная масса	13,595
Температура плавления	—38,9° С
Температура кипения	357,33° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Основным источником ртути является киноварь (HgS). К другим минералам ртути относят каломель (Hg_2Cl_2), колорадоит ($HgTe$), амальгаму ($AgHg$), ливингстонит ($HgSb_4O_7$) и тиманнит ($HgSe$). Ртуть встречается также в виде хлорида в роговом серебре.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Ртуть является единственным металлом, существующим в жидком виде при обычной температуре. В одновалентном состоянии она осаждается в виде белого хлорида ртути (I) соляной кислотой. После обработки аммиаком эта соль приобретает черную окраску. Хлорид ртути (II) соляной кислотой не осаждается, но с газообразным сероводородом образует черный осадок. Его отличают от других

элементов группы по нерастворимости сульфида в желтом сульфиде аммония или разбавленной азотной кислоте. Соли ртути в кислых растворах дают с дифенилкарбазидом фиолетовый или синий осадок. Эта реакция специфична для ртути в растворе дифенилкарбазида в 0,2 н. азотной кислоте.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

При всех способах подготовки пробы нужно учитывать летучесть ртути и ее соединений. Сплавление соединений ртути с карбонатом натрия приводит к ее полному улетучиванию. Гравиметрически ртуть можно определить осаждением сульфида ртути (II) сульфидом аммония. Кислый раствор соли ртути нейтрализуют карбонатом натрия, затем нагревают с избытком сульфида аммония и добавляют едкий натр до полного просветления раствора. Нерастворившийся свинец удаляют фильтрованием.

После добавления нитрата аммония прозрачный раствор кипятят, пока не улетучится большая часть аммиака. Осадок сульфида ртути (II) сушат при 110° С и взвешивают (1 мг осадка эквивалентен 0,8622 мг ртути). Дж. Л. Уолтер и Х. Фрайзер [67] указывают, что 2-(ортооксифенил)-бензимидазол является более чувствительным реагентом на ртуть, чем азопроизводные 8-оксихинолина, тионалида, хлорида тетрафениларсония или меркаптобензимидазола. Его можно применять для гравиметрических и титриметрических определений. Гравиметрические определения выполняют в растворах, свободных от следовых количеств железа, к которым добавляют 2 г цитрата натрия. Раствор нагревают до 60° С и при помощи уксусной кислоты или едкого натра устанавливают рН = 5. Добавляют избыток реагента [1 г 2-(ортооксифенил)-бензимидазола в 100 мл 95%-ного спирта]. Затем рН снова доводят до 5 при помощи 0,3 н. раствора едкого натра и суспензию выдерживают около 15 мин при 60° С, после чего снижают температуру смеси до комнатной.

Осадок фильтруют, несколько раз промывают этанолом и сушат до постоянной массы при 130—140° С. Состав взвешиваемого осадка соответствует формуле $(C_{13}H_9N_2O)_2Hg$ (1 мг осадка эквивалентен 0,3240 мг ртути). Для титриметрического определения осадок растворяют в 50 мл горячей уксусной кислоты, переносят раствор в колбу для титрования и разбавляют дистиллированной водой. Добавляют 60 мл 0,1 н. раствора бромата и бромиды калия и немедленно закрывают колбу пробкой. Вводят 3—4 мл раствора иодида калия для предотвращения потерь брома. После нагрева колбы при 35° С в течение 1 ч добавляют еще 1,5 г иодида калия и титруют освободившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия (1 мл 0,1 н. бромата калия эквивалентен 1,672 мг ртути).

МОЛИБДЕН (Mo)

Атомная масса	96,0
Удельная масса	10,2
Температура плавления	2620° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

К главным минералам относят молибденит (MoS_2), вульфенит (PbMoO_4) и молибдит (MoO_3)*.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Растворы молибдатов окрашиваются роданидом калия и соляной кислотой в желтый цвет. Добавление небольшого кусочка цинка, оказывающего восстановительное действие, окрашивает раствор в интенсивный карминово-красный цвет. Молибдатные растворы в минеральных кислотах с этилксантогенатом образуют растворы, окрашенные в красно-синий цвет. Тиосульфат натрия, добавленный к слабокислому раствору молибдата аммония, ведет к образованию синего осадка или раствора. Добавление кислоты превращает осадок в коричневый. Сернистый газ образует голубовато-зеленый раствор, а в случае присутствия больших количеств молибдена — осадок того же цвета.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

К 150 мл щелочного или аммиачного раствора молибдата добавляют каплю метилового оранжевого и достаточное количество серной кислоты для перехода окраски в красную. Перед добавлением нитрата серебра, которым осаждается молибдат, в раствор вводят 1 г ацетата натрия ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), нагревают и кипятят. Осадок отфильтровывают и промывают раствором 5 г нитрата серебра в 1 л дистиллированной воды. Избыток нитрата серебра удаляют промывкой этиловым спиртом. Сушат осадок до постоянной массы при 250°C и взвешивают в виде молибдата серебра (Ag_2MoO_4).

При небольшом содержании молибдена в руде его можно определять в виде окисла путем отделения молибдата ртути. 1 г руды сплавляют с 4 г специальной смеси и плав выщелачивают горячей водой. Окраска раствора часто указывает на присутствие марганца, который осаждают восстановлением спиртом и удаляют фильтрованием. Щелочной раствор молибдата нейтрализуют азотной кислотой. К почти нейтральному раствору добавляют слабокислый раствор нитрата ртути (I). Осадок кипятят, отстаивают 15 мин, отфильтровывают и промывают разбавленным раствором нитрата ртути (I). Затем растворяют его горячей азотной кислотой и выпаривают раствор досуха в фарфоровом тигле. Остаток осторожно нагревают над слабым пламенем, пока ртуть полностью не улетучится, и взвешивают окисел (1 мг осадка эквивалентен 0,6667 мг молибдена).

Молибден может быть определен иодометрическим титрованием, основанным на выделении иода молибденовой кислотой и иодидом

* Следует также упомянуть повеллит (CaMoO_4) и ферримолибдит [$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$]. — Прим. ред.

калия в присутствии соляной кислоты. Анализируемый раствор помещают в коническую колбу емкостью 150 мл, в которую предварительно вносят 25 мл соляной кислоты и 0,2—0,6 г иодида калия. Раствор выпаривают точно до объема 25 мл и немедленно разбавляют до 125 мл, дают остыть и добавляют раствор винной кислоты (в количестве, эквивалентном 1 г кристаллической кислоты). Свободную кислоту нейтрализуют едким натром, используя в качестве индикатора лакмус или метиловый оранжевый. Наконец, добавляют избыток карбоната натрия, вводят определенный объем 0,1 н. раствора иода и оставляют колбу в темном месте на 2 ч для полного окисления. Избыток иода оттитровывают 0,1 н. раствором арсенита натрия (1 мл 0,1 н. раствора иода эквивалентен 0,0144 г трехокси молибдена или 0,0096 г молибдена)

НИКЕЛЬ (Ni)

Атомная масса	58,69
Удельная масса	8,6—8,9
Температура плавления	1452° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Самородный никель находят в метеоритах. К основным минералам относят никелин (NiAs), хлоантит (NiAs₂), миллерит (NiS), заратит [NiCO₃·2Ni(OH₂)·4H₂O], моренозит (NiSO₄·7H₂O), аннабергит или землистый никель (Ni₃As₂O₈·8H₂O) и гарньерит (гидратированный никельсодержащий силикат магния [(Ni, Mg)₆Si₄O₁₀(OH)₈].

ОБНАРУЖЕНИЕ

В нейтральных ацетатных или аммиачных растворах диметилглиоксим и некоторые другие диоксими образуют с никелем ярко-красные нерастворимые соли.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

К аммиачному раствору никеля добавляют небольшой избыток бензилдиоксима (0,2 г в 1 л) аммиачно-спиртового раствора с удельной массой (0,96 г). Смесь нагревают несколько минут на водяной бане до выпадения осадка, который собирают на фильтре Гуча, промывают 50%-ным спиртом, затем горячей водой и сушат при 110° С (1 мг осадка эквивалентен 0,1093 мг никеля).

Растворы, не содержащие меди и кобальта, можно быстро и точно анализировать объемным способом с помощью цианида калия. При этом помехи от железа, марганца, хрома, ванадия, молибдена или вольфрама отсутствуют. Метод основан на избирательной реакции цианида калия в присутствии иодида серебра, который используют в качестве индикатора. К раствору никеля добавляют 100 мл цитратного раствора, содержащего 200 г сульфата аммония, 150 мл

концентрированного аммиака и 120 г лимонной кислоты в 1 л дистиллированной воды, и разбавляют объем приблизительно до 250 мл. Вводят 5 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра и затем несколько капель аммиака для удаления мути. Добавляют 2 мл раствора иодида калия (13,5 г чистого иодида калия разводят в дистиллированной воде, вводят 5 г едкого кали и разбавляют водой до 1 л). Затем раствор титруют стандартным раствором цианида калия при постоянном помешивании до исчезновения мути. Вычитают объем цианида калия, эквивалентный общему количеству использованного нитрата серебра, из общего объема цианида, пошедшего на титрование.

Остаток характеризует объем цианида калия, требуемый для образования двойного цианида никеля. Этот объем цианида калия, умноженный на фактор для никеля, определенный при установке титра раствора, дает массу никеля в пробе.

$$\text{Фактор} = \frac{\text{Содержание никеля в стандартном растворе}}{\text{Общее содержание цианида калия} - \text{количество цианида калия, эквивалентное 5 мл нитрата серебра}}$$

АЗОТ (N)

Атомная масса	14,008
Температура плавления	—210° С
Температура кипения	—195,8° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

В свободном состоянии азот находится в воздухе (78,1% по объему и 75,47% по массе). Его соединения распространены в угле и концентрируются главным образом в таких минералах, как натриевая или чилийская селитра (NaNO_3) и калийная селитра (KNO_3).

ОБНАРУЖЕНИЕ

Газообразный азот обычно открывают спектроскопическими или хроматографическими способами. Влажная красная лакмусовая бумажка изменяет под действием аммиака окраску на синюю. При нагревании бумажки красная окраска восстанавливается. Реагент Несслера [20 г иодида калия в 5 мл дистиллированной воды, 32 г иодида ртути II (HgI_2) в 150 мл воды, 134 г гидрата окиси калия в 260 мл дистиллированной воды] образует коричневый осадок в растворе, содержащем связанный или свободный аммиак. Дифениламин, растворенный в серной кислоте, приобретает синюю окраску при нагревании с раствором нитрата на часовом стекле. Медь, помещенная в раствор, содержащий азотную кислоту, образует коричневые пары. Добавление к нитрату уксусной кислоты в наклоненную пробирку приводит к появлению коричневого кольца, которое не образуется при реакции с нитратами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Азот наиболее точно определяется в виде аммиака, поэтому для этой цели обычно используют методы восстановления, прежде всего объемный метод с закисным железом, разработанный И. М. Кольгоффом и др. [38] для азотной кислоты и нитратов. Пробу нитрата (0,1—0,2 г) помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 25 или 50 мл 0,18 н. раствора закисного железа и 70 мл 12 н. соляной кислоты. Осторожно добавляют небольшими порциями 3—5 г сухого бикарбоната натрия, чем вытесняют из колбы воздух. В эту же колбу через пробку вставляют затвор, в котором суспендировано 50 г бикарбоната натрия в 100 мл воды. Содержимое колбы кипятят несколько минут, затем в ту же пробку вставляют капельную воронку, через которую добавляют 3 мл 1%-ного раствора молибдата аммония. Кипятят еще 10 мин, потом погружают колбу в холодную воду.

Охладив колбу, добавляют 35 мл 6 н. ацетата аммония (в расчете на 50 мл раствора) с 3—5 мл 85%-ной фосфорной кислоты. Это количество уменьшает концентрацию кислоты до 1—2 н. в объеме раствора 100—150 мл, который медленно титруют 0,1 н. раствором бихромата. В качестве индикатора прибавляют 6—8 капель сульфоната дифениламина (1 мл 0,10 н. раствора железа эквивалентен 3,370 мг нитрата калия или 2,067 нитрат-иона).

ОСМИЙ (Os)

Атомная масса	191,5
Удельная масса	22,4
Температура плавления	2700° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Осмий встречается в самородном виде в платине или как сплав с придием в осмиридии.

ОБНАРУЖЕНИЕ

В присутствии крепких кислот сероводород осаждает темно-коричневый сульфид осмия, нерастворимый в сульфиде аммония. Едкое кали осаждает красновато-коричневую гидроокись осмия. Сульфит натрия образует темно-фиолетовую окраску или темно-синий осадок. В растворах осматов натрия или калия хлорид β -нафтиламина дает синюю окраску. Тимочевина, добавленная к подкисленным соляной кислотой растворам, после нагревания в течение нескольких минут вызывает красную или розовую окраску.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Гравиметрически осмий определяется с бензо-1,2,3-триазолом, образующим стехиометрическое соединение, используемое для непосредственного взвешивания комплекса осмия [9]. В колбу,

содержащую 1 мл этанола, вносят 10 мл раствора осмия и добавляют 25 мл бензо-1,2,3-триазола в виде 2%-ного водного раствора. Нагревают на кипящей водяной бане около 15 мин и устанавливают рН = 3 уксусной кислотой. Затем для коагуляции осадка раствор кипятят 15 мин. Фильтруют осадок через тигель со стеклянной пластинкой и промывают несколько раз горячей водой. Сушат до постоянной массы при 110° С (1 мг осадка эквивалентен 0,3178 мг осмия).

КИСЛОРОД (O)

Атомная масса	16,00
Температура кипения	-182° С

ОБНАРУЖЕНИЕ

Свободный кислород обычно обнаруживают по его активности с нагретыми веществами. Углерод связывается с кислородом при температуре слабокрасного каления в углекислый газ, который определяют по барботированию через известковую воду.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Определение связанного кислорода представляет большие трудности и выполняется редко. Чаще его определяют по разности. Газовая хроматография значительно упростила определение кислорода, а пиросхроматографически окиси могут быть определены непосредственным восстановлением в токе инертного газа (см. гл. IX).

ПАЛЛАДИЙ (Pd)

Атомная масса	106,7
Удельная масса	11,9
Температура плавления	1549° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Обычно палладий ассоциирует с платиной и иридием, а также с рутением, родием и осмием. Его также находят в малых количествах в медьсодержащих пиритах, особенно в тех, которые содержат никель и пирротин.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Концентрированные растворы палладия дают с аммиаком кроваво-красный осадок. Цианид ртути (II) осаждает желтовато-белый желеобразный осадок, нерастворимый в разбавленных кислотах. Иодидом калия осаждается иодид палладия черного цвета.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Избирательным реагентом на палладий является 2-тиофен-*транс*-альдоксим в соляной кислоте [66]. Этот раствор дает с палладием светло-желтый нерастворимый термически устойчивый комплекс определенного состава. Анализируемый раствор разбавляют в стакане из боросиликатного стекла до 100—150 мл и устанавливают рН = 0,2 ÷ 0,8 при помощи ~5 мл концентрированной соляной кислоты. Добавляют из бюретки избыток 2%-ного раствора 2-тиофен-*транс*-альдоксима, растворенного в 95%-ном этаноле, и оставляют на 15 мин на кипящей водяной бане, периодически помешивая. Через 2—3 ч после охлаждения раствор фильтруют через стеклянный тигель с пористой пластинкой и осадок промывают 25 мл холодной 1%-ной соляной кислоты, а затем 100 мл холодной воды. Сушат осадок при 110° С в течение часа (1 мг осадка эквивалентен 0,2470 мг палладия).

ПЛАТИНА (Pt)

Атомная масса	195,23
Удельная масса	21,48
Температура плавления	1755° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Самородная платина обычно встречается в сплавах с такими основными металлами, как медь и железо, иногда с самородным золотом. К редким минералам, содержащим платину, относят сперрит (PtAs₂), который находится главным образом в никелевых рудах Садбери, Канада.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Иодид калия образует осадок иодида платины, легко переходящий в розовый или темно-красный раствор. Сероводород осаждает в горячих растворах дисульфид черного цвета. Металлические цинк, железо, магний, алюминий и медь из хлоридных растворов осаждают металлическую платину.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Если раствор платины в царской водке содержит очень мало примесей, ее осаждают в виде хлороплатината аммония [(NH₄)₂PtCl₆]. Сначала раствор осторожно нагревают и для полного растворения добавляют царской водки. Затем объем сокращают выпариванием, а для удаления азотной кислоты вводят соляную кислоту. Раствор фильтруют, фильтрат для концентрирования выпаривают, оставшийся хлорид осаждают хлоридом аммония. Перемешивают и

оставляют на ночь. Потом снова фильтруют, осадок промывают спиртом, прокаливают и взвешивают в виде металлической платины.

Если проба содержит большое количество железа, магния, никеля и других элементов, рекомендуется прямое осаждение металлами. Раствор переводят в солянокислый и обесцвечивают, добавляя небольшое количество цинка, железа или магния, затем фильтруют через беззольный бумажный фильтр, промывают от избытка металла соляной кислотой и взвешивают в виде металлической платины. Растворы, подкисленные серной кислотой, выделяют платину в виде блестящего осадка на электроде электролизом при слабом токе.

РЕНИЙ (Re)

Атомная масса	186,31
Удельная масса	21,04
Температура плавления	$3167 \pm 40^\circ \text{C}$

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Рений встречается исключительно редко, главным образом в молибдените*.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Крупинка хлорида цезия, добавленная к концентрированному раствору рения, ведет к образованию бипирамидальных кристаллов с высокой преломляющей способностью. Следовые количества перманганата калия отражаются на окраске кристаллов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Количественное определение рения обычно сопровождается отделением элемента от мешающих материалов отгонкой из горячей концентрированной серной кислоты в токе влажного хлористого водорода. В дистилляте осаждают гептасульфид рения, который переводят в массовую форму перрената 5%-ным едким натром и 30%-ной перекисью водорода. Колориметрически малые количества рения определяют по образованию комплекса желтого цвета после добавления хлорида олова (II) и роданида калия. Желтый комплекс экстрагируют эфиром и определяют рений путем колориметрирования по шкале стандартов в слое эфира.

Рений избирательно экстрагируется до 0,4 мкг/мл при $\text{pH} = 3,5 \div 5,0$ в виде соединения с метиловым фиолетовым при содержании в растворе 40-кратных количеств молибдена. Поглощение экстракта измеряют при 330 или 600 нм [53].

С помощью 8-меркаптохинолина [8] можно для абсорбциометрического определения использовать хелат рения, растворимый в по-

* В СССР найден первый рениевый минерал — джезказганит (ReS_2) —
Прим. ред.

лярных органических экстрагентах. Концентрированный анализируемый раствор перрената вносят в 37 мл концентрированной соляной кислоты, выдерживают на водяной бане около 3 мин и быстро охлаждают. Холодный раствор экстрагируют 5—10 мл хлороформа и встряхиванием в течение 2 мин перемешивают экстракт с 22 мл 9 М соляной кислоты. Вводят 2—5 мл раствора 8-меркаптохинолина и повторяют экстракцию. Затем слой хлороформа отделяют и сушат над хлоридом кальция. Поглощение измеряют при 438 нм.

РОДИЙ (Rh)

Атомная масса	102,91
Удельная масса	12,5
Температура плавления	1955° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Пока родий находили только в рудах, содержащих платину.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Для обнаружения малых количеств родия в присутствии других металлов добавляют гипохлорит натрия и выпаривают раствор почти досуха. Образуется желтый осадок, растворимый в избытке уксусной кислоты; раствор при длительном перемешивании меняет окраску на оранжево-желтую. В конечном счете выпадает серый осадок, а раствор приобретает небесно-голубую окраску.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Раствор, содержащий родий, обрабатывают цинком, а остаток промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой, и очищают разбавленной царской водкой. В результате фильтрования получают черный металлический родий, который сушат, прокаливают в токе водорода и после охлаждения взвешивают.

Из растворов солей родий удобно также осаждать магнием. В этом случае осадок промывают разбавленной серной кислотой, удаляя при этом избыток магния, сушат, прокаливают в токе водорода, охлаждают в токе углекислого газа и взвешивают в виде металлического родия.

Колориметрически исключительно эффективным реагентом на родий является 2-меркапто-4,5-диметилтиазол [58, 68]. В 40 мл раствора, содержащего 50—80 мкг родия, вводят 10 мл соляной кислоты, добавляют реагент в виде 0,5%-ного раствора в 50%-ном этаноле и кипятят в течение часа, полностью погружая сосуд в воду. Охлаждают, разбавляют водой до 100 мл и сравнивают окраску со стандартными растворами (1 мл реагента эквивалентен 0,1 мг родия).

РУБИДИЙ (Rb) И ЦЕЗИЙ (Cs)

Атомная масса	85,44 и 132,91
Удельная масса	1,53 и 1,90
Температура плавления	38,5 и 26° С
Температура кипения	700 и 670° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Рубидий встречается главным образом в лепидолите и минеральных источниках, а в следовых количествах — в лейците, сподумене, триплите, петалите, карналлите, слюде и ортоклазе.

Цезий, относящийся к редким металлам, находят в поллуците $[H_2Cs_4Al_4(SiO_3)_9]$ и иногда в лепидолите и берилле.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Рубидий и цезий обычно обнаруживают спектроскопически.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Почти все методы, применяемые для определения калия, могут быть использованы и в данном случае. Для определения цезия, в отличие от рубидия, известно лишь несколько специфических методов. Один из них — гравиметрический или колориметрический метод с применением комплекса иодида висмута и калия ($K_2Bi_2I_9$). Сухой хлорид обрабатывают небольшим количеством уксусной кислоты или воды и добавляют реагент, содержащий 5 г BiO_3 и 17 г иодида калия в 50 мл уксусной кислоты. Отфильтрованный осадок взвешивают в виде иодидного комплекса цезия и висмута ($Cs_3Bi_2I_9$). Свинец, натрий, калий, магний, литий, кальций, железо, алюминий, аммоний, сульфит- или сульфат-ионы на реакцию не влияют [54]. Более точное определение осадка может быть выполнено колориметрически при использовании дитизона [33].

РУТЕНИЙ (Ru)

Атомная масса	101,7
Удельная масса	12
Температура плавления	2450° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Рутений встречается в виде лаурита (RuS_2) и как сплав в рудах, содержащих платину.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Едкое кали осаждает черную гидроксид, легко растворимую в соляной кислоте. От сероводорода медленно образуется коричневый осадок, а от сульфида аммония — коричневатый-черный осадок.

Цинк осаждает металлический рутений, быстро окрашивая раствор в голубой цвет. Нитрат серебра дает розово-красный осадок, а нитрат ртути (I) — ярко-голубой. Реакция с хлоридом цинка приводит к образованию желтого осадка, со временем темнеющего.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Количественное определение рутения обычно выполняется отгонкой его из растворов горячей серной кислоты в токе влажного хлористого водорода. Затем дистиллят выпаривают и добавляют 10 мл соляной кислоты. стакан закрывают, нагревают на водяной бане в течение по крайней мере 1 ч и добавляют 50 мл дистиллированной воды. Раствор кипятят и фильтруют. Осадок промывают соляной кислотой (1 : 99), фильтрат разбавляют до 200 мл и кипятят. В кипящий раствор вводят 10%-ный раствор карбоната натрия (до появления осадка). Добавляют индикатор бромкрезоловый пурпуровый, устанавливают рН = 6, кипятят приблизительно 6 мин и фильтруют. Осадок промывают горячим 1%-ным сульфатом аммония до исчезновения реакции на хлорид-ион, а затем 3—4 раза холодным 2,5%-ным сульфатом аммония. Переносят бумажный фильтр в фарфоровый тигель и сушат при температуре ниже 100° С. Содержимое тигля нагревают медленно на воздухе, а потом в токе водорода. Оставляют до охлаждения в токе водорода. Извлекают осадок на бумагу водой, прокаливают и взвешивают в виде металлического рутения [4].

Колориметрически рутений при разбавлении до 25 мкг в 10 мл 4 н. соляной кислоты образует красноватую окраску с 5 мл 1%-ного фенолтиосемикарбазида в этиловом спирте. Интенсивность окраски измеряют с сине-зеленым фильтром.

СКАНДИЙ (Sc)

Атомная масса 45,10

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

В незначительных количествах скандий встречается часто, главным образом в монаците, слюдах, вольфрамите, эвксените, кейльгаюите и вииките. Тортвейтит $[(Sc, Y)_2Si_2O_7]$ — по-видимому, единственный минерал, в котором скандий является основным элементом.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Скандий обнаруживают спектрографически.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

И. П. Алимарин и Цзэ Юнь-сян [2, 3] разработали следующий метод определения скандия. К 100 мл анализируемого раствора добавляют 30 мл 20%-ного раствора ацетата аммония с несколькими

миллилитрами уксусной кислоты (1 : 1), чтобы после осаждения довести рН приблизительно до 5,4. Добавляют небольшой избыток (0,4—0,5 г) *N*-бензоил-*n*-фенилгидроксиламина, разведенного в 100 мл кипящей воды. Раствор отстаивают и фильтруют, осадок промывают 50 мл горячей воды, прокаливают при 600° С и взвешивают в виде окиси скандия (1 мг осадка эквивалентен 0,6527 мг скандия). Чтобы получить содержание редкоземельных элементов, к фильтрату добавляют аммиак и осаждают гидроокись на тонкий фильтр. Осадок сушат и прокаливают до постоянной массы при 800—900° С (1 мг осадка эквивалентен 0,86 мг редкоземельных элементов).

Другим надежным методом является титриметрическое определение с ЭДТА [17]. К анализируемому раствору, содержащему 3—10 мг скандия, добавляют едкий натр до появления мути. Устанавливают рН = 2,5 уксусной кислотой, добавляют избыток 0,01 М раствора ЭДТА и в качестве индикатора 6 капель 0,01%-ного спиртового раствора 1-(2-пиридил)-2-нафтола. Титруют 0,01 М раствором сульфата меди до перехода окраски из желтой в красную.

СЕЛЕН (Se) и ТЕЛЛУР (Te)

Атомная масса . . .	78,96 и 127,61
Удельная масса . . .	4,26—4,82 и 6,24
Температура кипения .	690 и 1390° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Селен и теллур встречаются в природной сере и во всех пиритных рудах. Селен также находят в таких местах, как трещины в лавах Везувия. К основным минералам относят клаусталит (PbSe), берцелианит (Cu₂Se), лербахит (PbSe·HgSe), онофрит (HgSe·4HgS), энкаирит (CuSe·Ag₂Se), крукесит [(CuTlAg)₂Se], тетрадимит (Bi₂Te₂S), гессит (Ag₂Te), калаверит (AuTe₂), сильванит (AuAgTe₄), нагиагит [(Pb, Au)₁₆Sb₃(S, Te)₂₄], петцит (Ag₃AuTe₂), колорадоит (HgTe) и теллури́т или теллу́ровая охра (TeO₂)*.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Кристаллическая или растворенная тиомочевина осаждают характерный красный порошок, но нитраты и большие количества меди создают помехи при реакции. Теллур и висмут образуют желтые осадки. Селенистая кислота или щелочной селенит с 1,8-нафтилендиамином в уксусной кислоте дает осадок коричневого цвета. Эта реакция является специфической для селенитов.

* Указав многие теллу́ровые минералы, для которых присутствие селена не столь характерно, авторы не назвали очень характерный для селена науманит. — *Прим. ред.*

Станниты восстанавливают теллуриды и теллулаты до черного металла, но не оказывают влияния на аналогичные соединения селена.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Селениты хорошо определяются титриметрически с помощью иодида калия [70]. К 20 мл 0,05 н. раствора селенита добавляют 150 мл воды с 15 мл 1%-ного раствора крахмала 10 мл 1 М иодида калия и 10 мл 5 М соляной кислоты. Реакционную смесь выдерживают 15 мин до полного восстановления, нейтрализуют до $\text{pH} = 7 \div 7,4$ бикарбонатом натрия и титруют стандартным 0,1 н. раствором хлорида гидразина с установлением конечной точки титрования по исчезновению синей окраски крахмала. Теллур, свинец, медь и большинство других металлов не влияют на реакцию.

Весовое определение теллура с помощью гидразина является старейшим, но все еще широко применяемым методом. В 50 мл кипящего 3 н. солянокислого раствора теллура добавляют 15 мл стандартного раствора двуокиси серы с 10 мл 15%-ного хлорида гидразина, затем еще 25 мл насыщенного раствора двуокиси серы и кипятят 15 мин. Осадок получают фильтрованием через тигель Гуча и промывают горячей водой, а затем этиловым спиртом. Сушат при $120\text{--}130^\circ\text{C}$ и взвешивают в виде металлического теллура. Некоторое количество теллура обычно окисляется, но этого можно избежать, если нагревать осадок при 105°C в течение 45 мин в токе углекислоты [63]. Для малых количеств теллура иодид калия используют как колориметрический реагент [34]. К 30 мл иодида теллура добавляют 5 мл 2 н. соляной кислоты, разбавляют смесь до 50 мл и немедленно измеряют интенсивность красно-желтой окраски при 335 нм.

СЕРЕБРО (Ag)

Атомная масса	107,88
Удельная масса	10,50—10,57
Температура плавления . .	$960,5^\circ\text{C}$

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Серебро встречается в виде металлического серебра, но чаще в аргентите (Ag_2S), гессите (Ag_2Te), прустите (Ag_3AsS_3) и пираргирите (Ag_3SbS_3). Роговое серебро или кераргирит (AgCl) внешне похоже на бромид и иодид серебра. В следовых количествах серебро находится также в морской воде.

ОБНАРУЖЕНИЕ

0,1 мг хлорида серебра в 200 мл кислого раствора образует заметную опалесценцию. Результатом взаимодействия аммиачного раствора серебра с хроматом калия и уксусной кислотой капельной

реакцией на бумаге является ярко-красный хромат серебра. Серебро плохо растворяется соляной кислотой, а действие на него едких щелочей и карбонатов вообще ничтожно. В отсутствие окислителей серная кислота начинает действовать на серебро лишь при концентрации 75%. Горячая разбавленная и концентрированная азотная кислота легко растворяет серебро, но присутствие в растворителе хлоридов, иодидов или бромидов тормозит этот процесс. Из раствора нитрата серебро количественно осаждается в виде хлорида, хотя свинец, ртуть (I), медь и таллий создают помехи. Предварительное окисление предотвращает соосаждение ртути, меди и таллия. Хлорид свинца растворим в горячей воде, в то время как хлорид серебра растворяется лишь незначительно*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Сульфид серебра количественно осаждается сероводородом в кислых или щелочных растворах. Присутствие цианидов и тиосульфатов в растворе создает помехи, в результате чего некоторое количество хлорида серебра остается в растворе. Гравиметрически серебро может быть определено также в виде иодида или бромида. Благодаря большей чувствительности к свету и меньшей стабильности бромид серебра применяется чаще, чем хлорид.

Раствор доводят до кипения и из бюретки добавляют 5 мл разбавленной (1 : 5) соляной кислоты (0,074 г соляной кислоты эквивалентны 0,219 г серебра). Это количество позволяет осадить свыше 1 г серебра, но избыток применяемой кислоты обеспечивает полное осаждение хлорида серебра (1 мг осадка эквивалентен 0,7527 мг серебра). В. Дж. Ремингтон и Х. В. Мойер [57] рекомендуют применять в качестве осадителя серебра бензо-1,2,3-триазол. В аммиачном растворе, содержащем ЭДТА, этот реагент специфически осаждает серебро, а после сушки осадка при 110° С его состав соответствует формуле $\text{AgC}_6\text{H}_4\text{N}_3$ (1 мг осадка эквивалентен 0,4774 мг серебра). Для титриметрического определения осадок растворяют в 10 мл азотной кислоты (1 : 1) в стакане емкостью 250 мл, разбавляют раствор водой приблизительно до 50 мл и нейтрализуют кислоту аммиаком. Образующийся осадок растворяют в известном количестве цианида, избыток которого оттитровывают нитратом серебра с использованием в качестве индикатора 1 мл иодида калия [10].

СТРОНЦИЙ (Sr)

Атомная масса	87,63
Удельная масса	2,6
Температура плавления	800° С

* Хлорид серебра хорошо растворяется в концентрированных растворах хлористого натрия и тиосульфата. Из соединений серебра галогенидного типа очень слабо растворим роданид серебра (AgCNS). — *Прим. ред.*

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

К основным минералам стронция относят целестин (SrSO_4) и стронцианит (SrCO_3), но его также находят в кальците, арагоните и барите. В брүстерите он встречается с барием в виде алюмосиликата $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_4(\text{BaSr})\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Соли стронция и бария реагируют с нейтральным раствором родизоната натрия, образуя коричневый осадок [24]. Хлорид стронция окрашивает пламя в малиновый цвет.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Гравиметрически стронций определяют введением 10-кратного избытка разбавленной серной кислоты в нейтральный раствор [5]. Добавляют равный объем этилового спирта и отстаивают несколько часов. Осадок отфильтровывают через тигель Гуча, промывают 50%-ным этиловым спиртом, сушат, прокаливают при $100\text{--}300^\circ\text{C}$ и взвешивают в виде сульфата стронция (1 мг осадка эквивалентен 0,4770 мг стронция).

Титриметрические определения могут выполняться после осаждения оксалатом или после сплавления с борной кислотой. Колориметрически для определения 0,2 мг/мл стронция применяют хлораниловую кислоту. Устанавливают рН 5,7 и 5 мл переносят в центрифужную пробирку с 5 мл 0,05%-ного раствора хлораниловой кислоты. Центрифугируют, выдерживают раствор в течение ночи и измеряют поглощение при 530 нм [44].

СЕРА (S)

Атомная масса	32,06
Удельная масса	2,07
Температура плавления	$112,8^\circ\text{C}$
Температура кипения	$446,6^\circ\text{C}$

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Сера в природе встречается в самородном состоянии, но основным ее источником являются сульфидные и сульфатные минералы.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Нитропруссид натрия $[\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})]$ в щелочных растворах дает с растворимыми сульфидами фиолетово-красную окраску.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Обычным гравиметрическим методом является осаждение серы в виде сульфата бария [31]. К нейтральному раствору, содержащему в 100 мл 25 мг серы, добавляют 1 мл соляной кислоты, кипятят,

выливают в кипящий же 10%-ный раствор хлорида бария и помещают на кипящую водяную баню по меньшей мере на 6 ч. Затем раствор пропускают через бумажный фильтр и промывают горячей водой до отрицательной реакции фильтрата на хлорид-ион. Прокаливают при температуре не выше 900° С и взвешивают в виде сульфата бария.

ТАЛЛИЙ (Tl)

Атомная масса	204,39
Удельная масса	11,85
Температура плавления	303° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Таллий встречается в малых количествах, главным образом в ассоциации со щелочными металлами, цинком, железом и свинцом, а также в крукесите [(Cu, Tl, Ag)₂Se] и лорандите (TlAsS₂).

ОБНАРУЖЕНИЕ

Иодидом калия осаждается ярко-желтый иодид таллия, но на эту реакцию оказывает влияние присутствие ртути, серебра и свинца. Избыток иодида калия растворяет осадки ртути, а осажденные серебро и свинец выщелачиваются тиосульфатом натрия; иодид таллия (I) при этом не меняется. Соединения таллия (III), переведенные в гидрат окиси [Tl(OH)₃], обнаруживаются по окислению бензидина до бензидиновой сини.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Гравиметрический метод определения 0,1 г таллия в 100 мл раствора с помощью хромата калия является одним из наиболее точных [18]. К 100 мл раствора добавляют 3 мл аммиака (2 : 1), нагревают до 70—80° С, вводят избыток 10%-ного раствора хромата калия, охлаждают и отстаивают несколько часов. Полученный после фильтрования через тигель Гуча осадок промывают 1%-ным раствором осадителя, затем 50%-ным этиловым спиртом, сушат при 120—130° С и взвешивают в виде хромата таллия. Помехи от серебра, ртути и меди устраняют добавлением цианида калия. 50%-ный раствор сульфосалициловой кислоты подавляет влияние галлия, индия, алюминия, железа и меди. Винная кислота с достаточным количеством аммиака предотвращает влияние цинка, кадмия, никеля, кобальта и молибдена.

Родамин В известен как хороший колориметрический реагент для растворов, содержащих 1—10 мкг таллия в серной кислоте. К 0,5 мл анализируемого раствора добавляют 5 мл 2 н. соляной кислоты с 1 мл бромной воды и нагревают для удаления брома. После охлаждения разбавляют 2 н. соляной кислотой до 10 мл и до-

бавляют 1 мл 2%-ного роданина Б вместе с 10 мл бензола. Встряхивают в течение 1 мин и центрифугируют. Измеряют поглощение при 560 нм [52].

ТОРИЙ (Th)

Атомная масса	232,12
Удельная масса	11,0—12,2
Температура плавления	1450° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Торий находят главным образом в монаците, представляющем ортофосфат цериевых редкоземельных элементов, содержащих до 10% окиси тория. Ортосиликат тория называют торитом, а окись тория известна как торинанит.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Чувствительной реакцией на торий является осаждение его подата в азотной кислоте податом калия. Для обнаружения тория используют также спектральный анализ и методы, основанные на радиоактивности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Торий осаждается количественно при $\text{pH} = 4,5 \div 5,5$ *N*-бензоил-*n*-фенилгидроксиламином. При $\text{pH} = 5$ церий остается в растворе [64]. К кипящему анализируемому раствору добавляют 10 мл 5%-ного хлорида гидроксиламина, охлаждают и разбавляют до 250 мл. Вводят еще 10 мл хлорида гидроксиламина, при помощи 10%-ного раствора ацетата аммония устанавливают $\text{pH} = 5,0$, добавляют 0,3—0,4 г *N*-бензоил-*n*-фенилгидроксиламина в 10—15 мл этанола и время от времени перемешивают в течение 15 мин. Затем раствор фильтруют, а осадок промывают свежеприготовленным 0,1%-ным раствором хлорида гидроксиламина и дистиллированной водой, потом сушат, прокалывают и взвешивают в виде окиси тория (1 мг осадка эквивалентен 0,8788 мг тория).

Для растворов, содержащих 5—80 мкг тория в солянокислой среде, очень хорошим колориметрическим реагентом является торон. Установив $\text{pH} = 0,5 \div 0,6$, добавляют 1 мл 0,1%-ного раствора торона, разбавляют водой до 10 мл и измеряют поглощение красного комплекса при 545 нм [7].

ОЛОВО (Sn)

Атомная масса	118,7
Удельная масса	6,56
Температура плавления	232° С
Температура кипения	2275° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Самородное олово встречается в ограниченных масштабах, чаще в виде окислов и сульфидов. Главным источником металла является касситерит (SnO_2), но иногда его извлекают также из оловосодержащих пиритов или станнина ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$).

ОБНАРУЖЕНИЕ

Из разбавленных кислых растворов сероводород осаждает коричневый или желтый дисульфид олова (II), растворимый в желтом сульфиде аммония. Это свойство отличает сульфид олова от сульфидов ртути, свинца, висмута, меди и кадмия. Хлорид ртути (II) восстанавливается хлоридом олова (II) до белого осадка хлорида ртути (I) (Hg_2Cl_2) или до металлической ртути и хлорида ртути (II), окрашенных в серый цвет. Эта реакция не особенно чувствительна, но если ее проводить в щелочном растворе, весь хлорид восстанавливается до черной металлической ртути. Для реакции рекомендуется применять анилин, щелочная реакция которого настолько слаба, что на нее не оказывает влияния присутствие солей сурьмы. При нанесении капли кислого раствора олова на слегка смоченную фильтровальную бумагу, насыщенную какотелином, образуется кольцо красного цвета.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Олово отделяется от алюминия, железа и хрома благодаря своей нерастворимости в разбавленной соляной кислоте, а от свинца, ртути, меди, кадмия и висмута — благодаря растворимости сульфида олова в желтом сульфиде аммония. Быстрый и точный объемный метод определения олова основан на иодометрическом титровании в избытке соляной кислоты. Титр раствора, приготовленного растворением чистого образца олова в кипящей соляной кислоте в колбе Эрленмейера, устанавливают титрованием стандартным раствором иода, пользуясь в качестве индикатора крахмалом (5 г в 1 л воды).

В растворе, содержащем 1—8% концентрированной соляной кислоты, олово количественно осаждается *N*-бензоил-*n*-фенилгидроксиламином [60]. К анализируемому раствору хлорида олова (IV) добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют до 200 мл. По каплям, постоянно помешивая, добавляют 5 мл 1%-ного раствора *N*-бензоил-*n*-фенилгидроксиламина в этаноле на каждые 10 мг олова плюс 8 мл избытка. Ставят на ледяную баню по меньшей мере на 4 ч, затем фильтруют и промывают небольшим количеством ледяной воды. Сушат при 110°C (1 мг осадка эквивалентен 0,1927 мг олова).

Прекрасным колориметрическим реагентом на олово является дитиол. Он образует красные осадки с оловом, висмутом и молибденом [46]. Интервалы кислотности раствора составляют по серной

кислоте 0,4—0,8 н. или по соляной кислоте 0,4—0,6 н. Добавляют одну каплю тиогликолевой кислоты, 0,5 мл сантомерса С (1 : 19) и 0,5 мл дитиола (0,1 г реагента в 50 мл 1%-ного едкого натра, содержащего 0,3—0,5 мл тиогликолевой кислоты). Через 5 мин нагревают до 50° С, затем добавляют 0,5 мл сантомерса С (1 : 3), охлаждают и разбавляют водой до 10 мл. При длине волны 350 нм определяемый интервал составляет от 0,28 до 6 мкг/мл олова*.

ТИТАН (Ti)

Атомная масса	47,90
Удельная масса	4,5
Температура плавления	1795 ± 15° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Главными минералами являются ильменит (FeTiO_3), титанит (CaTiSiO_5), перовскит (CaTiO_3), рутил (TiO_2), анатаз (TiO_2) и брукит (TiO_2).

ОБНАРУЖЕНИЕ

Тонкоизмельченный образец смешивают с 3—4-кратным количеством бисульфата калия, сплавляют на платиновой крышке и после охлаждения переносят на часовое стекло. Смешивают с небольшим количеством воды и суспензию декантируют на бумажный фильтр, насыщенный хромотроповой кислотой. Титан образует диффузионное кольцо от красного до коричневого цвета.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Ниже приводится метод, разработанный В. Р. М. Каймалом и С. К. Шоме [35]. Анализируемый раствор, содержащий приблизительно 0,1 г титана, разбавляют до 400 мл, нейтрализуют аммиаком и добавляют в него 5 мл концентрированной соляной кислоты. Осаждают титан в виде комплекса, постепенно добавляя 10%-ный спиртовой раствор *N*-бензоил-*n*-гидроксиламина при непрерывном помешивании. Осадок отстаивают 1 ч при периодическом помешивании, отфильтровывают и промывают 0,1%-ным водным раствором комплексообразователя, затем осторожно прокаливают в платиновом тигле и взвешивают в виде окиси титана (1 мг осадка эквивалентен 0,5995 мг титана). Купферон также является распространенным реагентом на титан [6]. Значительно позже Н. К. Согани и С. К. Бхаттачария [65] предложили использовать 3-гидроксил-1-парахлорофенил-3-триазин.

* Авторы не упоминают очень специфическую реакцию с фенилфлуороном (2,3,7-триокси-9-фенил-6-флуороном) с предварительной экстракцией Sn (IV) хлороформом в виде диэтилдитиокарбамата [79, 80]. — *Прим. ред.*

До последнего времени не было еще разработано простого метода определения в смеси титана, железа и алюминия. Когда было установлено, что салициловая или парааминосалициловая кислота маскирует в кислой среде алюминий, был предложен следующий метод [56]. Кислый анализируемый раствор разбавляют до 100 мл и добавляют 10 мл 10%-ного раствора салицилата натрия и 20 мл 20%-ного раствора триэтаноламина. В качестве индикатора вводят 2 капли фенолфталеина и обрабатывают этот раствор 2 М едким натром, пока окраска его не станет интенсивно фиолетовой (но не красной). Кипятят в течение 1 мин. Осадок отфильтровывают, промывают 5 раз горячим 1%-ным раствором триэтаноламина, потом дважды горячей водой, растворяют в 25—30 мл азотной кислоты (1 : 3) и при помощи индикаторной бумаги устанавливают рН = 1 ÷ 2. Смешивают раствор с 10 мл перекиси водорода и охлаждают ниже 20° С. Добавляют определенное количество 0,05 М раствора ЭДТА, избыток которого оттитровывают 0,05 М раствором нитрата висмута до перехода окраски в интенсивно-красную. В качестве индикатора применяют ксиленоловый оранжевый.

ВОЛЬФРАМ (W)

Атомная масса	184,0
Удельная масса	19,3
Температура плавления . . .	3370° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

К основным минералам вольфрама относят ферберит (FeWO_4), гюбнерит (MnWO_4), вольфрамит [$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$], шеелит (CaWO_4), купрошеелит ($\text{Ca}, \text{Cu})\text{WO}_4$, тунгستنит (WS_2) и штольцит (PbWO_4).

ОБНАРУЖЕНИЕ

Хлорид олова (II) восстанавливает вольфраматы до окиси вольфрама синего цвета.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для количественного определения используют легкофильтруемые осадки комплексов вольфрама, образующиеся с три-*n*-бутиламинем. Реагент должен быть очищен двойной дистилляцией. К 50 мл анализируемого раствора, содержащего 10—200 мг вольфрама в виде вольфрамата натрия, добавляют ~85 мг двузамещенного фосфата натрия. По растворении этих реагентов добавляют соляную кислоту, устанавливая рН \approx 2, затем вводят еще 4 мл, создавая избыток. Раствор разбавляют водой до 100 мл, доводят до кипения и вливают при помешивании в 10 мл три-*n*-бутиламина при температуре ниже точки кипения, пока осадок не скоагулируется.

Затем раствор охлаждают на ледяной бане и через час фильтруют сквозь пористый стеклянный тигель. Осадок промывают небольшим количеством 0,1%-ного раствора три-*n*-бутиламина в 0,1 н. соляной кислоте, а потом небольшим количеством холодной воды. Тигель нагревают в течение 2 ч при 210° С; осадок охлаждают в эксикаторе и взвешивают в виде вольфрамофосфата $[(C_4H_9)_3NH_3]PW_{12}O_{40}$ (1 мг осадка эквивалентен 0,6424 мг вольфрама).

УРАН (U)

Атомная масса	238,07
Удельная масса	18,7
Температура плавления	1850° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Главными минералами являются урановая смолка ($KUO_2 \cdot L \times UO_3 \cdot mPbO$), карнотит $[K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O]$, урановая охра ($nUO_3 \cdot SO_3 \cdot mH_2O$), отенит ($CaO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$) и торбернит ($CaO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 12H_2O$).

ОБНАРУЖЕНИЕ

Нейтральные или уксуснокислые растворы солей уранила дают с ферроцианидом калия красно-коричневый осадок. Реакция специфична в отсутствии солей железа (III) и меди (II).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Дж. Д. Дас и С. К. Шоме [20] разработали для определения урана следующий метод. Анализируемый раствор разбавляют до 200 мл и нагревают до 40—50° С. Медленно добавляют 10 мл раствора, содержащего 0,3 г *N*-бензоил-*n*-фенилгидроксиламина, растворенные в 95%-ном этаноле. Вводя по каплям 2 н. аммиак, устанавливают рН = 5,4. Оставляют раствор на водяной бане при 40—45° С приблизительно на 2 ч, время от времени помешивая. Поддерживают рН = 5,4, добавляя, если необходимо, аммиак. Осадок фильтруют, промывают, сушат и прокаливают до окиси, которую растворяют в концентрированной азотной кислоте. Выпаривают досуха, снова прокаливают до окиси и взвешивают в виде закиси-окиси урана (1 мг осадка эквивалентен 0,8480 мг урана).

ВАНАДИЙ (V)

Атомная масса	50,95
Удельная масса	6,025
Температура плавления	1720° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

К основным минералам ванадия относят ванадинит $[(PbCl)Pb_4(VO_4)_3]$ и патронит — сульфид ванадия связанный с пиритами и углефицированным веществом. Роскоэлит является ванадийсодержащей слюдой. В карнотите содержание ванадия достигает 19—20% в расчете на пятиокись ванадия.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Растворы ванадия, содержащие серную кислоту, при добавлении перекиси водорода меняют окраску с красно-коричневой до кроваво-красной.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для гравиметрического определения применяют таннин в слабокислом растворе. Раствор нагревают, добавляют 5—10 г хлорида аммония, 5—10 г ацетата аммония и 10-кратное количество таннина. Отфильтровав раствор, промывают осадок 2%-ным раствором нитрата аммония, содержащим немного таннина, прокалывают и взвешивают в виде пятиокиси ванадия. Для гравиметрического определения применяется также нитрат серебра [42].

«Редоксал» (3,3-диметоксибензидин-*N*, *N*-ди-*o*-бензойная кислота) в щелочных растворах является высокочувствительным реагентом на ванадий [27]. Измельченный образец породы или минерала (1 г) сплавляют с 2 г карбоната калия и 4 г карбоната натрия. Плав растворяют в горячей воде, фильтруют и промывают, доводя объем фильтрата до 100 мл. Аликвотную часть 10—20 мл подкисляют серной кислотой, добавляют 10 мл раствора тартрата натрия — калия и кипятят в течение нескольких минут. Вводят 3 капли «редоксала» 10 мл 40%-ного раствора едкого натра и 1 каплю 1%-ного раствора сульфата меди. Титруют 0,01 н. раствором феррицианида калия до появления красной окраски.

ЦИНК (Zn)

Атомная масса	65,38
Удельная масса	7,133
Температура плавления	419° С
Температура кипения	905° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Основными минералами являются сфалерит (ZnS), каламин {гемиморфит $[Zn_4(OH)_2SiO_2O_7 \cdot H_2O]$ + смитсонит $(ZnCO_3)$ }, виллемит (Zn_2SiO_4) , госларит $(ZnSO_4 \cdot 7H_2O)$, цинкит (ZnO) и франклинит $(Fe, Zn, Mn)O \cdot (Fe, Mn)_2O_3$.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Пятнадцать капель феррицианида калия, смешанные с 10 каплями диэтиланилина в серной или фосфорной кислоте, образуют с раствором цинка красный или темно-коричневый осадок. С дитизоном цинковые соли дают окраску от пурпурной до красной. Реакцию Ринманна [11] выполняют при нагревании окислов или солей, легко переходящих в окислы, с кристаллами окиси кобальта. При прокаливании образуется характерная зола или порошок зеленого цвета.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для гравиметрических определений применяют сероводород в кислых растворах [31]. К раствору в конической колбе добавляют аммиак, пока не начинается осаждение. На этой стадии вводят 25 мл 20%-ной лимонной кислоты и нейтрализуют раствор аммиаком, используя в качестве индикатора метиловый оранжевый. Добавляют 25 мл смеси, состоящей из 200 мл 23,6 н. муравьиной кислоты, 250 г сульфата аммония и 30 мг нитрита аммония. Раствор разбавляют до 200 мл водой, устанавливая рН = 2÷3, нагревают, насыщают сероводородом и фильтруют. Осадок промывают 1 н. муравьиной кислотой, озоляют при температуре ниже 500° С, прокалывают при 950—1000° С и взвешивают в виде окиси цинка.

При титровании цинка ЭДТА в качестве флуоресцентного индикатора был предложен ацетилгидразон салицилальдегида [32]. К 10—20 мл анализируемого раствора, содержащего 4—170 мг цинка, добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора (рН = 4,5) и 2 мл 0,1%-ного раствора индикатора в этаноле. Титруют при постоянном помешивании под ультрафиолетовым светом, пока не исчезнет интенсивная синяя флуоресценция.

Ализаринфтор голубой применялся в качестве комплексометрического индикатора на цинк и свинец при экранировании ксиленцианом FF [43]. Индикатор состоит из 500 мг кристаллического ализаринфтор голубого, суспендированного в воде, к которой добавляют 2 капли аммиака и 7—8 капель 20%-ного ацетата аммония, затем разбавляют эту суспензию до 100 мл. Комплексообразователь стабилен в течение длительного периода. Ксиленцианол FF для экранирующего раствора готовят в виде 0,1%-ного водного раствора. При титровании цинка или свинца в анализируемый раствор вводят 5 капель индикатора и 2—3 капли экранирующего раствора, добавляют 3 мл ацетатного буфера (рН = 4,3) и титруют стандартным раствором ЭДТА до перехода красной окраски в зеленую.

ЦИРКОНИЙ (Zr) И ГАФНИЙ (Hf)

Атомная масса	91,22 и 178,6
Удельная масса	6,4 и 12,1—13,3
Температура плавления .	1700 и 2200° С

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Главным источником циркония являются бадделейт (преимущественно окись циркония) и циркон (ортосиликат циркония). Почти все соединения циркония содержат гафний.

ОБНАРУЖЕНИЕ

Куркумовая бумага, смоченная соляной или серной кислотой и высушенная, образует с каплями растворов циркония красновато-коричневые пятна. Бораты и титан дают аналогичную окраску, но если анализируемый раствор восстановить добавлением цинковой фольги, реакция становится специфичной для циркония.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Хорошим реагентом при гравиметрическом определении циркония является миндальная кислота [29]. К анализируемому раствору добавляют концентрированную соляную кислоту в количестве, достаточном для получения конечной концентрации 5—6 н. после разбавления раствора до 50 мл. Смесь нагревают до 85—90° С и добавляют по каплям 25 мл 15%-ного раствора миндальной кислоты при постоянном помешивании в течение 45 мин. После охлаждения раствор фильтруют через тигель с пористой стеклянной пластинкой. Осадок промывают насыщенным раствором миндалята циркония, затем порциями по 10 мл 95%-ного этанола и 2—3 объемами этилового эфира (по 10 мл), сушат при 110° С до постоянной массы и взвешивают тетраминдалат циркония (1 мг осадка эквивалентен 0,1311 мг циркония).

И. П. Алимарин и Цзэ Юнь-сян [2] показали, что *N*-бензоил-*n*-фенилгидроксиламин является чувствительным реагентом для гравиметрического определения циркония. Гафний в присутствии циркония определялся трудно, пока Н. С. Полуэктов и др. [40] не применили для этой цели арсеназо*. Гафний и цирконий образуют с арсеназо окрашенные комплексы, различно реагирующие на изменение концентрации соляной кислоты. Растворяют 15 мг смешанных окислов гафния и циркония в 2—3 мл соляной кислоты, добавляют 2 мл концентрированной хлорной кислоты, 10 мл 4%-ной борной кислоты и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 250 мл 1 М соляной кислоты.

Затем разбавляют две аликвотных части по 5 мл 30 мл воды; в первую вводят 1,88, а во вторую 11,25 мл 4 М соляной кислоты. К каждой части добавляют 2,5 мл 1%-ного желатина и 5 мл 1%-ного водного раствора арсеназо. Разбавляют оба раствора до 50 мл и измеряют их оптические плотности при 570 нм в кювете длиной 1 см по отношению к холостой пробе. Рассчитывают отношение экстинкций и определяют содержание гафния по калибровочному графику.

* Авторы не уточняют тип арсеназо. — Прим. пер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agterdenbos J., Tellinggen E. J. V. — *Talanta*, 1961, № 8, p. 532.
2. Alimarin I. P., Yung-schaing T. — *Zh. Anal. Khim.*, 1959, № 14, p. 5.
3. Alimarin I. P., Yung-schaing T. — *Talanta*, 1961, № 8, p. 317.
4. Ayres G. H., Young F. — *Anal. Chem.*, 1950, № 22, p. 1277.
5. Ballczo H., Doppler G. — *Z. anal. Chem.*, 1956, № 152, S. 321.
6. Bandisch O. — *Chem. Z.*, 1909, № 33, S. 1298.
7. Banks C. V., Edwards R. E. — *Anal. Chem.*, 1955, № 27, p. 947.
8. Bankovskii Y. A., Lobanoya E. F. — *Zh. Anal. Khim.*, 1959, № 14, p. 523.
9. Beamish F. E. — *Talanta*, 1958, № 1, p. 3.
10. Belcher R., Wilson C. L. *New methods in analytical chemistry.* Chapman and Hall, London, 1964, 304 p.
11. Benedetti — Pichler A. — *J. Ind. Eng. Chem.*, 1932, № 4, p. 336.
12. Berka A., Zyka J. — *Chem. Listy*, 1956, № 50, p. 829.
13. Berka A., Dvorak V., Nemic J., Zyka J. — *Anal. Chim. Acta*, 1960, № 23, p. 380.
14. Cartwright P. F. S. — *Analyst*, 1960, № 85, p. 216.
15. Cayley E. R., Kahle G. R. — *Anal. Chem.*, 1959, № 31, p. 1880.
16. Cheng K. L. — *Anal. Chem.*, 1955, № 27, p. 1594.
17. Cheng K. L., Williams T. R. — *Anal. Chem.*, 1955, № 44, p. 96, 98.
18. Chretien A., Longi Y. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1944, № 11, p. 241, 245.
19. Cunningham T. R., Cottman R. W. — *J. Ind. Eng. Chem.*, 1924, № 16, p. 58.
20. Das J. D., Shome S. C. — *Anal. Chim. Acta*, 1962, № 27, p. 58.
21. De Voe J. R., Meinke W. W. — *Anal. Chem.*, 1959, № 31, p. 1428.
22. Erdey L., Buzas H. — *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1954, № 4, p. 195.
23. Erdey L., Rady G. — *Talanta*, 1958, № 1, p. 159.
24. Feigl F. — *Mikrochemie*, 1924, № 2, S. 187.
25. Feigl F., Neuber F. — *Z. Anal. Chem.*, 1923, № 62, S. 373.
26. Furman N. H. — *J. Ind. Eng. Chem.*, 1942, № 14, p. 367.
27. Furman N. H., Mustafin I. S. — *Zh. Anal. Khim.*, 1960, № 15, p. 671.
28. Gantier J. A., Pignard P. — *Mikrochem. Mikrochim. Acta*, 1951, № 36/37, p. 793.
29. Hahn R. B., Baginski E. S. — *Anal. Chim. Acta*, 1956, № 14, p. 45.
30. Harvey A. E., Yoe J. H. — *Anal. Chim. Acta*, 1953, № 8, p. 246.
31. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F. *Applied inorganic analysis.* Wiley, New York, N. Y., 1929. 929 p.
32. Holzbecher L. — *Chem. Listy*, 1958, № 52, p. 430.
33. Ishbashi M., Hara T. — *Japan Analyst*, 1953, № 2, p. 300.
34. Johnson R. A., Kwan F. P. — *Anal. Chem.*, 1951, № 23, p. 651.
35. Kaimal V. R. M., Shome S. C. — *Anal. Chim. Acta*, 1962, № 27, p. 298.
36. Kolthoff I. M., Sandell E. B. — *J. Ind. Eng. Chem.*, 1929, № 1, p. 181.
37. Kolthoff I. M., Sandell E. B. *Textbook of quantitative inorganic analysis*, 3rd ed. Macmillan, New York, N. Y., 1952. 759 p.
38. Kolthoff I. M., Sandell E. B., Moskovitz B. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, № 55, p. 1454.
39. Komarowsky A. S., Poluektoff N. S. — *Microchemie*, 1933/34, № 14, S. 317.

40. Kononenko L. I., Lauer R. S., Poluektov N. S., Ref. — Zh. Khim., 1960, Abstr. 47061.
41. Kopanica M., Dolezal J. — Chem. Listy, 1956, № 50, p. 1225.
42. Kroupa E. — Mikrochemie, 1944, № 32, S. 245.
43. Leonard M. A., West T. S. — J. Chem. Soc., 1960, № 98, p. 3577.
44. Lucchesi P. J. — Anal. Chem., 1954, № 26, p. 521.
45. Mahr C., Ohle H. — Z. Anal. Chem., 1937, № 109, S. 1.
46. Matsuura J. — J. Chem. Soc. Japan, 1953, № 74, p. 337.
47. McKaveney J. P., Freiser H. — Anal. Chem., 1958, № 30, p. 1965.
48. Minczewski J., Glabisz V. — Talanta, 1960, № 5, p. 179.
49. Moore C. E., Robinson T. A. — Anal. Chim. Acta, 1960, № 23, p. 533.
50. Motogima K. — J. Chem. Soc. Japan, 1956a, № 77, p. 95, 97, 100.
51. Motogima K. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1956b, № 29, p. 29, 71, 75.
52. Onishi H. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, № 30, p. 567.
53. Pilipenko A. T., Obolonchik A. T. — Ref. Zh. Khim., 1959, Abstr. 23058.
54. Plyushchev V. I., Korshunov B. G. — Zh. Anal. Khim., 1955, № 10, p. 119.
55. Powell A. R., Schoeller W. R. — Analyst, 1925, № 50, p. 485.
56. Pribil R., Vesely V. — Talanta, 1963, № 10, p. 383.
57. Remington W. J., Moyer H. V., Dissertation abstr. Ohio State Univ. Press, Columbus, Ohio, 1937.
58. Ryan D. E. — Anal. Chem., 1950, № 22, p. 599.
59. Ryan D. E. — Can. J. Chem., 1960, № 38, p. 2488.
60. Ryan D. E., Jutwick G. D. — Can. J. Chem., 1953, № 31, p. 9.
61. Schoeller W. R. — Analyst, 1932, № 57, p. 750.
62. Scott W. S. Standard methods of chemical analysis. P. 1, 5th ed. Van Nostrand, New York, N. Y., 1944. 805 p.
63. Seath J., Beamish F. E. — J. Ind. Eng. Chem., 1937, № 9, p. 373.
64. Sinha S. K., Shome S. C. — Anal. Chim. Acta, 1959, № 21, p. 45.
65. Sogani N. C., Bhattacharya S. C. — Anal. Chem., 1956, № 28, p. 1616.
66. Tandon S. G., Bhattacharya S. C. — Anal. Chem., 1960, № 32, p. 194.
67. Walter J. L., Freiser H. — Anal. Chem., 1959, № 25, p. 127.
68. Westland A. D., Beamish F. E. — Mikrochim. Acta, 1956, № 41, p. 1474.
69. White J. C., Goldberg G. — Anal. Chem., 1955, № 27, p. 1188.
70. Willis V. F. — Analyst, 1942, № 67, p. 219.
71. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Л., 1959. 1055 с. Авт.: Локонов М. Ф., Чернорук С. Г., Стукалова Е. А. и др.
72. Сендел Е. Б. Колориметрические методы определения следов металлов. Пер. с англ. М., 1964. 902 с.
73. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. Пер. с англ. Под ред. А. И. Бусева. М., 1963. 467 с.
74. Методы химического анализа минерального сырья. М., вып. 7, 1963; вып. 8, 1965; вып. 10, 1966; вып. 11, 1968.
75. Методы определения и анализа редких элементов. М., 1961. 668 с. Авт.: Алимарин И. П., Бусев А. И., Рябчиков Д. И. и др.
76. Химический анализ горных пород и минералов. М., 1974. 246 с. Авт.: Попов Н. П., Столярова И. А., Бунакова Н. Ю. и др.
77. Шарло Г. Методы аналитической химии. Пер. с франц. М.—Л., 1965. 975 с.
78. Щербов Г. Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья. М., 1965. 260 с.
79. Luke C. — Anal. Chem., 1956, № 28, p. 1276.
80. Bennet R. L., Smith H. A. — Anal. Chem., 1959, № 31, p. 1441.

ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия является аналитическим методом, посредством которого одновременно может быть определен ряд элементов пробы. Метод высокочувствителен, достаточно точен и дает кроме количественной оценки достоверное качественное обнаружение элементов. Он может быть применен приблизительно для 70 элементов без обращения к специальным методам и, самое главное, позволяет быстро выполнять полные анализы.

Вследствие этих характерных особенностей метод длительное время привлекал внимание исследователей, занимающихся анализом геохимических и близких к ним проб, и некоторые из наиболее выдающихся работ по методу в целом были сделаны именно ими. Однако следует подчеркнуть, что собственно спектрограф ни в коем случае не дает полного ответа на все аналитические проблемы. Хотя это и весьма мощный инструмент, он с наибольшей эффективностью используется лишь в сочетании с другими методами.

ПРИРОДА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

При получении атомом энергии некоторые из его внешних электронов могут перейти на орбиту, удаленную от ядра. Возвращение электрона на его нормальную орбиту сопровождается выделением энергии в форме излучения, длина волны которого определяется разностью энергий между этими двумя уровнями. Если все электроны находятся на их нормальных орбитах, говорят, что атом находится в «основном состоянии». Когда в определенный момент один или более электронов находятся на более высоком энергетическом уровне, атом оказывается в «возбужденном состоянии». Таким образом, если E_0 и E_1 представляют собой энергетические уровни электрона, когда атом находится соответственно в основном и возбужденном состояниях, длина волны испускаемого света при падении электрона с уровня E_1 обратно на уровень E_0 определяется выражением

$$E_1 - E_0 = h\nu,$$

где h — постоянная Планка; ν — частота испускаемого излучения.

Частота и длина волны связана между собой следующим соотношением:

$$c = \nu \lambda,$$

где c — скорость света.

Возвращение электрона с более высокого на нормальный энергетический уровень не всегда совершается в один этап: в этот процесс может быть вовлечен ряд промежуточных орбит, и каждый переход сопровождается испусканием света соответствующей длины волны. Кроме того, могут переходить с одной орбиты на другую одновременно многие электроны, так что результатом сообщения атому энергии является выделение излучения большого числа дискретных длин волн; чем больше число электронов и энергетических уровней,



Рис. 25. Дуговой (а) и искровой (б) спектры железа. Пример увеличения числа линий, образующихся при повышении энергии источника (постоянный ток).

тем сложнее спектр. Испускаемая радиация волн одной длины известна как спектральная линия, а количество энергии, необходимое для возбуждения какой-либо индивидуальной линии, составляет потенциал возбуждения.

Многие способы возбуждения спектров дают энергию, достаточную для ионизации некоторых атомов, т. е. для полного удаления электрона из сферы влияния ядра. Необходимая для этого энергия составляет потенциал ионизации. Оставшиеся электроны, возбужденные как в нейтральном атоме, дают затем начало совершенно новой серии линий, расположение которых имеет сходство со спектром предшествующего элемента периодической таблицы. Они известны как ионные линии.

Следовательно, полный спектр элемента может быть довольно сложным, что зависит от самого элемента и от энергии источника. Рис. 25, на котором показана часть спектра железа, возбужденного двумя способами, иллюстрирует количество линий, образующихся при увеличении энергии источника.

АППАРАТУРА ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Аппаратура, необходимая для спектрального анализа, включает в себя источник, спектрограф и устройство для регистрации и оценки относительных интенсивностей спектральных линий. Имеющиеся приборы довольно разнообразны, и выбор определяется характером анализируемого материала, количеством исследуемых проб и требуемой точностью.

ИСТОЧНИК

В источнике испаряется проба и возбуждаются атомы элементов. Для геохимических образцов чаще всего используются пламена и дуги постоянного тока, хотя и другие способы также представляют значительный интерес и находят все большее применение.

ПЛАМЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ

Для возбуждения спектров применяют пламена разных типов, причем благодаря низкой энергии источника получающиеся спектры относительно просты. Поэтому остальная аппаратура, используемая для исследования пламенных спектров, может быть менее сложной, чем в том случае, когда образуется большое количество линий. В самых горячих пламенах возбуждаются свыше 50 элементов, в более холодных — меньше, и метод широко используется для определения некоторых элементов. В наши дни для реализации этого способа возбуждения, более полное описание которого приведено в другой главе, обычно применяются пламенные фотометры.

ИСТОЧНИК С ДУГОЙ ПОСТОЯННОГО ТОКА

В этом способе возбуждения между двумя угольными или графитовыми электродами, обычно помещенными на расстоянии 4—10 мм, поддерживают электрическую дугу. Пробу в виде порошка помещают в нижний электрод, который может быть анодом или катодом. На рис. 26 показано типичное расположение электродов, а на рис. 27 — несколько различных форм нижнего электрода.

Когда дуга действует, электроды накаливаются добела и проба испаряется. В дуговом разряде присутствуют частицы различных видов. Это могут быть молекулы, атомы, ионы и электроны, и все они в результате сообщенной им термической энергии быстро передвигаются. Кроме того, заряженные частицы движутся под влиянием электрического поля. Так как в основной части дуги электрический градиент низок, падение напряжения между электродами обычно составляет от 30 до 80 в, и движение частиц большей частью является термическим.

Столкновение этих движущихся частиц с атомами элемента приводит к его возбуждению, и можно считать, что возбуждение в центральной части дуги — полностью термического происхождения.

Особое состояние может возникнуть около катода. Согласно В. Ф. Меггерсу [13], если угольная дуга зажигается на воздухе, наибольшее падение напряжения имеет место вблизи катода. Следовательно, в этой области дуги электронам сообщается большая энергия, чем в любой другой. Если введены очень небольшие количества пробы, то вокруг катода концентрируются ионы, что вследствие кратковременности их существования приводит к концентрированию

атомов. В результате в этой области значительно усиливается интенсивность эмиссии элементов пробы. Главное, чтобы в дуге в любое время находилось малое количество пробы, так как для ионизации элементов должна поддерживаться высокая температура, а для ускорения движения ионов к катоду — высокий градиент потенциала. Большие концентрации пробы уменьшают и температуру, и напряжение, особенно если присутствуют элементы, обладающие низкими ионизационными потенциалами, такие как щелочные или щелочно-земельные.

Это явление было использовано Р. Маннкоффом и К. Петерсом [12] в их способе «катодного слоя». Необходимые условия создавались набивкой пробы в длинный узкий угольный электрод (см. рис. 26); таким образом изготовлялся катод. Когда между двумя угольными электродами образуется дуга, катод всегда холоднее, чем анод,

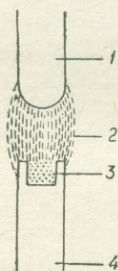


Рис. 26. Расположение электродов для возбуждения дугой.

1 — электрод; 2 — дуга; 3 — проба; 4 — электрод пробы.

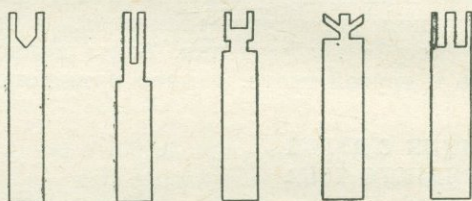


Рис. 27. Формы электродов для возбуждения дугой.

так что небольшая проба (около 10 мг) испаряется относительно медленно. Зазор между электродами держится довольно большим (около 10 мм), чтобы увеличить объем дуги и поддержать насколько возможно высокую разность потенциалов. Таким способом концентрация пробы в дуге поддерживается на низком уровне, что является наиболее благоприятным для поддержания обогащенного катодного слоя. Кроме того, свет, поступающий в спектрограф, испускается только областью вокруг катода и нижней третью дугового разряда.

Этот способ особенно полезен для качественного анализа, так как получающаяся чувствительность чрезвычайно высока. Он также пригоден для количественного анализа и широко использовался В. М. Гольдшмидтом [5] и Р. Л. Митчеллом [15] при анализе геохимических образцов.

Если пробу поместить в анод, более высокая температура заставляет ее испаряться гораздо быстрее, в результате чего она распределяется в дуге довольно равномерно. В способе анодного возбуждения применяется более короткая дуга (около 5 мм) и свет принимается от центра дугового разряда. Предпринимаются предосторожности, чтобы исключить попадание в спектрограф эмиссии самих электродов. Количество испаряемой пробы обычно намного больше, чем в способе катодного слоя. В электрод набивают, как правило,

более 50 мг пробы. В наши дни этот способ широко применяется для анализа геохимических образцов, главным образом в результате работ Л. Х. Аренса [1].

ИСКРОВЫЕ ИСТОЧНИКИ

Высоковольтная искра дает значительно больший уровень энергии возбуждения, чем дуги, вследствие того что заряженные частицы под влиянием больших потенциальных градиентов приобретают высокие скорости. Высоковольтная искра образуется, если электроды присоединены к вторичным клеммам высоковольтного трансформатора с параллельно включенным конденсатором. В подводящий провод одного из электродов может быть включена катушка самоиндукции. Вторичное напряжение трансформатора обычно находится между 8000 и 15 000 в. Типичная схема показана на рис. 28.

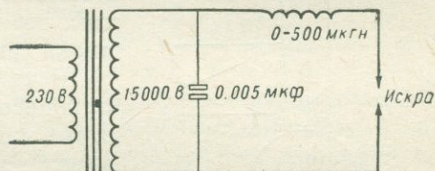


Рис. 28. Схема высоковольтной искры.

Спектры, образованные высоковольтной искрой такого типа, весьма отличны от возникающих в дуге. Они намного сложнее и включают как атомные, так и ионные линии.

Для введения пробы в искру применяется много способов, обширный обзор которых опубликован Л. Г. Юнгом [22]. Для исследования геологических образцов наиболее важны способы с применением растворов проб. Из них три метода заслуживают особого внимания.

Для введения пробы в искру применяется много способов, обширный обзор которых опубликован Л. Г. Юнгом [22]. Для исследования геологических образцов наиболее важны способы с применением растворов проб. Из них три метода заслуживают особого внимания.

Метод пористой чашечки

Метод был предложен К. Фельдманом [2] и широко применялся для анализа металлов, хотя он был также использован Р. О. Скоттом и А. М. Уре [21] и для анализа почв. Пористая чашечка изготавливается сверлением канала вниз по центру угольного или графитового стержня, как показано на рис. 29, а. Точный размер канала зависит от нужного количества пробы, и некоторые исследователи предпочитают заканчивать обточку низа сверлом под прямым углом (рис. 29, б), но первый тип пригоден для большинства целей и более технологичен. Нижний электрод представляет собой заостренный графитовый стержень, промежуток между электродами обычно составляет 2 мм. Дно чашечного электрода делается пористым нагреванием в пламени печи или дуги до белого каления. Раствор пробы вводится с помощью длинной

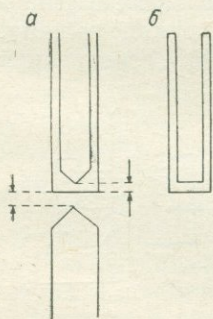


Рис. 29. Пористые чашечные электроды.

Раствор пробы вводится с помощью длинной

узкой пипетки, вставляемой до дна высверленного канала. Важно, чтобы в чашечку не попали пузырьки воздуха. Раствор медленно просачивается через пористый конец, обеспечивая непрерывное поступление вещества в пространство между двумя электродами.

Метод вращающегося диска

Это приспособление, описанное К. Е. Харвеем [9], состоит из графитового диска диаметром 12,7 мм и толщиной 3,2 мм, который медленно вращается таким образом, что проходит через раствор пробы, находящийся в мелкой лодочке. Верхний электрод помещается над диском так, что искра проходит от него до верха диска (рис. 30).

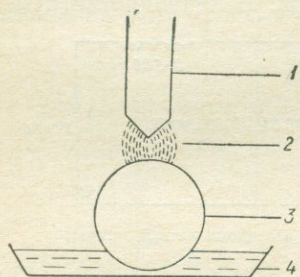


Рис. 30. Вращающийся дисковый электрод.

1 — электрод; 2 — искра; 3 — вращающийся диск; 4 — раствор пробы.

В случае некоторых видов проб это приспособление следует предпочесть пористой чашечке, особенно для эмульсий, масел и других вязких растворов. С другой стороны, расходуемое при анализе количество раствора не легко воспроизводится. В геохимических целях это приспособление было применено Р. Е. Мозером и др. [18] для определения железа, алюминия и кальция в магнетите и Р. Дж. Грабовским и Р. К. Унике [6] — в породах. Подобным образом

кальций и магний были найдены в озерных водах В. В. Мелухом и Р. Шапиро [14], которые для введения пробы в искру использовали серебряный диск.

Метод вакуумной чашечки

Этот способ иллюстрируется рис. 31. Нижний графитовый электрод 3 имеет два отверстия небольшого диаметра: одно просверленное по направлению оси электрода, второе — перпендикулярно к нему. Чашка из пластика 2 по форме точно соответствует заостренной части электрода, так что жидкость может держаться в чашечке на уровне, превышающем радиальное отверстие. Когда от верхнего конца электрода к противоположному, укрепленному над ним, проходит разряд, раствор 1 поднимается в искру. Одним из преимуществ этого приспособления является то, что в искру попадает любой тонкий осадок, отфильтрованный из раствора в пористой чашечке. Хотя метод до сих пор широко не использовался в области геохимии, он обладает определенными возможностями.

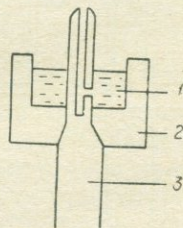


Рис. 31. Вакуумный чашечный электрод.

СПЕКТРОГРАФ

Спектрографы являются в принципе простыми приборами, которых выпускается довольно много. В качестве диспергирующего устройства используются дифракционные решетки и призмы, и выбор между ними главным образом определяется предпочтением потребителя, но можно с уверенностью сказать, что в Англии до сих пор преобладают призмные приборы, в то время как в США широко применяются дифракционные решетки. Важным соображением при выборе прибора для исследования геохимических образцов является обеспечение достаточной дисперсии. Так как спектры часто очень сложны, целесообразно использовать большие спектрографы, имеющие линейную дисперсию 2,5—7,0 Å/мм. ✓

Для регистрации и оценки спектральных эмиссионных анализов обычно используют фотографические методы. Имеются приборы с непосредственной регистрацией, в которых помещены фотоумножители, принимающие свет избранных изолированных линий и дающие прямые отсчеты их интенсивностей на измерительных приборах или самописцах. Так как такие приборы дороги, их использование может быть оправдано только в случае, если исследуется большое количество однородных проб.

ПОДГОТОВКА ПРОБ И СТАНДАРТОВ

Проба которая передается на анализ, может находиться в одной из нескольких форм. Она может содержать крупные обломки породы или, наоборот, представлять очень малое включение. В последнем случае для анализа может использоваться весь материал или большая часть пробы, и необходимо только измельчить ее в агатовой ступке до тонкого порошка.

Если поступает большая проба, то прежде всего необходимо, чтобы используемая небольшая часть представляла всю пробу. Начальные стадии подготовки мало отличаются от стандартных приемов, которые предшествуют любому анализу: дробление и истирание в ступке с квартованием или делением на части в соответствующие моменты. Конечное измельчение должно производиться тщательно, чтобы довести пробу до очень тонкого порошка. Обычно на этой стадии применяют агатовые пестики и ступки, приводимые в движение с помощью мотора или вручную. Конечный порошок должен проходить через сито 150 меш и при просеивании быть однородным. ||

В течение всей операции необходимо избегать загрязнений от материалов, применяемого оборудования или от предыдущей пробы, которая проходила обработку на этой же аппаратуре.

Для первоначального измельчения различных типов пород предложены вспомогательные операции. Например, для обеспечения соответствующего состояния силикатные породы и минералы можно накаливать, а затем охладить в воде. С другой стороны, слюды крайне трудно измельчить обычным путем и, вероятно, наиболее эффективным

способом все еще является нарезка, предложенная Х. Нейманом [20].

Почвы, угли и другие материалы, содержащие органическое вещество, следует всегда перед измельчением озолировать, а чтобы избежать потерь наиболее летучих неорганических компонентов, температура печи должна поддерживаться ниже 420°C . Эта температура достаточно высока, чтобы обеспечить разрушение всего органического вещества при условии, что в муфельную печь в течение начальной стадии обжига будет поступать воздух. Окисление обычно заканчивается примерно через 12 ч. Пробы на время этой операции лучше помещать в мелкие платиновые чашки.

Невозможно переоценить значение однородности смешанной пробы. Материал, используемый для анализа, может весить не более 5 мг, и это количество часто должно представлять несколько килограммов исходной пробы.

Обычно порошки проб перед использованием смешивают с угольным порошком или другими веществами. Это производится с той же тщательностью, что и подготовка пробы. Взвешивания должны быть точными, и на всех стадиях следует избегать загрязнения.

Если применяются методы с растворами, то обычно нет необходимости измельчать пробы до столь тонкого порошка при наличии достаточного количества материала. Причина этого заключается в том, что можно перевести в раствор около 1 г пробы — количество, достаточно представляющее исходный материал.

Для получения растворов могут использоваться любые стандартные методы. Наиболее употребителен способ удаления кремния выпариванием с серной и фтористоводородной кислотами. Также могут применяться способы сплавления с различными смесями, но в этом случае особое внимание должно быть обращено на чистоту плавней.

ПОДГОТОВКА И ЗАПОЛНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ

Обычно электроды изготавливаются из угля или графита. Пригодные сорта того или другого материала могут быть получены в стержнях 25 или 30 см длиной и около 6,35 мм в диаметре. Важно, чтобы была гарантирована чистота используемого материала, достаточная для предназначенной цели, особенно когда определяются следовые количества некоторых элементов. Наиболее обычными загрязнениями являются бор, кальций, титан и кремний.

Описано несколько способов очистки стержней, которые критически рассмотрены Р. Л. Митчеллом [15]. В течение последних лет стали доступны по умеренным ценам лучшие сорта угля и графита с очень малой степенью загрязнения.

Необходимая форма электрода зависит от применяемого метода. Станки для заточки электродов, выпускаемые промышленностью, весьма подходят для изготовления электродов с неглубокими каналами довольно большого диаметра (см. рис. 27). Они годятся также для заточки заостренного конца противоположного электрода.

Если же необходимы такие формы, которые используются в методе катодного слоя, когда высверливается глубокий канал малого диаметра, то должен применяться токарный станок. Р. Л. Митчелл [15] описал соответствующий станок, с помощью которого одной операцией нарезаются выступ и канал. Также можно использовать небольшой револьверный токарный станок; этот способ можно рекомендовать, если требуется изготовить ряд электродов разных форм. На таком станке один человек может обработать примерно за 5 ч более 200 электродов. Инструменты, применяемые для резки и сверления, должны быть наивысшего качества, так как уголь является сильным абразивом. Наиболее пригодны резцы с острозаточенными наконечниками из карбида вольфрама. Даже в этом случае инструмент тупится после изготовления приблизительно 200 угольных электродов показанной формы (см. рис. 27).

Важно следить, чтобы электроды во время изготовления не загрязнились смазочным маслом или другими веществами. Оператор должен носить перчатки или брать все электроды щипцами.

Набивка порошка в электрод требует внимательности. Она выполняется без труда, когда применяются электроды с широкими каналами. Электрод несколько раз вдавливают в порошок или же порошок насыпают в кратер и утрамбовывают подходящим инструментом.

Гораздо больше проблем представляет использование электродов с узкими каналами. Порошок должен заполнить канал и быть однородно спрессован. Мы установили, что лучшие результаты достигаются при обертке глянцевой бумаги вокруг электрода, который удерживается в высверленном отверстии плексигласового блока 2 (рис. 32).

Небольшое количество порошка насыпают в бумажный цилиндр 1 и вводят в канал, осторожно постукивая по блоку 2. Порошок затем утрамбовывают, проталкивая в канал хорошо пригнанную спицу 3. Необходимое давление можно получить, если поместить указательный палец над концом 7 инструмента и нажимать на корпус 4, пока конец спицы не будет чуть выступать у конца 7. Давление, передаваемое спицей порошку, устанавливается положением полого винта 6, который регулирует натяжение пружины 5.

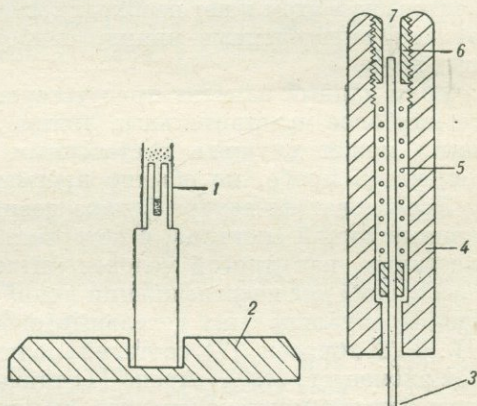


Рис. 32. Приспособление для заполнения электрода.

КАЧЕСТВЕННЫЙ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Качественный анализ пробы может потребоваться для различных целей. Могут представлять интерес только один или два металла в сложной пробе или же потребуются довольно полный анализ 30 или 40 элементов при концентрациях в интервале от $n \cdot 10^{-4}\%$ до десятков процентов. Спектры проб геологического происхождения очень сложны и могут включать несколько тысяч линий. Например, дуговой спектр одного железа содержит две или три тысячи линий. Следовательно, ясно, что невозможно идентифицировать все линии спектра, но в этом и нет необходимости, так как при обычных методах изучают определенные линии, наиболее пригодные для поставленной цели.

Если данный элемент присутствует в виде следов, нужно искать его наиболее чувствительные линии. Иногда идентификация одной линии может служить достаточным доказательством присутствия элемента в пробе, но обычно просматривают две или три линии.

Исследователь вскоре близко познакомится с группами и комбинациями линий спектров, с которыми он имеет дело, и будет читать пластинки, как другой человек читает карту. Имеется много приспособлений для идентификации линий. А. Гаттернером и Дж. Джунксом [3] опубликованы детальные спектрограммы многих элементов, а Г. Р. Харрисон [7] составил полные таблицы длин волн линий всех элементов. Л. Х. Арнс [1] также дал перечень наиболее чувствительных линий элементов наряду с близко расположенными линиями других элементов, которые могут оказывать взаимное влияние. С другой стороны, Р. Л. Митчелл [15] привел перечень только наиболее употребительных линий некоторых элементов.

Несомненно, идентификация линий в начальный период спектрхимической работы в лаборатории является утомительной, трудоемкой задачей, но постепенно накапливаются пластинки с идентифицированными элементами. Следовательно, упростить и ускорить задачу сравнения спектра пробы со спектром стандартной пластинки можно, применяя проекционный компаратор или компаратор Ю. Льюиса. В этих приборах спектры двух пластинок для облегчения сравнения располагаются рядом.

Полуколичественный анализ проб может выполняться визуальным сравнением плотностей спектральных линий пластинок пробы и стандарта. В то время как качественный анализ имеет большое значение, очень важно быстро получать некоторое представление о содержании многих элементов в пробе. Предложено немало методов, но наиболее пригодным для исследования широкого разнообразия проб найден способ, основанный на работе Р. Л. Митчелла.

Метод заключается в непосредственном сравнении спектра пробы со стандартной пластинкой и оценке концентраций элементов в пробе по относительным плотностям соответствующих спектральных линий. Точность метода составляет 30—50%, что достаточно для определения следов элементов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-4}$ до 1%.

Прежде всего необходимо приготовить серию стандартов — основу, включающую разные концентрации следовых элементов. Основа должна быть приблизительно того же состава, что и анализируемые пробы, так как характер и концентрация основных составляющих пробы могут влиять на интенсивность линий других элементов. Важно, чтобы вещества, используемые для изготовления основы, были чистыми, не загрязненными определяемыми элементами. Может возникнуть необходимость в очистке этих веществ. Когда смесь основы изготовлена, целесообразно снять ее спектр, чтобы проверить чистоту.

Затем готовят смеси, содержащие все интересующие исследователя следовые элементы. Р. Л. Митчелл дал рецепты четырех таких смесей, которые воспроизведены в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Смеси следов элементов, г

I		II		III		IV	
LiF	0,3738	Co ₃ O ₄	0,1362	SnO ₂	0,1270	As ₂ O ₃	0,1321
RbCl	0,1414	NiO	0,1272	PbO	0,1077	Sb ₂ O ₃	0,1197
CaCl ₂	0,1266	CuO	0,1252	Tl ₂ O ₃	0,1116	SiO ₂	0,1403
BaO	0,1117	MoO ₃	0,1500	ThO ₂	0,1138	TeO ₂	0,1251
SrO	0,1182	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,2824	ZnO	0,1245	BeO	0,2773
CeO ₂	0,1228	Ag ₂ O	0,1074	CdO	0,1142	HgO	0,1080
H ₂ WO ₄	0,1350	V ₂ O ₅	0,1784	Bi ₂ O ₃	0,1114	GeO ₂	0,1441
TiO ₂	0,1666	ZrO ₂	0,1351	Ga ₂ O ₃	0,1344		
Mn ₂ O ₃	0,1436	Y ₂ O ₃	0,1271				
		La ₂ O ₃	0,1173				
Среднее	1,4406		1,4863		0,9446		1,0466

Каждая смесь содержит по 0,1 г каждого из элементов. 0,1 количества каждой смеси, т. е. 0,1441 г смеси I; 0,1486 г смеси II; 0,0945 г смеси III и 0,1047 г смеси IV, смешивают с 0,5082 г смеси основы, получая таким образом стандарт, содержащий 1% каждого из 34 элементов. Из него готовятся соответствующие смеси разбавлениями 1 : 0,316. Назовем 1%-ную смесь М и приведем всю серию стандартов (табл. 8).

Каждую смесь готовят осторожно и тщательно растирая компоненты в агатовой ступке. Должна соблюдаться большая предосторожность, чтобы избежать загрязнения. Приводим подробное описание способа приготовления стандартов, так как этот принцип может применяться для любых видов спектрохимических работ.

Стандартные разбавления стандартных смесей

Концентрация следового элемента, мкг/г	Состав смеси	Концентрация следового элемента, мкг/г	Состав смеси
10 000	М	32	0,316 г Q + 0,648 г основной смеси
3 160	0,316 г M + 0,648 г основной смеси	10	0,316 г R + 0,648 г основной смеси
1 000	0,316 г N + 0,648 г основной смеси	3	0,316 г S + 0,648 г основной смеси
316	0,316 г O + 0,648 г основной смеси	1	0,316 г T + 0,648 г основной смеси
100	0,316 г P + 0,648 г основной смеси		

Стандарты смешивают с угольным порошком в отношении 1 : 1 и затем вносят в угольные электроды, форма и размеры которых показаны на рис. 33.

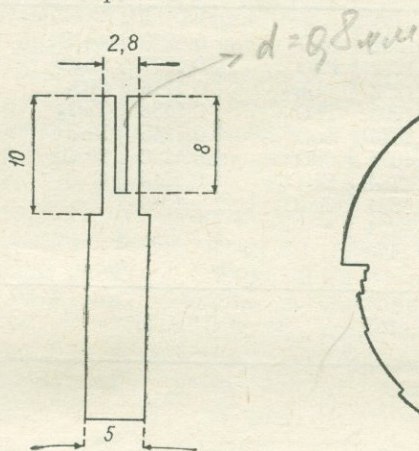


Рис. 33. Электрод для возбуждения катодного слоя (диаметр высверленного отверстия 0,8 мм).

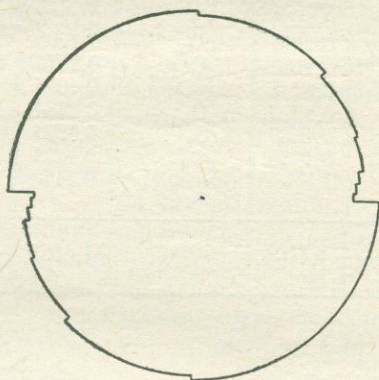


Рис. 34. Вращающийся ступенчатый сектор.

Электроды, содержащие пробы, сжигают как катод в дуге постоянного тока с угольным стержнем длиной 5 мм с прямоугольным концом. Расстояние между электродами 10 мм, ток дуги 9 а. Электроды удерживаются в соответствующем положении с помощью приспособления, использующего проекционное изображение дуги на экран. Р. Л. Митчелл фокусировал на щель спектрографа нижнюю треть дуги около катода; несомненно, этот прием дает максимальную

чувствительность обнаружения, но более широко используется другая методика.

Вблизи щели помещают конденсорную линзу, так что когда щель широко открыта, видно сфокусированное отражение дуги на коллиматоре спектрографа. Дугу располагают так, чтобы ввести катод как раз в коллиматор, и фокальная длина конденсорных линз такова, что коллиматор заполняется примерно одной третьей дугового разряда. Световой поток между конденсорной линзой и щелью можно считать параллельным, и в этом промежутке в течение каждой экспозиции вращается ступенчатый сектор, показанный на рис. 34.

При применении описываемой методики проба полностью расходуется примерно в течение 3 мин. В результате получается спектро-

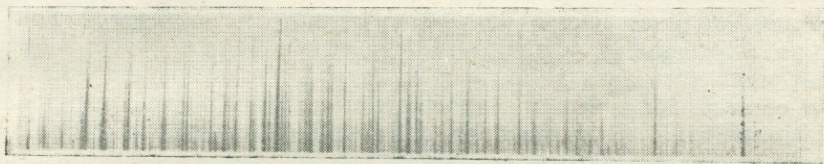


Рис. 35. Спектр железной руды, полученный со ступенчатым сектором.

грамма, показанная на рис. 35. Эффективно проводятся семь экспозиций, причем каждая из них должна находиться в отношении 2 : 1 к следующей. Таким образом, стандарты и пробы сжигают строго стандартизированным способом и оценку содержаний элементов в пробе проводят визуальным сравнением со стандартами. Сравнение плотности линии облегчается формой спектров: ступень экспозиции, при которой линия начинает исчезать, является удобным ориентиром.

Необходимо уделять строгое внимание деталям метода. Все процессы, начиная с набивки электрода и кончая обработкой фотографической пластинки, должны проводиться без отклонений от рекомендуемой техники.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Все количественные методики основаны на ясном понимании того, что для данного элемента интегральная интенсивность радиации при одной длине волны пропорциональна количеству элемента, возбужденному источником. Некоторые характерные особенности спектроскопической техники весьма затрудняют непосредственное определение значения интегральной интенсивности (далее называемой просто интенсивностью; это не совсем правильно, но на практике и в литературе часто применяется этот термин).

1. Трудность взвешивания точной навески пробы и помещения ее в электрод.

2. Невозможность строго воспроизводить от пробы к пробе условия работы источника. Даже если поддаются регулировке условия

электропитания дуги, явлениями в самой дуге управлять можно лишь в очень малой степени.

3. Невозможность регулировки времени, требуемого для испарения пробы.

4. Невозможность при обработке фотографической пластинки гарантировать точную воспроизводимость данной плотности изображения от данного количества света, падающего на пластинку.

5. Неточность пересчета плотности изображения в интенсивность света.

Вследствие этих причин при количественном анализе всегда применяется способ внутреннего стандарта. Он был введен В. Герлахом [4] и основан на использовании в качестве рабочего параметра отношения плотности изображения линии элемента пробы и другого элемента, присутствующего в пробе, содержание которого известно.

Успех количественной методики зависит от соответствующего выбора внутреннего стандарта. Используемый для этого элемент может присутствовать в пробе в известной концентрации или, что более обычно, добавляться к пробам и стандартам в точно определенном количестве. При подборе внутреннего стандарта стремятся к следующим идеальным условиям:

1) внутренний стандарт должен испаряться примерно при той же температуре, что и определяемый элемент;

2) спектральные линии внутреннего стандарта и определяемого элемента должны обладать близкими потенциалами возбуждения и ионизации;

3) в спектре линии должны быть расположены довольно близко друг к другу;

4) оба элемента должны быть сходны химически;

5) проба не должна содержать элемента, выбранного в качестве внутреннего стандарта.

Сразу можно заметить, что ни один элемент не пригоден в качестве внутреннего стандарта для всех определяемых элементов; действительно, часто невозможно найти идеальное вещество, но некоторые элементы успешно используются почти универсально. Например, для многих элементов пригодно железо. Конечно, оно всегда присутствует в пробе, но Р. Л. Митчелл [15] успешно использовал прием, известный как метод «переменного внутреннего стандарта». Кадмий можно использовать для определения цинка, серебро для меди, бериллий для широкого круга элементов. Большинство руководств рассматривают этот вопрос подробно.

Когда выбран внутренний стандарт и установлена методика возбуждения, обычно возникает проблема выбора некоторого параметра, пропорционального относительным интенсивностям линий пробы и внутреннего стандарта сфотографированного спектра. Первой стадией любого метода является измерение плотностей линий на пластинке. Это выполняется с помощью микрофотометра (или денситометра). Узкий пучок света проходит сначала сквозь чистую часть пластинки, затем через линию и падает на фотоэлемент. Сиг-

налы с фотоэлемента, измеренные гальванометром, можно применить для расчета плотности линии D , используя выражение

$$D = \log_{10} (I_0/I),$$

где I_0 — сигнал с чистой пластинки; I — сигнал с линии.

Иногда для некоторых целей предпочитают функцию Сэйдла (S):

$$S = \log_{10} (I_0/I - 1).$$

Чувствительность фотографической эмульсии к свету выражается кривой, показанной на рис. 36, и процесс перевода измеренной плотности линии S в относительную интенсивность известен как калибровка пластинки. Она может выполняться многими способами,

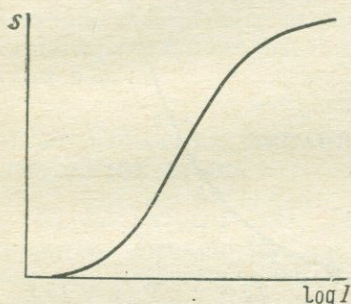


Рис. 36. Кривая чувствительности фотографической пластинки.

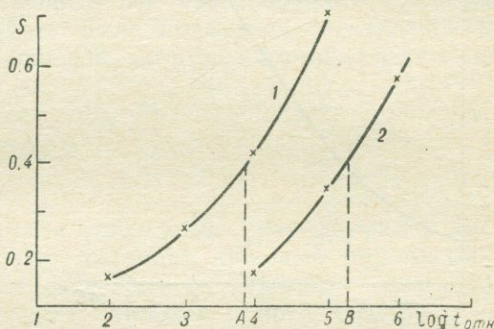


Рис. 37. Калибровка по внутреннему стандарту. 1 — линия пробы; 2 — линия внутреннего стандарта.

два из которых будут кратко описаны. Для полного ознакомления с вопросом следует читать Г. Р. Харрисона и др. [8], Н. Х. Нахтриба [19] или Л. Х. Аренса [1].

Первый способ, известный как самокалибровка, имеет особое значение. Получают спектры с использованием ступенчатого сектора и измеряют плотности трех или четырех подходящих ступеней для анализируемой пробы и линий внутреннего стандарта. Полученные значения наносят на график (рис. 37). Расположение логарифмов относительных экспозиций показано вертикальными линиями для ступеней сектора, снижающихся последовательно в отношении 2 : 1. Значение $A - B$, измеренное для строго определенной плотности, является мерой логарифма относительных экспозиций, необходимой для регистрации двух линий при данной плотности, и это значение прямо пропорционально логарифму относительных интенсивностей линий (значение может быть положительным или отрицательным в зависимости от того, будет ли линия пробы более плотной, чем линия внутреннего стандарта, или наоборот).

Этой методике придерживаются для стандартов и концентрационных калибровочных кривых, построенных для каждого элемента. Они обычно имеют форму, показанную на рис. 38.

Если на одной пластинке снимается большое количество аналогичных проб, можно более экономно (в смысле времени) применить другой способ калибровки. Спектры снимают при более короткой щели, не используя ступенчатый сектор. Кроме спектров проб на пластинку снимается дуговой или искровой спектр железа (обычно трижды) и измеряется плотность примерно семи предварительно

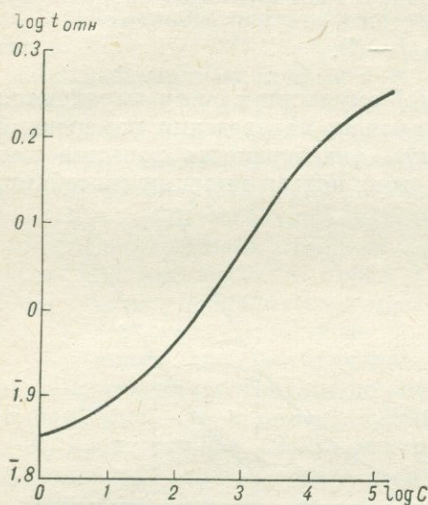


Рис. 38. Типичная калибровочная кривая.

выбранных линий железа. Необходимо заранее получить относительные интенсивности, которые всегда присущи этим линиям при данных условиях, что может быть выполнено предыдущим способом. Линии выбирают так, чтобы перекрыть достаточный интервал интенсивностей. Плотности, нанесенные на график по отношению к относительным интенсивностям, дают кривую, показанную на рис. 39.

Это кривая калибровки именно этой пластинки. Когда будут получены плотности линий всех проб и внутреннего стандарта, значения можно перевести в логарифмы относительных интенсивностей, полностью устраняя при этом характеристики пластинки. Методика получения концентрационных стандартных кривых точно такая же, как в предыдущем способе.

Эта кривая калибровки именно этой пластинки. Когда будут получены плотности линий всех проб и внутреннего стандарта, значения можно перевести в логарифмы относительных интенсивностей, полностью устраняя при этом характеристики пластинки. Методика получения концентрационных стандартных кривых точно такая же, как в предыдущем способе.

АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОБ

Методы эмиссионного спектрального анализа в силу очевидных причин привлекают внимание геохимиков. Наиболее важным является то, что с приемлемой точностью может быть получена полная

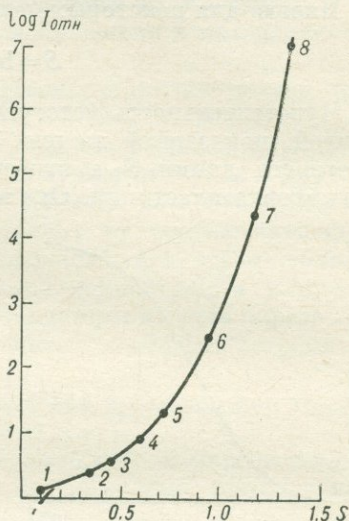


Рис. 39. Калибровка по искровым линиям железа.

Линия	Длина волны, Å	Логарифм относительной интенсивности
1	2812,493	0,152
2	2827,434	0,428
3	2823,276	0,63
4	2799,286	1,00
5	2793,888	1,39
6	2835,459	2,57
7	2831,562	4,42
8	2783,696	7,00

информация о составе сложных проб. Полуколичественные методы представляют собой очень быстрый способ оценки 30 или 40 элементов в интервале содержаний от $1 \cdot 10^{-4}$ до 1% с точностью около 30%. В лучшем случае способы возбуждения для того же интервала содержаний с применением количественных методик в состоянии обеспечить точность 5—10%. Для более высоких содержаний методы введения раствора в искру могут дать точность 2—3%.

Для любого из рассматриваемых методов необходимо предварительно изготовить стандарты и построить калибровочные графики. В идеальном случае эта процедура должна повторяться для каждого типа проб, при которых нужна аналитическая методика, но когда это уже сделано, массовые анализы можно выполнять быстро и экономично.

Было бы утомительно приводить все разнообразные примеры, к которым в течение этой работы была применена спектроскопия. Чтобы проиллюстрировать ее диапазон, мы приводим ниже несколько примеров.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭКСТРАКТОВ УГЛЕЙ

Пробы витрена экстрагировали очищенным хлороформом и растворитель выпаривали в вакууме, оставляя тяжелый коричневый, похожий на деготь остаток. Его разделяли на фракции — растворимую и нерастворимую в очищенном этиловом спирте. Обе фракции концентрировали и анализировали спектрально в виде раствора. Результаты приведены в табл. 9. Не говоря уже о различиях в количествах кальция, лития, стронция и титана, наиболее значительным

ТАБЛИЦА 9

Спектральный анализ витрена*

Элемент	Содержание, 10^{-4} %	
	Нерастворимая часть	Спирторастворимая часть
Ag	15	10
Al	500—1500	1000—4000
Ba	20—50	10
Bi	Не обнаружено (< 15)	Не обнаружено (< 100)
Ca	500—1500	100
Co	150—500	400
Cr	5—15	10—40
Cu	150	300
Fe	Основной компонент	Основной компонент
K	150—500	100—400
Li	5—15	30—100

* Нерастворимая в спирте часть — 77% (зольность 85—91), растворимая — 23% (зольность 50—60).

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 9

Элемент	Содержание, 10 ⁻⁴ %	
	Нерастворимая часть	Спирторастворимая часть
Mg	1—2	1
Mn	500—1500	1000
Mo	Не обнаружено (< 5)	Не обнаружено (< 10)
Na	Основной компонент 1	3000
Ni	500—1500	300—1000
Pb	45	Не обнаружено (< 100)
Rb	Не обнаружено (< 150)	Не обнаружено (< 300)
Sb	Не обнаружено (< 50)	Не обнаружено (< 100)
Si	5—15	100
Sn	Не обнаружено (< 15)	Не обнаружено (< 30)
Sr	5—15	30—100
Ti	30—100	3000—4000
V	20—50	10

выявившимся результатом явилось количество кремния в каждом субстрате экстракта. В спиртонерастворимом остатке его содержание составляло $(5 \div 15) \cdot 10^{-4}\%$, в то время как в остатке, растворимом в спирте, оно было около $1 \cdot 10^{-2}\%$. Это привело к дальнейшему исследованию связи кремния в таких сложных органических комплексах

ТАБЛИЦА 10

Полуколичественный анализ железистых конкреций, 10⁻⁴% (кроме указанных)

Проба	Al	B	Ba	Be	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li
A (a)	Основной компонент	3000	300	Не обнаружено	1%	300	300	Не обнаружено (< 10)	Основной компонент	2000	1%
B (a)	То же	3000	100	То же	1%	300	300	То же	То же	2000	1%
B (a)	1%	3000	Не обнаружено (< 30)	»	1%	100	100	»	»	10	100
Г (a)	1%	3000	То же	»	1%	100	100	»	»	10	100
A (б)	Основной компонент	1%	300	»	Основной компонент	1000	1000	»	»	5000	1%
B (б)	То же	1%	300	»	То же	1000	1000	»	»	3000	1%
B (б)	»	1%	300	»	»	1000	1000	(< 10)	»	5000	1%
Г (б)	»	1%	300	»	»	1000	1000	10	»	5000	1%
Д (б)	»	1%	300	»	»	1000	1000	10	»	5000	1%

и может привести к установлению силиконов в гуминовых осадках. Можно сказать, что это будет первым проявлением наличия природных силиконов в геологических отложениях.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КОНКРЕЦИЙ ИЗ БУРОГО ЖЕЛЕЗНЯКА НОРТГЕМПТОНА

Необходимость исследования содержания следов элементов в осадочных железных рудах побудила использовать для этой цели в университете Ноттингемшира спектральный эмиссионный и рентгеноспектральный методы. Два образца типичного железистого песчаника из нортгемптонских бурых железняков были проанализированы химически и затем исследованы спектральными методами. Местонахождение проб (А — Д), взятых из железистых конкреций, показано на рис. 40, из которого видно, что образец а имел простую кольцевую структуру, в то время как образец б состоял из многочисленных серий диффузионных колец. Из табл. 10 можно видеть, что имеет место весьма определенное взаимоотношение между миграцией некоторых элементов в направлении от А к Г в образце а (рис. 40), но в образце б картина затуманена вторичными диффузионными продуктами. Преждевременно использовать эти анализы для выдвижения теоретических соображений, но ясны отправные моменты для проведения исследования интересной и широко распространенной

особо)

Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Rb	Si	Sn	Sr	Tl	V	Zn
1000	100	Не обнаружено (< 10)	300	Не обнаружено (< 30)	Не обнаружено (< 10)	Не обнаружено (< 300)	1%	Не обнаружено (< 100)	3000	1000	30	Не обнаружено (< 100)
3000	300	10	500	То же	То же	То же	Основной компонент 1%	То же	1000	2000	100	То же
3000	300	Не обнаружено (< 10)	100	»	»	»	1%	»	3000	500	100	»
3000	300	10	100	»	»	»	Основной компонент 1%	»	100	1000	100	»
1000	300	Не обнаружено (< 10)	1000	1000	»	»	1%	»	1000	1000	30	»
1000	300	10	3000	1000	»	300	1%	»	1000	1000	1000	»
3000	3000	10	3000	300	»	300	Основной компонент 1%	»	1000	3000	1000	»
3000	3000	10	3000	300	»	300	То же	»	1000	3000	1000	»
3000	3000	Не обнаружено (< 10)	3000	300	»	300	»	»	1000	3000	1000	»

проблемы образования вторичной железной руды в осадочных отложениях.

Еще более значительный интерес представляет ряд следовых элементов в этих железных рудах. Примером является наличие обнаруживаемых следов меди в образце б и ее отсутствие в образце а. Ряд стронция, ванадия и титана также весьма интересен, так же как значительные количества бора, которые, оказывается, содержат эти

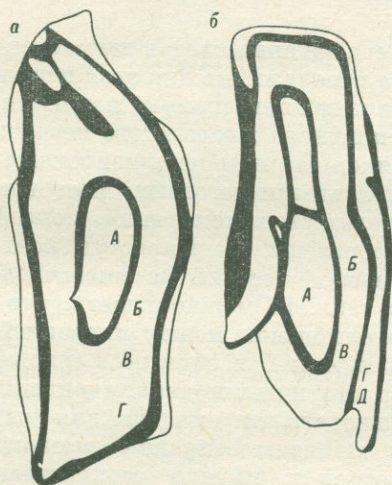


Рис. 40. Схема структур разной степени сложности с указанием мест взятия проб для спектрографического анализа.

железные руды. Ясно, что данная область фундаментальных изысканий заслуживает внимания, так как использование упомянутых методов прольет свет на геохимические вопросы, с которыми связано происхождение осадочных железных руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahrens L. H. Spectrochemical analysis. N. Y., Addison-Wesley, 1950. 270 p.
2. Feldman C. — Anal. Chem., 1949, № 21, p. 1041.
3. Gatterner A., Junkes J. Specola Vaticaria. 1947, 2nd ed., p. 1—20.
4. Gerlach W. — Z. Anorg. Chem., 1925, № 142, S. 393.
5. Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, Clarendon, 1954. 604 p.
6. Grabowski R. J., Unice R. C. — Anal. Chem., 1958, № 30, p. 1374.
7. Harrison G. R. Wavelength tables M. I. T. N. Y. Wiley, 1939. 429 p.
8. Harrison G. R., Lord R. C., Loofbourow J. R. Practical spectroscopy. N. Y., Prentice-Hall, 1948. 605 p.
9. Harvey C. E. Spectrochemical procedures. Glendale, Calif., Appl. Res. Lab. Glendale, 1950, 30 p.
10. King P. B., Ferguson H. W., Craig L. C., Rodgers J. Tenn. Dept. Conserv. Div., Geol. Bull., 1944, № 52, p. 275.
11. Lewis S. J. Spectroscopy in science and industry. London, Blackie, 1936. 94 p.

12. Mannkopf R., Peters C. — Z. Physik, 1931, № 70, S. 444.
13. Meggers W. F. — J. Opt. Soc. Am., 1941, № 31, p. 39.
14. Meloche V. W., Shapiro R. — Anal. Chem., 1958, № 30, p. 1374.
15. Mitchell R. L. Commonwealth Bur. Soil Sci. (Gr. Brit.), Tech. Comm., 1948. 44 p.
16. Mittledorf A. J., Landon D. O. — Appl. Spectry., 1956, № 10, p. 12.
17. Mosher R. E. — Anal. Chem., 1958, № 30, p. 1374.
18. Mosher R. E., Bird E. J., Boyle A. J. — Anal. Chem., 1951, № 23, p. 1514.
19. Nachtrieb N. H. Principles and practice of spectrochemical analysis. N. Y., McGraw-Hill, 1950. 324 p.
20. Neumann H. — Norsk Geol. Tidsskr., 1956, № 36, s. 52.
21. Scott R. O., Ure A. M. — Analyst, 1958, № 83, p. 561.
22. Young L. G. — Analyst, 1962, № 87, p. 6.

ПЛАМЕННАЯ ФОТОМЕТРИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Существует много аспектов пламенной фотометрии, которые еще недооцениваются геохимиками. Как будет видно позднее, этот метод может с успехом использоваться при анализе подземных вод, особенно при прослеживании инфильтрации морских вод в приморские водоносные горизонты. В конечном счете метод должен оказаться пригодным для определения натрий-калий-кальциевых отношений в зернах минералов и тем самым позволит обходиться без утомительных и трудоемких оптических способов определения полевых шпатов и хлоритовидных минералов.

Общеизвестно, что при поступлении натрия и некоторых других элементов в пламя излучается свет характерного цвета, интенсивность которого меняется в зависимости от количества вводимого вещества. На оптическом анализе этой радиации и основывается пламенная фотометрия. Если пламя используется как спектральный источник, получить устойчивый выход энергии просто. Раствор пробы может вводиться непрерывно с постоянной скоростью, а само пламя стабилизироваться тщательной регулировкой сжигаемых газов. Вследствие этой особенности для аналитических целей может применяться мгновенное измерение интенсивности света. При использовании большинства других источников для получения данных, пригодных для аналитических целей, световой сигнал должен быть интегрирован в течение периода времени.

Использование пламени берет начало с работы В. Х. Ф. Тальбота [26], который в начале XIX столетия применил спиртовое пламя для возбуждения спектров лития и стронция. Г. Кирхгофф и Р. Бунзен [17] описали открытие рубидия и цезия в результате исследований пламенных спектров щелочных металлов; фактически для этой цели и была сконструирована бунзеновская горелка. Когда стали ясны возможности источника, исследователи начали изобретать различные способы введения проб в пламена для повышения чувствительности. Р. Бунзен и Г. Кирхгофф, например, сначала применили платиновую проволоку, смоченную раствором пробы, но позднее создали распылитель, добавляя цинк в кислый раствор пробы и затем вводя распыляемую жидкость в пламя. А. Митчерлих [22] подавал раствор под действием капиллярных сил при помощи пучка платиновых проволок, заключенных в стеклянную трубку.

Дж. М. Эдер и Е. Валента [10] применяли диск из платиновой сетки, вращающийся с помощью часового механизма, сначала через раствор пробы, затем сквозь пламя. К. Л. Гойя [15] вводил жидкость в пламя концентрическим распылителем, работающим на сжатом воздухе.

Приблизительно с 1900 до 1930 г. делались с переменным успехом попытки получить количественные результаты сначала визуальным сравнением спектров, позже фотографическими способами, а работа Х. Лундегорда [18, 19] заложила основы фотометрии пламени. Он применил воздушно-ацетиленовое пламя; воздух, поддерживающий горение пламени, использовался и для распыления раствора пробы. Свет пламени диспергировался в спектрографе, и спектр фотографировался. Позднее выделяли отдельную линию и ее интенсивность измеряли с помощью фотоэлемента и усилителя. С того времени были сконструированы приборы различных типов, но наибольший прогресс достигнут в течение последних 15 лет.

Факторами, способствующими развитию метода, являются:

1) сравнительная простота пламенных спектров; выделяющееся при этом количество энергии мало, и возбуждаются линии только наиболее низкой энергии;

2) многие из излучаемых линий и молекулярных полос находятся в видимой области, и, следовательно, для выделения их могут использоваться стеклянная оптика и светофильтры;

3) элементы, наиболее легко определяемые фотометрией пламени, являются наиболее трудными для химического определения, например натрий и калий;

4) после завершения подготовительной работы пробы могут быть проанализированы в исключительно короткое время.

АППАРАТУРА

Сконструировано и выпускается промышленностью большое количество приборов, значительно различающихся по конструкции. Тем не менее, любой прибор состоит из трех основных блоков: источника, оптической системы и детектора со считывающим устройством. Эти узлы рассматриваются отдельно.

ИСТОЧНИК

Источником является пламя, в которое вводится проба. Пламя должно обладать постоянной температурой, и проба вводится таким способом, чтобы в единицу времени в пламя ее поступало определенное количество, т. е. излучаемый свет имел бы постоянную интенсивность. Чтобы давать пламя с постоянной характеристикой, сама горелка должна быть сконструирована весьма тщательно и снабжаться газовой смесью с постоянной скоростью потока.

Необходимо подавать два газа: один для горения, другой для поддержания горения. Наиболее часто используют смеси воздуха

Температуры пламен газовых смесей [5]

Горючее	Температура, °С		Горючее	Температура, °С	
	В воздухе	В кислороде		В воздухе	В кислороде
Светильный газ	1700	2700	Водород	2400	2780
Пропан	1925	2800	Ацетилен	2200	3050
Бутан	1900	2900	Циан	—	4550

или кислорода со светильным газом, пропаном, ацетиленом или водородом. В специальных случаях, однако, применимы и другие смеси. Для возбуждения большого числа элементов Б. Л. Валли и А. Ф. Бартоломей [27] применили кислородно-циановое пламя. В табл. 11 приведены температуры пламен различных газовых смесей.

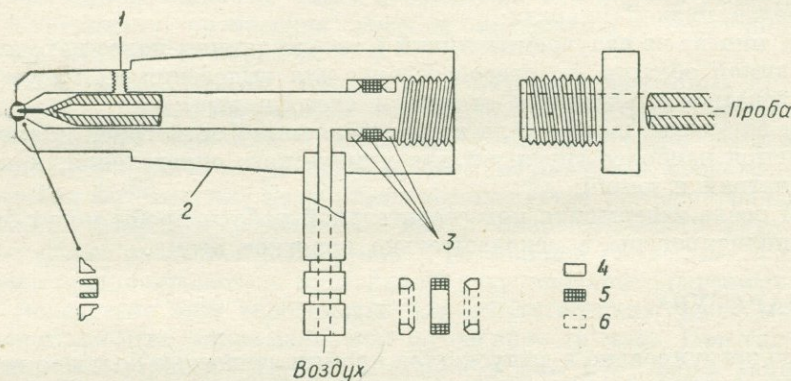


Рис. 41. Распылитель пламенного фотометра (увеличен в 2 раза).

1 — винты (нейлон); 2 — конус; 3 — прокладки; 4 — perspек; 5 — резина; 6 — стекло.

Обычно применяют два основных типа источников.

1. Воздух или кислород, чаще воздух, используют для распыления пробы в сосуд, в котором скорость газа уменьшается и из потока выпадают наиболее крупные капли, в результате чего остается лишь мельчайший аэрозоль. Этот аэрозоль вносится затем в пламя. Распылитель имеет первостепенное значение: он должен быть настолько жестким, чтобы давать равномерную водяную пыль с максимальным числом мелких частиц. Он не должен легко засоряться, поэтому трубка, через которую проходит раствор, не должна иметь слишком малое отверстие. Распылитель должен быть сконструирован так, чтобы растворы, часто имеющие высокую кислотность, не соприкасались с корродирующим материалом. Для изготовления распыли-

теля применяются стекло, нержавеющая сталь, благородные металлы, плексиглас и т. д. Существуют распылители различных конструкций, но в настоящее время наиболее распространен концентрический тип (рис. 41).

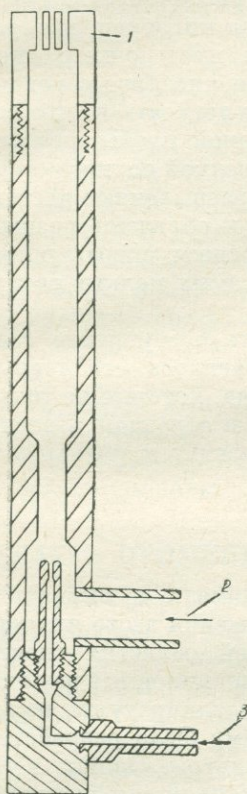


Рис. 42. Горелка Мекера из нержавеющей стали. 1 — отверстия для выхода смеси газов; 2 — трубка для воздуха и пробы; 3 — трубка для топливного газа.

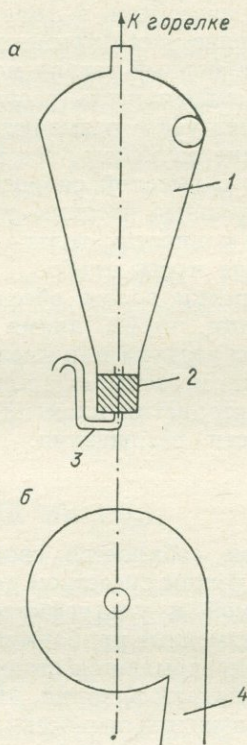


Рис. 43. Циклонная расширяющаяся камера, вид спереди (а) и план (б). 1 — конический сосуд емкостью 500 мл; 2 — резиновая втулка; 3 — сливная трубка; 4 — муфта для соединения с распылителем.

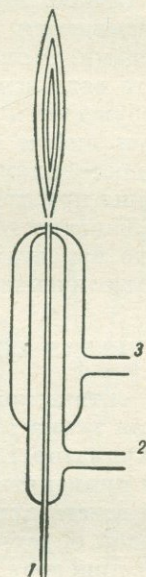


Рис. 44. Схема горелки с непосредственным вдуванием. Трубки: 1 — для ввода пробы; 2 — для кислорода; 3 — для топливного газа.

Обычно используют горелку Мекера; применяемые газовые смеси — воздух с водородом, пропаном или ацетиленом. Соответствующие детали горелки показаны на рис. 42.

Большая часть пробы, введенной распылителем, сбрасывается в распылительную камеру, и только несколько процентов достигают горелки в виде очень тонкого аэрозоля. Из многих конструкций сосудов наиболее эффективна камера, предложенная Р. Стилем (рис. 43). Вследствие малого размера капель вся вода легко испаряется и образуется очень стабильное и ровное пламя. Детали

источников, выпускаемых в настоящее время, лишь незначительно отличаются от показанных на рис. 41—43.

2. Во втором типе источника распылитель и горелка объединены, в результате чего проба распыляется непосредственно в пламя. Типичный пример такого источника показан на рис. 44. В этих горелках для распыления пробы обычно используется кислород, который дает пламя гораздо горячее, чем в горелках предыдущего типа. Из газовых смесей наиболее часто применяются кислород с водородом или ацетиленом. На первый взгляд может показаться, что возбуждается более значительная часть распыляемой пробы; действительно, этот тип источника часто называют «горелкой полного сгорания». Однако это название ошибочно, так как распыленные частицы выбрасываются в пламя с высокой скоростью и обладают разными размерами. Наиболее крупные частицы проносятся сквозь пламя, так что вода испаряется полностью только из самых мелких частиц, и возбуждается лишь эта часть пробы.

При любом типе горелки важно обеспечить поступление газов при постоянном давлении, чтобы пламя оставалось стабильным, особенно при применении воздуха или кислорода, которые не только поддерживают горение, но и распыляют пробу, и перепады давления помимо изменения характеристик пламени приводят к уменьшению или увеличению скорости распыления.

ОПТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

В оптической системе собирается свет пламени и выделяется нужная длина волны. Лучшим средством достижения этого является монохроматор. В видимой и ультрафиолетовой областях спектра могут применяться и призмные приборы и дифракционные решетки, но не всегда при этом оправдывается стоимость аппаратуры, например если определяются натрий и калий. Поэтому было разработано много приборов, использующих оптические фильтры. Однако какой бы прибор ни использовался, задачей системы является выделение нужного излучения из общего света, испускаемого пламенем. Полная радиация пламени включает в себя общую эмиссию фона сплошной радиации, а также линии или полосы, образуемые всеми компонентами пробы. Неизбежно диапазон длин волн, пропускаемых фильтром, больше, чем проходящий через выходную щель монохроматора, и становится очевидным, что фильтр будет весьма неэффективен для выделения любой одной линии из многих других, близко расположенных. Кроме того, если уровень непрерывного излучения высок, через фильтр будет проходить значительно большая часть фоновой радиации, чем через монохроматор. Это само по себе налагает на прибор в целом жесткие ограничения чувствительности. Поэтому приборы, снабженные фильтрами, обычно приспособлены к холодным пламенам и используются только для простых проб, содержащих несколько элементов, например для определения натрия в природных водах.

ДЕТЕКТОР

Детектор включает в себя какой-либо фотоэлемент и устройство для отсчета его выходного сигнала. В простейших приборах, использующих фильтры, часто применяется фотоэлемент с запирающим слоем и его фототок подается непосредственно на чувствительный гальванометр. В более сложных приборах, обладающих много меньшей суммарной светосилой, обычно используют фотоумножитель, ток с которого усиливается и подается на измерительный прибор или самописец. В некоторых таких приборах диапазон длин волн может сканироваться посредством передачи с мотором, а сигнал прибора записываться, так что получается диаграмма, показывающая зависимость интенсивности света от длины волны. На рис. 45 показана такая запись спектра никеля.

На рынок выпускается много приборов, и выбор каждый раз полностью зависит от вида работ, которые должны выполняться с помощью данного прибора.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

Хотя в кислородно-ацетиленовом пламени возбуждаются 52 элемента и меньшее количество в более холодных пламенах, многие из этих элементов нечувствительны. Большинство изготовителей приборов публикуют таблицы наиболее низких концентраций элементов в растворах, которые могут быть обнаружены этими приборами. Дж. А. Дин [5] составил таблицу пределов чувствительности 48 элементов. Такая информация на начальной стадии работы очень полезна, так как дает сведения относительно сравнительной качественной чувствительности элементов, но необходимо помнить, что пламенная фотометрия почти всегда используется как количественный метод и наименьшая определяемая концентрация будет выше, чем значения, приведенные в упомянутых перечнях. Этот наименьший предел количественного определения в значительной степени зависит от характеристик прибора. Существенное значение имеют также следующие факторы: температура пламени; интенсивность излучения пламени («фон пламени») при длине волны исследуемой линии или полосы; скорость распыления или, более точно, масса элемента, которая может быть возбуждена в единицу времени; суммарная светосила прибора; стабильность пламени и электроники; помехи компонентов пробы.

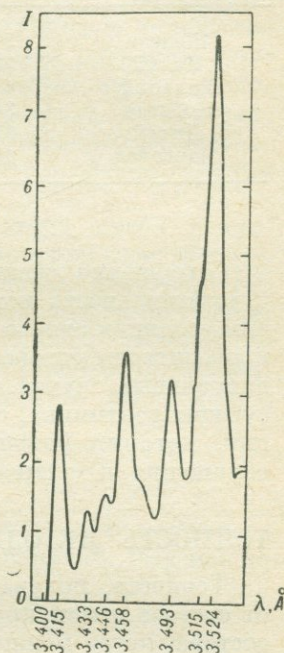


Рис. 45. Спектр никеля.

ТАБЛИЦА 12

Нижний порядок концентраций некоторых элементов для количественного определения

Элемент	Длина волны, Å	Наименьшая концентрация, мкг/мл	Элемент	Длина волны, Å	Наименьшая концентрация, мкг/мл
Железо	3720	10	Медь	3247	5
Калий	7670	0,1	Натрий	5890	0,01
Кальций	4227	0,5	Никель	3524	10
Кобальт	3454	10	Серебро	3383	5
Литий	6708	0,1	Стронций	4607	0,5
Марганец	4033	0,5			

Совершенно очевидно, что подробное указание на какую-либо чувствительность может быть отнесено лишь к определенным рабочим условиям одного данного прибора, так что интерпретация должна проводиться с осторожностью. Необходимо исследовать каждый индивидуальный случай. Табл. 12 содержит перечень элементов, интересующих геохимика, с указанием только нижнего порядка концентрации, который может быть определен с достаточной точностью без обращения к специальным методикам.

ТОЧНОСТЬ МЕТОДА

Точность, получаемая при анализе, в большой степени зависит от состава анализируемого раствора. В случаях растворов простого состава, когда можно изготовить стандарты с точно теми же компонентами и в тех же отношениях, что и в пробе, ограничивающим фактором является стабильность работы прибора и постоянство конечного отсчета. Точность будет соответствовать воспроизводимости и может быть повышена повторением отсчета и другими способами. Однако часто невозможно или нецелесообразно готовить стандарты, близкие по составу к пробам. Во-первых, часто отсутствует полный анализ, примером чего могут служить геохимические пробы. Во-вторых, метод часто используется для определения примесей. Чтобы изготовить стандарты, подобные пробам, необходимо иметь большие количества солей основных составляющих элементов высокой чистоты, а это может оказаться весьма затруднительным. Поэтому в таких случаях точность будет зависеть от того, насколько различные количества других ионов растворов пробы оказывают влияние на показания, касающиеся определяемого элемента. Если имеет место какое-нибудь постороннее влияние, то повторные измерения точности определения не повысят. Эти влияния могут быть сгруппированы следующим образом.

ИЗМЕНЕНИЯ СКОРОСТИ РАСПЫЛЕНИЯ

Количество пробы, вводимое в пламя, прямо зависит от характеристик процесса распыления. Некоторые составляющие пробы могут изменять эти характеристики, оказывая влияние на вязкость и (или) поверхностное натяжение раствора, в результате чего часто изменяется не только общая скорость распыления, но и распределение капель по размеру. При любом типе источника значительное уменьшение размера капель или увеличение общей скорости распыления приведет к тому, что в пламя будет вводиться большее количество пробы, в результате чего усиливается испускаемая радиация. Этот эффект может быть обычно преодолен разбавлением пробы, достаточно для нейтрализации влияния ионов в растворе. Ф. Т. Эггертон и др. [11] предложили добавлять небольшие количества неионизирующихся веществ; к этому приему прибегают в особенно трудных случаях.

При разделенных распылителе и горелке, когда проба распыляется в расширенную камеру, ионы раствора могут оказывать влияние на скорость испарения растворителя из капель, изменяя тем самым эффективное распределение частиц по размеру, а это может привести к изменению числа капель, проходящих в горелку из камеры. В этом отношении особенно важна температура пробы: с повышением температуры увеличивается скорость испарения и большее количество пробы достигает пламени.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ

Любое пламя излучает свой собственный спектр, вид которого зависит от применяемой смеси газов и условий пламени. Как можно

видеть из рис. 46, пламя водорода обладает низким излучением фона в области 3500—6000 Å, в то время как при использовании в качестве горючего углеводородов фон довольно высок. Если раствор распыляется в это пламя, линии и полосы, обусловленные компонентами пробы, добавляются к фону; если выделяют специфическую линию, то свет, проходящий монохроматор или светофильтр, будет включать сумму фона и линии. Если теперь какой-либо компонент пробы вызовет изменение уровня радиации фона, то это означает изменение интенсивности общего света, что легко принять за изменение интенсивности линии.

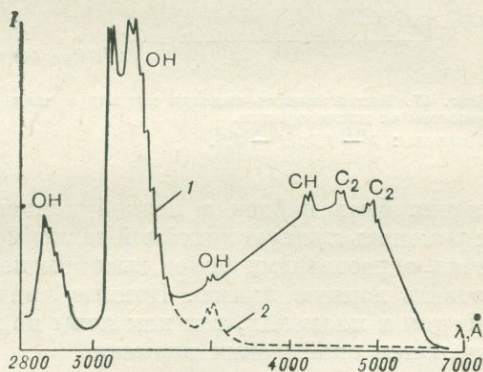


Рис. 46. Радиация фона водородного и углеводородного пламен.

1 — воздух — ацетилен; 2 — воздух — водород.

Кажущееся усиление может возникнуть также вследствие наличия в пробе других металлов, высокая концентрация которых может вызвать непрерывное излучение и, следовательно, изменение общего уровня фона. Эти металлы могут также способствовать рассеиванию света в монохроматоре или непосредственно влиять на интенсивность света, если их спектральная линия примыкает к линии определяемого элемента. Это особенно важно учитывать при использовании светофильтров. Применение монохроматора в значительной степени устраняет эти ошибки, так как позволяет регистрировать интенсивность общего излучения в диапазоне длин волн вблизи линии. Таким путем можно установить уровень фона.

САМОПОГЛОЩЕНИЕ

Радиационная энергия, образующаяся в центре пламени, подвергается поглощению атомами того же вида, находящимися в основном состоянии, которые существуют в избытке вблизи холодного конца пламени. Это приводит к уменьшению интенсивности спектральной линии,

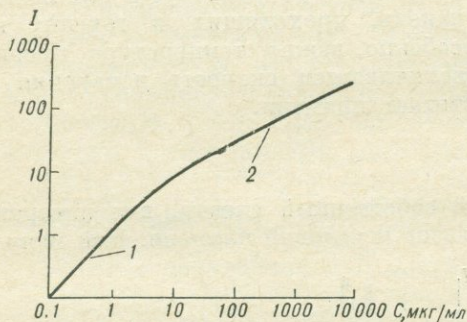


Рис. 47. Интенсивность эмиссии натрия в зависимости от концентрации.
Наклоны 1 — 1,0; 2 — 0,5.

которое становится более сильным с увеличением концентрации атомов в пламени. Из рис. 47 можно видеть, что при низкой концентрации определяемого элемента существует линейное соотношение между концентрацией натрия C и интенсивностью его эмиссии. Однако при более высокой концентрации получается параболическая кривая и интенсивность возрастает пропорционально корню квадратному концентрации. Очевидно, выход может быть найден в низкой концентрации атомов, что позволяет применять кривую линейной зависимости. Если же приходится работать с растворами более высоких концентраций, то можно использовать ионную линию. Ионные линии не претерпевают самопоглощения в пламенах, так как ионы не могут существовать в холодном внешнем окаймлении пламени.

ИОНИЗАЦИЯ

Более горячие пламена, используемые в пламенной фотометрии, обладают энергией, достаточной для ионизации некоторых элементов, главным образом щелочных и некоторых щелочноземельных. При ионизации количество атомов в основном состоянии умень-

шается на количество образовавшихся ионов. Следовательно, интенсивность резонансной линии уменьшается с увеличением интенсивности ионной линии. Степень ионизации при низкой концентрации элементов зависит от температуры пламени, поэтому для определения легко ионизирующихся элементов всегда требуются более холодные пламена. При высокой концентрации элементов отношение ионов к атомам уменьшается, что сказывается на калибровочной кривой, которая выгибается вверх. Рис. 48 и 49 иллюстрируют этот эффект и ясно показывают преимущество использования холодного пламени для определения калия при низкой концентрации, а также эффект самопоглощения при высокой концентрации.

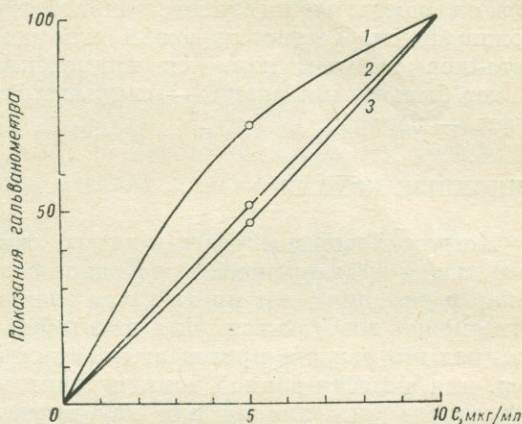


Рис. 48. Калибровочные кривые калия для пламени воздух — пропан ($\lambda = 7665 \text{ \AA}$), мкг/мл К: 1 — 0—1000; 2 — 0—10; 3 — 0—1.

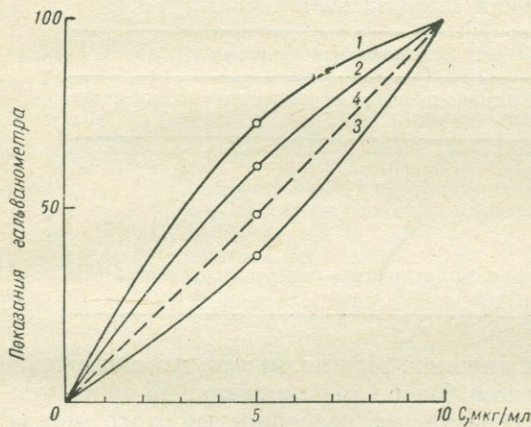


Рис. 49. Калибровочные кривые калия для пламени воздух — ацетилен ($\lambda = 7665 \text{ \AA}$), мкг/мл К: 1 — 0—1000; 2 — 0—100; 3 — 0—1; 4 — 0—1 + 100 мкг/мл Na).

чается прямолинейная калибровочная кривая, а при отсутствии натрия — криволинейная.

Из приведенных примеров можно видеть, что условия, необходимые для устранения различных помех, иногда взаимоисключаются. Во избежание самопоглощения следует применять пробы с низкой

концентрацией; это, однако, повышает вероятность ионизации. Чтобы уменьшить ионизацию, можно добавить другой элемент, но есть опасность, что он станет причиной спектральной помехи. Обычно можно найти соответствующий компромисс. В случае щелочных металлов таковым является применение холодного пламени; им может быть пламя воздух — светильный газ, воздух — пропан или нефть — водород.

АНИОННЫЕ ПОМЕХИ

Когда раствор поступает в пламя, сначала испаряется растворитель, затем выделившиеся в свободном состоянии соли превращаются в пар и диссоциируют прежде, чем элемент в металлическом состоянии сможет возбудиться. Для некоторых солей при низких концентрациях это явление протекает количественно и безразлично, например, для эмиссии данной концентрации натрия, присутствует ли он в растворе как хлорид или как нитрат. Некоторые соли менее легко испаряются и диссоциируют, поэтому интенсивность линии заметно снижается. К наиболее известным примерам этого явления относится фосфат кальция. В табл. 13 приведены значения интенсивностей, полученные для растворов, содержащих по 5 мкг/мл кальция,

ТАБЛИЦА 13

Относительные интенсивности солей кальция

Раствор 5 мкг/мл Са	Показания прибора *	
	Воздушно-пропановое пламя	Воздушно-ацетиленовое пламя
В виде хлорида . . .	100	100
В виде сульфата . . .	76	91
В виде фосфата . . .	39	88

* Для каждого пламени чувствительность прибора устанавливалась на 100 по раствору хлорида.

но в присутствии различных анионов. Можно видеть, что понижение интенсивности меньше заметно в более горячем воздушно-ацетиленовом пламени, что является характерной особенностью этого метода: чем горячее пламя, тем слабее депрессия. Позже будут обсуждены различные способы устранения этого затруднения.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ

Имеется несколько основных количественных методик, но при любой из них для калибровки оборудования необходимы стандартные растворы. Это очень важное условие, поэтому готовить растворы нужно очень тщательно, с соблюдением ряда предосторожностей.

1. Для компонентов, присутствующих в стандартах в больших количествах, необходимо использовать спектрально чистые соли. Чистота соли, из которой берется определяемый элемент, не имеет значения, если обеспечивается достаточная концентрация этого элемента в конечном стандарте. Например, если готовят стандартный раствор, содержащий 5 мкг/мл натрия и 500 мкг/мл кальция, и натрий является определяемым элементом, то можно не обращать внимания на следовые загрязнения в натриевой соли. Но малейшие следы натрия в соли кальция сделают стандартный раствор непригодным.

2. Стандартные растворы должны сохраняться в химически инертных сосудах, таких как полиэтиленовые бутылки, которые нужно предварительно наполнить 10%-ной соляной кислотой и выдержать в течение нескольких дней. Если использовать стеклянные сосуды, то в стандартные растворы могут попасть следы щелочей из стекла.

3. Нужно быть очень осторожным при работе с любыми растворами, в особенности разбавленными. Следует исключить возможность попадания в них пыли и избегать контакта с руками.

Удобно готовить запасные растворы примерно 1%- или 0,1%-ными и потом разбавлять их до нужной степени. В табл. 14 приведены подробные условия приготовления некоторых запасных растворов, содержащих по 1000 мкг/мл соответствующего элемента.

ТАБЛИЦА 14

Указания для приготовления запасных растворов

Элемент	Указания для объема 1 л
Железо	Растворить 1,000 г железной проволоки в HCl, вскипятить для удаления избытка кислоты и разбавить до объема водой *
Калий	Растворить 1,9070 г KCl в воде
Кальций	Смочить 2,497 г CaCO ₃ водой и добавить HCl до растворения, слегка нагреть до удаления CO ₂ , затем разбавить водой до объема
Кобальт	Растворить 4,7676 г CoSO ₄ ·7H ₂ O в воде
Литий	Смочить 5,3233 г Li ₂ CO ₃ и обработать как в случае кальция
Марганец	Растворить 1,5828 г MnO ₂ в HCl и обработать как в случае железа
Медь	Растворить 3,942 г CuSO ₄ ·5H ₂ O в воде
Натрий	Растворить 2,5416 г NaCl в воде
Никель	Растворить 1,000 г металлического никеля в HNO ₃ и обработать как в случае железа
Серебро	Растворить 1,000 г серебра в HNO ₃ и обработать как в случае железа
Стронций	Смочить 1,9991 г SrCO ₃ водой и обработать как в случае кальция

* Дистиллированной или деионизированной.

Существует много аналитических приемов, выбор которых, как правило, зависит от сложности пробы. Из описанных ниже методов не все пригодны для анализа геохимических образцов, поэтому мы указываем границы применимости каждого способа.

НЕПОСРЕДСТВЕННЫЙ СПОСОБ КАЛИБРОВОЧНОЙ КРИВОЙ

В этом способе используется ряд стандартов для калибровки прибора и построения кривой, показывающей соотношение концентрации и интенсивности. В простейшем случае, когда проба не содержит компонентов, оказывающих влияние на интенсивность определяемого элемента, серия стандартов должна охватить необходимый интервал концентраций. Нулевые показания устанавливаются по дистиллированной воде и чувствительность регулируется так, чтобы стандарт с наивысшим содержанием элемента соответствовал определенным показаниям регистрирующего прибора. Затем используют промежуточные стандарты, чтобы получить показания для нанесения на график относительной концентрации. Кривая, полученная по усредненным повторным показаниям, иногда воспроизводится изо дня в день, но при условии, что поток газов в горелку установлен без отклонений. Здесь нельзя дать четких рекомендаций, так как работа с каждым индивидуальным прибором имеет свои особенности.

Если проба содержит компоненты, влияющие на интенсивность определяемого элемента, приходится прибегать к другим методам. Но бывают случаи, когда концентрация посторонних веществ известна и постоянна от пробы к пробе. Тогда готовят холостую пробу и серию стандартов, содержащих соли этих веществ. Нулевые показания устанавливаются по холостой пробе.

Метод имеет строгие ограничения: пробы не должны содержать ионов посторонних веществ, точная концентрация которых неизвестна. Даже в этом случае нужно готовить стандарты того же состава, но с разной концентрацией определяемого элемента. Это может вызвать затруднения, так как в применяемых компонентах не должно быть и следов определяемого элемента. Вследствие этих причин способ пригоден фактически только при определении щелочных металлов в сложных пробах, таких как геохимические образцы.

СПОСОБ КОРРЕКЦИИ ФОНА

Можно показать, что в некоторых случаях посторонние компоненты пробы не оказывают влияния на интенсивность линии, а изменяют общий уровень фона. Если концентрация этих веществ меняется от пробы к пробе или неизвестна в каждой индивидуальной пробе, то первый способ, описанный выше, не может быть применен успешно. Однако с прибором на основе монохроматора эта трудность может быть легко преодолена. Вместо работы при строго определенной длине волны можно установить уровень фона для проб и стандартов и количественно определить над ним интенсивность линии. Для этого применимы два способа.

В первом случае измеряют суммарную интенсивность линии и фона при длине волны, соответствующей максимуму линии. Затем изменяют длину волны до получения минимального показания с од-

ной или двух сторон линии. Это показание вычитают из первого и разность используют для количественной оценки. Если линия, характеризующая фон, наклонна, то показания с двух сторон линии будут различны и для введения поправки следует применять интерполированное значение.

Гораздо лучшим способом учета требуемой поправки является применение самопишущего прибора, позволяющего регистрировать интенсивность относительно длины волны; тогда фон определяется значениями минимальной интенсивности по обеим сторонам аналитической линии (рис. 50). Линия фона, обусловленного натрием, меняется, но интенсивность полосы окиси кальция около 5540 \AA с увеличением содержания натрия не претерпевает изменения. Следовательно, в этом случае можно калибровать прибор по стандартам, содержащим известное количество кальция, но не содержащим натрия, а затем достаточно точно определять кальций в пробах, содержащих много натрия, при условии отсутствия других веществ, вызывающих истинное усиление или погашение полосы кальция.

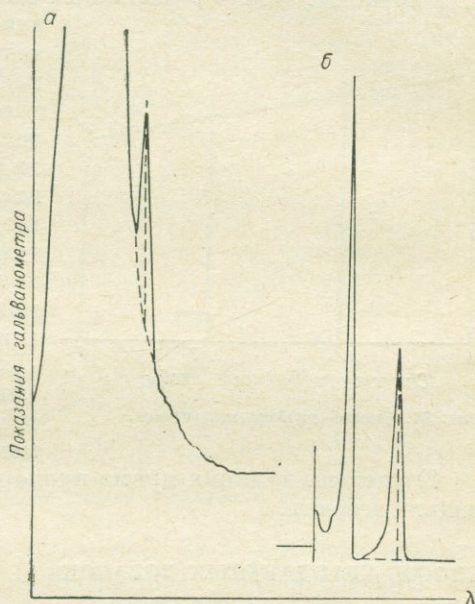


Рис. 50. Влияние фона при определении натрия и кальция в пламени кислород — водород: 1000 мкг/мл Na и 5 мкг/мл Ca (а); Na отсутствует, 5 мкг/мл Ca (б).

СПОСОБ РАЗБАВЛЕНИЯ

Этот прием, предложенный П. Т. Жильбертом и др. [14], может быть применен к пробам, для которых ожидается наличие помех и известно, что интенсивность аналитической линии прямо пропорциональна концентрации, т. е. калибровочная кривая для элемента линейна. Первоначально калибруют прибор по растворам, не содержащим мешающих веществ, и определяют в растворе пробы кажущуюся концентрацию элемента. Затем раствор пробы разбавляют в 2 раза и снова определяют элемент. Если постороннее влияние отсутствует, второе значение должно составлять половину первого. В противном случае всю операцию разбавления повторяют при более низких концентрациях до полного устранения помех. Однако в некоторых случаях влияние прямо пропорционально концентрации мешающих компонентов и его нельзя устранить разбавлением. В этом

положении хорошее приближение к истинному значению может дать методика экстраполяции на нулевую концентрацию влияющих веществ. На рис. 51 сама проба дает кажущуюся концентрацию C_k в точке А. После разбавления на $1/3$ кажущуюся концентрацию элемента умножают на $3/2$ и получают точку В. После разбавления на $2/3$ кажущуюся концентрацию элемента умножают на 3 и получают точку В. Обратное экстраполирование к нулевой концентрации дает точку Г, которая соответствует действительной концентрации элемента в пробе. Необходимо подчеркнуть, что метод применим только в случае выполнения двух условий:

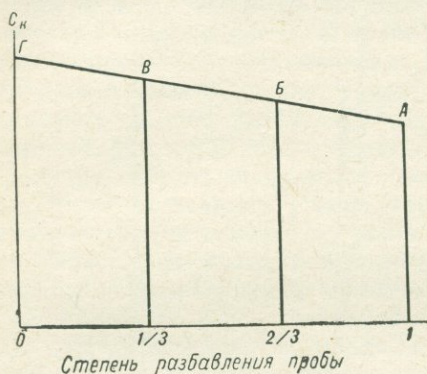


Рис. 51. Способ разбавления пробы.

1) интенсивность линии элемента прямо пропорциональна концентрации во всем используемом интервале;

2) степень влияния прямо пропорциональна концентрации мешающих веществ.

СПОСОБ СТАНДАРТНЫХ ДОБАВОК

Этот метод используется более широко, так как он применим к пробам, содержащим мешающие вещества в неизвестной концентрации. Он был применен Т. Дж. Шоу и Т. Г. Томпсоном [3, 4]

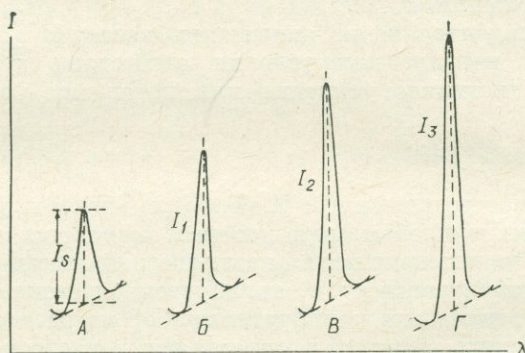


Рис. 52. Регистрация интенсивностей растворов, применяемых в способе стандартных добавок.

для определения стронция и кальция в морской воде и Л. Брилли и др. [1] для определения лития в серии проб, содержащих большой избыток натрия. Существует несколько способов применения этого метода, выбор которых зависит от количества информации о пробе.

Опишем способ, который дает наиболее достоверные результаты для самых разнообразных проб.

В мерные колбы А, Б, В и Г, отбирают четыре равные аликвотные части раствора пробы. В колбы Б, В и Г добавляют разные известные количества определяемого элемента и все четыре раствора разбавляют до одного и того же объема. Затем определяют интенсивность линии элемента в каждом растворе, с помощью регистрирующей техники устраняя влияние фона. Этот способ показан на рис. 52

(интенсивности соответственно обозначены I_s , I_1 , I_2 и I_3). На рис. 53 полученные значения отложены на график соответственно концентрации добавленного в раствор элемента (Y ; $2Y$; $3Y$, мкг/мл).

Эта линия экстраполируется назад (показана штриховой линией). Точка ее пересечения с осью концентраций соответствует количеству элемента в растворе (X мкг/мл).

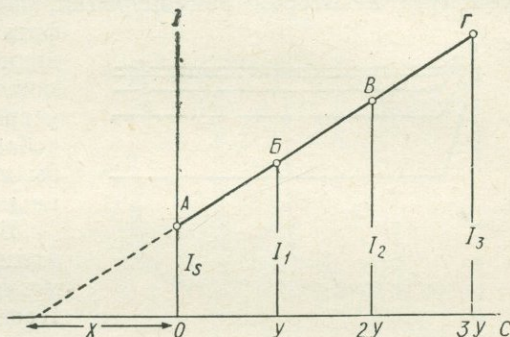


Рис. 53. Способ стандартных добавок.

Единственным требованием при работе этим способом является получение строго линейного калибровочного графика. Если график изгибается, то определение следует повторить в более низком диапазоне концентраций.

СПОСОБ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Способы внутреннего стандарта, широко используемые в других разделах спектроскопии, можно применять и в пламенной фотометрии; некоторые приборы сконструированы именно для этой цели. В основе способа лежит добавление ко всем стандартам и пробам строго определенного количества элемента, первоначально в них отсутствующего. Интенсивности эмиссии линий пробы и стандарта измеряются одновременно двумя каналами прибора или спектральная область сканируется самописцем и для анализа используется отношение интенсивностей линий пробы и стандарта.

Чтобы способ давал надежные результаты, линия внутреннего стандарта должна выбираться так же тщательно, как и в дуговой или искровой спектроскопии (требования в общих чертах описаны на с. 178) — весьма трудная задача вследствие ограниченного числа линий, возбуждающихся в пламени. Действительно, за исключением некоторых специальных случаев, способ не нашел широкого применения. Обычно очень трудно найти подходящий элемент для внутреннего стандарта, который полностью отсутствовал бы в геохимической пробе.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ БУФЕРОВ

Анионные помехи часто очень мешают анализу, особенно при работе со щелочноземельными элементами. Давно известно, что в присутствии фосфата эмиссия кальция подавляется. Это явление впервые было описано К. Л. Гойя [15] и с тех пор детально исследовалось. При добавлении к раствору кальция фосфата интенсивность линий и полос кальция progressively уменьшается, пока не будет достигнута некоторая концентрация, выше которой влияние фосфата прекращается, что ясно

видно на рис. 54. Это свойство может быть использовано для устранения влияния фосфата добавлением его избытка в пробы и стандарты. Прием прост, но не всегда пригоден.

В присутствии алюминия линии или полосы кальция могут исчезнуть полностью. Предполагают, что это происходит из-за образования в пламени высоко термостойкого алюмината, который не диссоциирует при данных температурах. Явление впервые было детально описано Р. Л. Митчеллом и И. М. Робертсоном [21]. Подобное же понижение содержания кальция имеет место в присутствии сили-

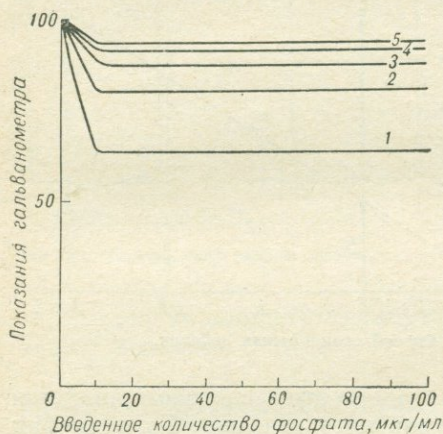


Рис. 54. Эмиссия распыляемых растворов, содержащих 5 мг/мл кальция и фосфат, от различных участков воздушно-ацетиленового пламени ($\lambda = 5500 \text{ \AA}$).

Расстояние основания щели от верха горелки, см: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3; 5 — 4—5.

ката [9], хромата и железа [25], бериллия [23] и сульфата [16]. Как и в случае фосфата, линия кальция не всегда исчезает полностью, и степень депрессии зависит от температуры пламени: чем ниже температура, тем значительнее депрессия. Замечено также, что этот эффект уменьшается по направлению к верхнему концу пламени (см. рис. 54). Все наблюдения подтверждают мнение об образовании термостойких солей или соединений.

Для преодоления этого затруднения может быть использован закон действия масс. Добавляют к пробе избыток другого элемента, который образует с мешающим ионом такую же или же еще более термостойкую соль, как показано на рис. 55. Здесь можно видеть, что добавление стронция к пробам, содержащим кальций и алюминий, приводит к восстановлению теоретической интенсивности кальция. Этот прием широко распространен, и можно предположить, что он будет пригоден и для геохимических проб, особенно при наличии самопишущего прибора.

Для определения щелочноземельных элементов рекомендуются и другие буферы. Например, М. Дж. Про и А. Р. Матерс [24]

нашли, что добавка глюкозы до некоторой степени восстанавливает интенсивность кальция в присутствии фосфата. При решении подобной же задачи Дж. Д. Виртшафтер [28] показал эффективность введения трилона Б. Трудно, однако, представить механизм, по которому эти органические вещества влияют на определяемый в пламени элемент, не принимая во внимание присутствия свободного углерода, образующегося из них. Последнее объяснение совпадает с сообщением, что при определении магния влияние анионов уменьшается с увеличением количества ацетилена в кислородно-ацетиловом пламени.

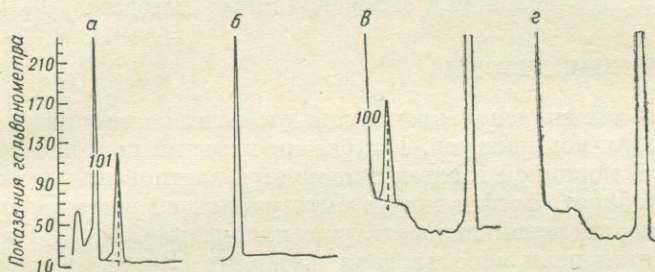


Рис. 55. Восстановление эмиссии кальция в присутствии алюминия в кислородно-водородном пламени при введении стронция.

a — 5 мг/мл Ca; *b* — 5 мг/мл Ca, 100 мг/мл Al; *v* — 5 мг/мл Ca, 100 мг/мл Al, 2000 мг/мл Sr; *z* — 2000 мг/мл Sr.

Изучение определения щелочноземельных элементов, в частности кальция, приводит к выводу, что при анализе геохимических проб наиболее широкое применение найдет использование катионного буфера.

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Методы экстракции уже вошли в плазменную фотометрию, в значительной степени в результате работ Дж. А. Дина и др. [2,5—8,12, 20]. Для отделения определяемого элемента из смеси может

ТАБЛИЦА 15

Способы жидкостной экстракции

Элемент	Метод
Железо	Ацетилацетон из сильноокислого раствора [7]
Железо	4-метил-2-пентанон из 5 М кислоты [5]
Хром	4-метил-2-пентанон из 1 М HCl [2]
Лантан	4-метил-2-пентанон из раствора с pH=5 [20]
Алюминий	Купферон в 4-метил-2-пентаноне из раствора с pH=2,5 [12]
Медь	Салицилальдоксим в хлороформе [8]
Медь, никель, марганец	Диэтилдитиокарбамат в хлороформе [6]

применяться селективная экстракция органическим растворителем с комплексообразователем или без него. Экстракт рекомендуется распылять непосредственно в пламя с помощью горелки прямого вдувания. При этом наблюдается сильное увеличение интенсивности линии определяемого элемента благодаря полному испарению растворителя в пламени, что позволяет активизировать всю распыленную пробу, а также повышению температуры пламени в результате сгорания пара органического растворителя.

Метод, как было показано, обладает большими возможностями и находит все большее применение для самых разнообразных проб. В табл. 15 перечислен ряд экстракционных методик.

ИОНООБМЕННЫЕ МЕТОДЫ

Ионный обмен используется для отделения некоторых металлов от мешающих компонентов. Например, кальций поглощается катионообменной колонкой и затем элюируется азотной или соляной кислотой. Наоборот, фосфат может быть удален из раствора пропусканием через анионообменную смолу в хлор-форме. К. В. Герке и др. [13] для этой цели использовали амберлит IR-413.

Способ наиболее пригоден для массовой работы, когда большое количество анализируемых проб оправдывает трудоемкость установки ионообменных колонок. Менее пригодны ионообменные способы, если пробы исследуются лишь время от времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brealey L., Garratt D. C., Proctor K. A. — J. Pharm. Pharmacol., 1952, № 4, p. 717.
2. Bryan H. A., Dean J. A. — Anal. Chem., 1957, № 29, p. 1289.
3. Chow T. J., Thompson T. G. — Anal. Chem., 1955a, № 27, p. 18.
4. Chow T. J., Thompson T. G. — Anal. Chem., 1955b, № 27, p. 910.
5. Dean J. A. Flame photometry. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1960, 205 p.
6. Dean J. A., Cain C. — Anal. Chem., 1957, № 29, p. 530.
7. Dean J. A., Lady J. H. — Anal. Chem., 1955, № 27, p. 1533.
8. Dean J. A., Lady J. H. — Anal. Chem., 1956, № 28, p. 1887.
9. Diamond J. J. — Anal. Chem., 1955, № 27, p. 913.
10. Eder J. M., Valenta E. Denkschr. Math. Naturwiss. Kl. Kais. Akad. Wiss. Wien, 1893. 467 S.
11. Eggerton F. T., Wyld G., Lykken L. — Am. Soc. Testing Mater., Spec. Tech. Bull., 1951, № 116, p. 52.
12. Eshelman H. C., Dean J. A., Menis O., Rains T. C. — Anal. Chem., 1959, № 31, p. 183.
13. Gehrke C. W., Affsprung H. W., Wood E. L. — J. Agr. Food Chem., 1955, № 3, p. 48.
14. Gilbert P. T., Hawes R. C., Beckman A. O. — Anal. Chem., 1950, № 22, p. 772.
15. Gouy C. L. — Ann. Chim. Phys., 1879, № 18, p. 5.
16. Ikeda S. — Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ., 1956, № 8, p. 134.
17. Kirchhoff G., Bunsen R. — Ann. Phys. Chem., 1860, № 110, p. 161.

18. Lundegardh H. Die Quantitative Spektralanalyse der Elemente. T. 1. Jena, Fischer, 1929. 201 S.
19. Lundegardh H. Die Quantitative Spektralanalyse der Elemente. T. 2. Jena, Fischer, 1934. 156 S.
20. Menis O., Rains T. C., Dean J. A. — Anal. Chem., 1959, № 31, p. 187.
21. Mitchell R. L., Robertson I. M. — J. Soc. Chem. Engrs., 1936, № 55, p. 269.
22. Mitscherlich A. — Ann. Phys. Chem., 1862, № 116, p. 499.
23. Pinta M. — J. Rech. Centre Natl., Lab. Bellevue (Paris), 1951, № 4, p. 210.
24. Pro M. J., Mathers A. P. — J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 1954, № 37, p. 945.
25. Servigne M., De Montgareuil P. G. — Chim. Anal., 1954, № 36, p. 115.
26. Talbot W. H. F. — Brewsters J. Sci., 1826, № 5, p. 77.
27. Vallee B. L., Bartholomay A. F. — Anal. Chem., 1956, № 28, p. 1753.
28. Wirtschaftfer J. D. — Science, 1957, № 125, p. 603.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

ВВЕДЕНИЕ

В 1955 г. работы А. Уолша [21] дали толчок развитию нового направления пламенной фотометрии — атомно-абсорбционно-спектрофотометрического метода анализа. В основе этого метода, как эмиссионного, лежит распыление анализируемого раствора в пламя в виде аэрозоля, но измерению подлежит не интенсивность излучения определяемого элемента, а степень поглощения атомами исследуемого элемента излучения стандартного источника света. Атомы в основном состоянии могут поглощать излучение, обладающее дискретными значениями энергии, поэтому для наблюдения атомной абсорбции достаточно перевести определяемый элемент в атомный пар.

Абсорбционный метод в значительной мере дополняет эмиссионный и обладает рядом преимуществ. Если область применения эмиссионной пламенной фотометрии ограничена относительно низкой температурой применяемых пламен, где могут возбуждаться спектры элементов с низкими потенциалами возбуждения, то в атомно-абсорбционной спектрофотометрии пламя используется только для испарения и диссоциации различных соединений определяемых элементов и получения атомного пара. Поэтому метод позволяет определять элементы, не обнаруживаемые по эмиссионному варианту (сурьма, висмут, платина, селен, золото, цинк, ртуть). Для некоторых элементов чувствительность абсорбционного метода превышает чувствительность эмиссионного (серебро, магний, кадмий, свинец, молибден).

При определении ряда элементов могут использоваться относительно низкотемпературные пламена (пропан — воздух). Применение высокотемпературных пламен вызывается обычно необходимостью устранения влияний, связанных с образованием в пламени труднодиссоциируемых соединений, что уменьшает количество свободных атомов.

Кроме того, атомно-абсорбционный метод свободен от ряда помех, присущих эмиссионному методу, таких как влияния, вызванные наложением излучения сопутствующих элементов и собственного излучения пламени, что позволяет ограничиться в ходе подготовки проб к фотометрированию вскрытием навески и переводением раствора в определенный объем.

В настоящее время атомно-абсорбционный метод применяется для определения более 60 элементов. Методу посвящено свыше десятка специальных монографий и огромное количество статей.

Разработаны и широко используются атомно-абсорбционные спектрофотометры фирм «Перкин-Эльмер», «Жаррелль-Аш», «Бекман» (США), «Хитачи» (Япония), «Уникам», «Хильгер» (Англия), «Текстрон» (Австралия) и др. В СССР СКБ Цветметавтоматика (Москва) на основе спектрофотометра СФ-4 выпущен прибор «Спектр-1», разработан двухлучевой спектрофотометр СФПА (г. Северодонецк).

АППАРАТУРА

Наиболее распространенными типами приборов для атомно-абсорбционной спектрофотометрии являются спектрофотометры, работающие по однолучевой или двухлучевой схеме.

Принцип действия однолучевого спектрофотометра заключается в том, что излучение лампы с полым катодом или парами определяемого металла, проходя через абсорбционную ячейку — пламя, попадает на монохроматор, выделяющий аналитическую линию элемента, и фиксируется фотоумножителем, соединенным с усилителем и регистрирующим прибором. Схема прибора показана на рис. 56.

При использовании двухлучевого прибора с модулятором свет от источника (лампы с полым катодом) пропускается попеременно то через пламя, то мимо него. Пучок света, прошедший через пламя, совмещают с пучком сравнения и их отношение измеряют электронной схемой. Работа с двухлучевыми приборами позволяет снизить влияние нестабильности лампы с полым катодом и получить более точные результаты.

В некоторых случаях возможно применение простых светофильтровых приборов, но лишь для определения натрия, калия и ртути.

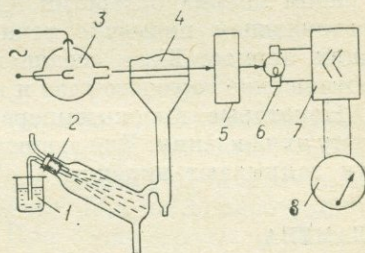


Рис. 56. Схема прибора для атомно-абсорбционной спектрофотометрии [5]. 1 — проба; 2 — распылитель; 3 — лампа с полым катодом; 4 — пламя; 5 — монохроматор; 6 — фотоэлемент; 7 — усилитель; 8 — регистрирующее устройство.

ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

В основном в атомно-абсорбционной спектрофотометрии применяются лампы с полым катодом, изготовленные из металла, подлежащего определению. Лампа заполняется неоном или другим инертным газом при давлении 2—3 мм рт. ст. и имеет окно из кварца или стекла, пропускающего ультрафиолетовые лучи. Выпускаются многокомпонентные лампы, позволяющие определять с одной лампой до 5—6 элементов.

Для определения летучих металлов, особенно щелочных, применяют разрядные лампы, работающие при малом токе.

Ярким излучением обладают высокочастотные безэлектродные лампы, представляющие собой шарики из кварца или стекла диаметром 10—20 мм, наполненные инертным газом и содержащие небольшое количество определяемого металла. Лампы возбуждаются высокочастотным генератором и применяются для определения натрия, калия, рубидия, цинка, ртути, таллия.

Имеются предложения об использовании источников непрерывного спектра, но при этом возрастают требования к монохроматизации, а яркость этих источников ниже, чем у ламп с полым катодом.

ГОРЕЛКИ

В атомно-абсорбционной спектрофотометрии используются горелки с предварительным смешением газов (см. гл. VI). Для увеличения поглощающего слоя (пламени) длина горелки увеличена до 10—12 см. Поворачивая горелку под углом вокруг вертикальной оси или ставя перпендикулярно к пучку света, можно изменять длину поглощающего слоя пламени. Изготавливаются горелки щелевые или с рядом мелких отверстий. Сконструирована трехщелевая горелка, позволяющая повысить точность определения элементов, образующих термостойкие соединения. Кроме того, для ряда элементов соотношение горючего газа и воздуха можно соблюдать менее строго.

Некоторые высокотемпературные горелки имеют водяную систему охлаждения. Для защиты пламени горелки заключают в кожух или закрывают экраном.

ПЛАМЕНА

Пламя в атомной абсорбции выполняет роль температурной ячейки, применяемой для атомизации пробы. Возможность определения с достаточной чувствительностью того или иного элемента методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии зависит от температуры пламени, а также от соотношения горючего газа и газа, поддерживающего горение. В основном при этом методе применяются пламена смесей: пропан — воздух, ацетилен — воздух, ацетилен — закись азота. Низкотемпературное пламя (пропан — воздух, температура 1925° С) применяется с успехом для определения элементов, соединения которых легко диссоциируют при этой температуре. Сюда относятся цинк, медь, магний.

Воздушно-ацетиленовое пламя (температура 2300° С) используется наиболее широко. Различают восстановительное воздушно-ацетиленовое пламя, т. е. обогащенное горючим, и пламя стехиометрической смеси воздуха и ацетилена. Восстановительное пламя предотвращает образование у ряда металлов термостойких окислов, которые препятствуют атомизации.

Пламя ацетилен — закись азота позволяет достичь еще более высоких температур — до 2955° С, при которых можно проводить определения элементов, образующих труднодиссоциируемые соеди-

нения (алюминий, цирконий, титан и др.). Высокая температура пламени устраняет ряд влияний, ощущаемых в более низкотемпературных пламенах, например влияние фосфата на определение кальция и бария. С другой стороны, при работе с высокотемпературным пламенем приходится считаться с возможностью эффекта ионизации, поэтому при фотометрировании в этих условиях в растворы следует вводить добавки солей щелочных металлов.

В последние годы внимание исследователей привлекают способы получения атомного пара без использования пламени. Сюда относится графитовая кювета Львова [6], представляющая собой высокотемпературную печь, работающую в атмосфере аргона. При этом вследствие отсутствия кислорода исключается опасность образования термостойких окислов. Графитовая кювета позволяет исключить помехи, присущие пламенному варианту, а также достичь высокой чувствительности даже при определении таких элементов, как алюминий, титан, ванадий и др.

Известны беспламенные фотометры для атомно-абсорбционно-фотометрического определения ртути, например РАФ-1 (Казгеофиз-прибор, Алма-Ата).

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Методика работы при атомно-абсорбционной спектрофотометрии в основном та же, что и при эмиссионном методе: по стандартным растворам строят калибровочный график в области прямолинейной зависимости оптической плотности атомного пара от концентрации элемента в фотометрируемом растворе. При особо точных работах, а также при определении высоких содержаний элемента (целые проценты) следует применять метод близких стандартов (измеряют оптическую плотность атомного пара пробы и двух близких по содержанию стандартных растворов: одного с несколько меньшей концентрацией элемента, чем в пробе, другого с несколько большей).

Оптическая плотность атомного пара определяется формулой

$$D = \log I_0 - \log I = \log (I_0/I),$$

где I_0 — отсчет фототока лампы с полым катодом; I — отсчет фототока при введении в пламя фотометрируемого раствора.

В ряде современных приборов соответствующие устройства преобразуют выходной сигнал прибора, так что по шкале отсчитывается непосредственно концентрация элемента в растворе. Выходные сигналы могут регистрироваться самописцем или цифрорпечатающим устройством.

Чувствительность атомно-абсорбционной спектрофотометрии определяется концентрацией элемента, которая дает сигнал, равный 1% абсорбции. Оптимальный рабочий диапазон концентраций обычно превышает значение чувствительности в 15—100 раз.

Данные о чувствительности определения различных элементов, полученные при использовании спектрофотометра фирмы «Перкин-

Аналитическая чувствительность при атомно-абсорбционной спектрофотометрии

Элемент	Длина волны, Å	Ширина щели, Å	Чувствительность, мкг/мл	Элемент	Длина волны, Å	Ширина щели, Å	Чувствительность, мкг/мл
Ag	3281	7	0,08	Na	5890	4	0,04
Al ^a	3093	2	1,1	Nb ^{a, c}	3344	2	21
As	1937	7	1	Nd ^{a, b}	4634	2	10
Au	2428	20	0,5	Ni ^c	2320	2	0,1
Va	2497	7	35	Os ^f	2909	2	1
Va ^{a, b}	5536	40	0,4	Pb	2833	20	0,5
Be ^a	2349	20	0,03	Pd	2476	2	0,3
Bi	2231	7	0,7	Pr ^{a, b}	4951	2	13
Ca ^{a, b}	4227	20	0,03	Pt	2659	2	2
Cd	2288	7	0,03	Rb ^{b, d}	7800	40	0,2
Ce	5200	—	—	Re ^a	3460	2	20
Co ^c	2407	2	0,1	Rh	3435	2	0,35
Cr	3579	2	0,15	Ru	3499	—	2
Cs ^{b, d}	8521	40	0,5	Sb	2175	7	1
Cu	3247	7	0,1	Sc ^a	3912	7	0,5
Dy ^{a, b}	4212	2	0,7	Se	1960	20	2
Er ^{a, b}	4008	2	0,85	Si ^{a, c}	2516	2	1,2
Eu ^{a, b}	4594	2	0,75	Sm ^{a, b}	4297	2	8,5
Fe ^c	2483	2	0,15	Sn ^{c, g}	2246	7	1,2
Ga	2874	20	2,3	Sr	4607	13	0,2
Gd ^{a, b}	3684	2	17	Ta ^a	2715	2	30
Ge ^a	2652	2	2,5	Tb ^{a, b}	4326	2	7,5
Hf ^a	3073	2	15	Te	2143	7	2
Hg ^c	2537	20	15	Th	—	—	—
Ho ^{a, b}	4104	2	1,4	Ti ^a	3643	2	1,4
In	3039	7	0,9	Tl	2768	20	0,8
Ir ^a	2640	2	13	Tm ^a	3718	7	1
K ^d	7665	13	0,1	U ^a	3514	2	200
La ^a	5501	4	30	Va, c	3184	7	1,3
Li	6708	40	0,07	W ^a	4009	7	35
Lu ^a	3312	7	15	Y ^{a, b}	4077	2	1,1
Mg	2852	20	0,008	Yb ^a	3988	2	0,17
Mn	2795	7	0,08	Zn	2138	20	0,04
Mo	3133	2	1	Zr ^{a, b}	3601	2	20

Примечания. а—рекомендуется использовать пламя ацетилен—закись азота; б—в присутствии больших концентраций другого легкоионизируемого металла; с—лампа повышенной яркости; d—спектральная лампа «Осрам»; е—ртутная бактерицидная лампа Г. Е. ОZ4; f—неопубликованные данные Уиллиса; g—пламя воздух—водород.

Эльмер» модели 303 в воздушно-ацетиленовом пламени с трехцелевой горелкой, приведены в табл. 16 [6].

Диапазон концентраций, для которых сохраняется линейная зависимость от оптической плотности атомного пара при работе по наиболее чувствительным линиям, составляет обычно от 0 до 30 мкг/мл. Поэтому если проба разложена и получен аналитический раствор,

в наиболее простом случае его требуется разбавить до оптимального для определяемого элемента диапазона концентраций, поддерживая постоянную кислотность раствора (например, 5% по соляной кислоте). Так можно поступать при определении цинка, кадмия, меди, никеля, кобальта в силикатных породах, если разложение пробы производилось обработкой смесью серной и фтористоводородной кислот.

Необходимо учитывать, что изменение физических свойств раствора (вязкости, поверхностного натяжения) оказывает то же влияние, связанное с характером распыления пробы, что и при эмиссионном методе (см. гл. VI). Поэтому в случае растворов с высокой концентрацией солей (более 1%) целесообразно вводить соответствующие их количества и в шкалу стандартных растворов. При работе методом атомно-абсорбционной фотометрии приходится считаться с рядом «химических» помех, свойственных и эмиссионному методу фотометрии пламени: анионным влиянием (например, фосфат-иона на определение щелочноземельных элементов), а также влиянием содержания алюминия на определение магния, кальция и стронция, что связывают с гидролизом в пламени солей алюминия и захватом образующейся окисью определяемого элемента [3]. В высокотемпературных пламенах наблюдается эффект ионизации, понижающий количество свободных атомов, а следовательно, и абсорбцию. Кроме того, при определении малых содержаний какого-либо элемента (менее 0,005%) в присутствии высоких концентраций основного элемента (например, определение кадмия в магнетитах в воздушно-ацетиленовом пламени) могут иметь место помехи, обусловленные неатомным поглощением макрокомпонента.

При работе методом атомной абсорбции применимы приемы эмиссионной пламенной фотометрии (способы добавок, разбавления и др.), однако они неудобны при проведении массовой работы. При устранении «химических» помех большее распространение получило введение конкурирующего иона. Чаще всего для этого применяются соли лантана, введение которых в фотометрируемый раствор (0,5 г на 50 мл) устраняет влияние сопутствующих элементов. При введении лантана в раствор чистой соли определяемого элемента несколько повышается абсорбция последнего, что, по-видимому, связано с понижением в присутствии лантана ионизации атомов в пламени. Поэтому лантан должен быть введен и в шкалу стандартных растворов.

Лантан применяется при определении щелочноземельных элементов, причем следует учитывать возможность загрязнения его солей определяемыми элементами, особенно кальцием. Так как соли лантана сравнительно дороги, следует проводить регенерацию использованных растворов. В некоторых случаях устранить мешающее влияние сопутствующих элементов удастся использованием пламени с более высокой температурой. Так, при использовании пламени ацетилен — закись азота для определения кальция отсутствуют помехи со стороны фосфат-ионов [6].

Как уже указывалось, ионизационный эффект можно устранить, вводя соль легкоионизирующегося металла, например калия или натрия.

При неатомном поглощении макрокомпонента (например, при влиянии большого количества железа на определение малых содержаний никеля, кобальта, кадмия) необходимо измерять его фон по близкой неабсорбционной линии для расчета содержания определяемого элемента. В качестве таких линий для кобальта рекомендованы 2383,4 и 2389,5 Å [14], для никеля — 2325,7 Å. Имеются также указания на возможность использования для этих целей линий других элементов: для кобальта линии железа 2405 и свинца 2402 Å, для никеля линии кобальта 2336 Å [8].

Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии может с успехом применяться для определения не только низких содержаний элементов, но и высоких, причем с достаточной степенью точности. Некоторые исследователи считают необходимым совершенствовать метод исключительно в направлении повышения чувствительности, а другие, которым приходится иметь дело с выполнением полных анализов пород, руд и минералов, оценили преимущества метода именно в этой области.

Надежность определения высоких содержаний элементов зависит главным образом от точности взятия малых навесок и разведения растворов. Во избежание чрезмерного разбавления в ряде конструкций предусмотрена возможность поворота горелки под углом к излучению источника. Некоторые исследователи рекомендуют проводить измерения поглощения по менее чувствительной линии. Например, определение марганца в силикатных породах ведется по линии 2794,82 Å с чувствительностью 0,07 мкг/мл, в то время как для определения в марганцевой руде следует работать по линии 4030,76 Å с чувствительностью 0,85 мкг/мл. Если в первом случае шкала стандартных растворов готовится с концентрациями 1; 2,5; 5; 10; 15 и 20 мкг/мл закиси марганца, то во втором случае шкала состоит из растворов, содержащих 50; 100; 125; 150 и 200 мкг/мл закиси.

Для повышения чувствительности определения малых содержаний наиболее пригоден при атомной абсорбции экстракционный метод, позволяющий сконцентрировать определяемый элемент в малом объеме, устранить влияние посторонних элементов и освободить фотометрируемый раствор от большого количества солей [1, 4, 7]. Кроме того, использование для фотометрирования непосредственно органического экстракта повышает чувствительность определения вследствие более легкой испаряемости растворителя и обогащения пламени дополнительно углеводородной составляющей.

При атомно-абсорбционном анализе большое значение в качестве комплексообразователя для многих тяжелых металлов приобрел пирролидиндитиокарбамат аммония. Образующиеся в кислых растворах при $\text{pH} \approx 2,5$ комплексные соединения пирролидиндитиокарбаматов экстрагируются метилизобутилкетонем и экстракт непосредственно распыляют в пламя.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Тенденция к количественной оценке исследований геологических процессов и концепций значительно расширила использование химико-аналитических методов при изучении рудных растворов, процессов выветривания и других явлений. Особый интерес представляют данные о содержании породообразующих и акцессорных элементов и их распространении в горных породах, минералах, водах и других природных образованиях. В последние годы атомно-абсорбционная спектрофотометрия эффективно используется для количественного определения более 60 элементов.

Обобщить сведения, рассеянные по различным периодическим изданиям и отчетам, впервые попытались Е. Е. Анжино и Г. К. Биллингс [10]. Их целью было побудить геологов и геохимиков форсировать применение метода для решения геологических проблем.

Метод особенно удобен для определения содержания металлов в природных водах всех типов и для изучения загрязнения вод. Поскольку методика работы предусматривает переведение пробы в раствор, в случае анализа вод это требование удовлетворяется самой природой анализируемого материала. Поэтому для некоторых типов вод подготовительная работа может быть сведена к минимуму. Если концентрация определяемых элементов ниже предела чувствительности прибора, ее повышают путем упаривания или применения таких приемов обогащения, как ионный обмен или жидкостная экстракция.

Одной из первых областей применения метода атомной абсорбции был анализ необработанной морской воды [20] на содержание меди, никеля, цинка, железа и марганца. Воспроизводимость при этом достигала 25%, что указывало на необходимость предварительной обработки проб.

Атомная абсорбция зарекомендовала себя как более точный и быстрый метод определения следовых элементов в речных, артезианских и озерных водах, чем трудоемкие и длительные гравиметрический, волюмометрический или колориметрический. Многие металлы присутствуют в природных водах на уровне $n \cdot 10^{-7}\%$. В таких случаях удовлетворительные результаты при определении никеля и кобальта достигнуты путем предварительного двухстадийного концентрирования соосаждением на гидроокиси железа и использованная в качестве комплексообразователя пирролидиндитиокарбамата аммония и органического экстрагента метилизобутилкетона [11].

При анализе дистиллированной и питьевой воды чувствительность и пределы обнаружения для многих элементов могут быть повышены в 2—3 раза за счет использования 80%-ного метанола. Образцы анализируемых вод концентрируют упариванием, а затем разбавляют метанолом до необходимой концентрации.

Из-за биологической цикличности и постоянного перемещения морских вод особый интерес для океанографов представляют железо

и марганец, но точное определение их стало возможным только благодаря атомно-абсорбционной спектрометрии, облегчающей исследование распределения металлов между частицами коллоидальной и растворенной фаз.

Одним из наиболее трудных для анализа типов вод на следовые компоненты были рассолы и растворы из нефтеносных областей. Большинство методов их анализа слишком длительны, трудоемки и ненадежны. Простое определение следов металлов в морской воде методом атомной абсорбции позволило предположить, что аналогичный подход может быть применен и для рассолов. В большинстве случаев применяется предварительная обработка материала комплексобразователем с последующей экстракцией в органический растворитель и непосредственным фотометрированием экстракта.

Для геологов и геохимиков атомно-абсорбционная спектрофотометрия является быстрым и простым средством определения концентрации многих металлов в рудах. Метод предусматривает перевод пробы в раствор, что в большинстве случаев не представляет трудностей. Содержание многих металлов в рудах таково, что полученные концентрации растворов составляют $\sim 0,1$ мкг/мл, что превышает возможности приборов (см. табл. 16). Поэтому стандартные атомно-абсорбционные методы стали быстро вытеснять классические гравиметрические и объемные. Большинство затруднений при атомной абсорбции связано с тем, что различные типы рудных проб, а следовательно, и их матрекс требуют соответствующих изменений при подготовке проб.

Атомная абсорбция применяется для определения в рудах меди, цинка, свинца, никеля, кадмия, ртути, серебра, золота и других элементов. Метод позволяет также быстро анализировать сырую нефть на содержание металлов без помех со стороны матрекса и с достаточной чувствительностью в неводных образцах. В то время как рентгеновская флуоресценция и эмиссионная спектроскопия эффективны для обнаружения низких концентраций металлов, при работе с жидкими пробами наиболее эффективна атомная абсорбция. Определение меди, никеля и железа в сырых нефтях методом атомной абсорбции стало обычной практикой работы многих лабораторий. Основная проблема заключается в тщательной подготовке пробы сырой нефти для аспирации.

Как известно, особое значение придается определению в нефтях ванадия. Используя прибор фирмы «Перкин-Эльмер» модели 303, аналитическую линию 3184 \AA и пламя ацетилен — закись азота, исследователи установили предел обнаружения ванадия в сырой нефти, составляющий $0,05$ мкг/мл [12].

Любой инструментальный метод анализа пород и минералов на содержание следов элементов должен быть простым в обращении, достаточно чувствительным (чтобы не возникало необходимости в химическом концентрировании перед анализом) и относительно свободным от помех. Кроме того, он должен обладать достаточной точностью и воспроизводимостью. Атомно-абсорбционная спектро-

фотометрия является методом, удовлетворяющим этим требованиям [10].

В международных геохимических стандартах, граните G-1 и диабазе W-1, уже в 1962—1964 гг. было определено атомной абсорбцией содержание порообразующих и следовых элементов; полученные значения приняты в качестве официальных. Метод применяется для анализа таких минералов, как биотит, плагиоклаз, полевой шпат, галенит, тетраэдрит, сфалерит, антимониды, известняки и др.

Повышенный интерес к морской геохимии стимулирует исследования на содержание металлов в различных типах морских осадочных образований, многие из которых (например, современные карбонаты, илстые осадки) могут быть подготовлены для анализа атомной абсорбцией.

Намечены перспективы применения атомно-абсорбционной спектрофотометрии при определении изотопного состава элементов например изотопных соотношений ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$; ${}^{238}\text{U}/{}^{235}\text{U}$; ${}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование. М., 1971. 272 с.
2. Иванов Н. П., Козырева Н. А. Атомно-абсорбционный анализ (обзор). — В кн.: Методы анализа химических реактивов и препаратов. Вып. 10. М., 1965, с. 105—173.
3. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., 1966. 392 с.
4. Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. Пер. с англ. Л., 1961. 311 с.
5. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., 1967. 307 с.
6. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Пер. с англ. Л., 1971. 296 с.
7. Стары И. Экстракция хелатов. Пер. с англ. М., 1966. 392 с.
8. Тарасевич Н. И., Цалев И. Л. К вопросу о выборе линий для коррекции неселективного поглощения в атомно-абсорбционном анализе. — «Вестн. Моск. гос. ун-та. Сер. Химия». 1972. т. 13, вып. 2, с. 242—244.
9. Abbey S. Analysis of rocks and minerals by atomic absorption and flame emission spectroscopy. Ottawa, Geological Survey of Canada, Paper 41—51, 1972. 48 p.
10. Angino E. E., Billings G. K. Atomic absorption spectrometry in geology. Amsterdam, Elsevier, 1967. 144 p.
11. Burrell D. C. The determination of nickel and cobalt in natural waters by atomic absorption spectrophotometry. A preliminary study. — Atomic Abs. Newsletter. Perkin-Elmer Corp. 1965, № 4, p. 309—311.
12. Caracho-Delgado L., Manning D. C. Determination of vanadium in steels and gas oils. — Atomic Absorption Newsletter. Perkin-Elmer Corp. 1966, № 4, p. 363—364.
13. Dean J. A., Rains T. C. Flame emission and atomic absorption spectrometry. Vol. 2. Components and techniques. New York, Marcell Dekker, 1971. 362 p.
14. Ellwell W. T., Gidley J. A. F. Atomic absorption spectrophotometry. 2nd ed. Oxford, Pergamon Press, 1966. 138 p.
15. Kerber J. Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. (Ed.). Norwalk Conn., Perkin-Elmer Instr. Division, 1971.

16. Price W. J. Analytical atomic absorption spectrometry. London, Heyden and Son Ltd., 1972. 239 p.
17. Robinson J. W. Atomic absorption spectroscopy. New York, Marcell Dekker, 1966.
18. Rubeška I., Moldan B. Atomová absorpční spectrofotometrie. Praha, SNTL — Nakladatelství technické literatury, 1967, 154 s.
19. Spectrometrie d'absorption atomique. T.1. Problemés généraux. T.2. Application a l'analyse chimique. Paris, Masson et C^{te} Editeurs, O.R.S.T.O.M., 1971. 824 s. Pinta M., Barroin G., Baudin G. a. o.
20. Trace metal concentrations in the ocean by atomic absorption spectroscopy. — Geochimica Cosmochimica Acta, 1962, № 26, p. 1023—1027. Fabricand B. P., Sawyer R. R., Ungar S. G. a. o.
21. Walsh A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. — Spectrochimica Acta. 1955, № 7, p. 108—117.
22. Wheat J. A. Application of atomic absorption spectroscopy. — Office of Technical Services, U. S. Dept. Commerce, DP-980. AEC Research and Development Report, 1965, TID-4500. 20 p.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

ВВЕДЕНИЕ

Еще В. К. Рентген делал всевозможные попытки разложить пучок открытых им лучей на его спектр, но применяемые призмы обладали настолько близкими к единице показателями преломления, что дисперсия была невозможна. М. Фон Лауэ и др. [32] выяснили, что в качестве дифракционных решеток могут быть использованы кристаллы солей. Это позволило В. Л. Брэггу [40], Х. Г. Дж. Мозли [25, 26] и другим исследователям получить спектр и показать, что эмиссионные линии характерны для вещества, применяемого в качестве мишени в рентгеновской трубке. Вскоре стало ясно, что это явление можно использовать для анализа, но трудоемкий процесс установки пробы на мишень рентгеновской трубки и откачивания воздуха из трубки препятствовал широкому использованию метода.

Затем было установлено, что при воздействии рентгеновских лучей на вещество возникает вторичное излучение, а образующийся спектр идентичен спектру, получаемому при бомбардировке электронами. Г. фон Хевеши [18, 31], Д. Костер [18] и другие исследователи рассматривали возможности флуоресцентной рентгеновской спектроскопии как средства качественного и количественного анализа, но натолкнулись на непреодолимые трудности из-за крайне низкой интенсивности флуоресцентных рентгеновских лучей. Единственным методом регистрации был фотографический процесс, причем требовались очень длительные экспозиции.

С 1946 г. стали производиться рентгеновские трубки с большим выходом энергии и высокочувствительные детекторы, и метод рентгеновской спектроскопии стал приобретать определенное значение, особенно при анализе металлов. С его помощью можно анализировать и геохимические образцы в виде порошка, раствора или плава. В разных странах, особенно в США, ведется большая работа по накоплению стандартных проб и разработке методов анализа.

Основное преимущество метода заключается в том, что при благоприятных обстоятельствах некоторые элементы могут определяться с точностью, которая достижима лишь при помощи лучших химических методов. Чувствительность определения обычно намного ниже, чем при оптической спектроскопии, поэтому рентгеновская спектроскопия наиболее пригодна для определения элементов с содержанием от 0,1%.

Вплоть до 1959 г. наиболее серьезным ограничением являлось то, что элементы с атомным номером менее 20 не могли быть легко определены. Современные приборы, выпускаемые промышленностью, пригодны для определения элементов с атомным номером вплоть до 12. Можно ожидать, что этот ряд будет расширяться и далее.

ПРИРОДА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ

Когда элемент получает энергию, которая приводит к изменению энергетического уровня электронов на внешних орбитах, конечным результатом является возникновение радиации с длинами волн от 2000 до 8000 Å. Если сообщаемая энергия такова, что затрагиваются электроны внутренних орбит, испускаемая радиация находится в рентгеновской области спектра, т. е. в 0,1—15 Å.

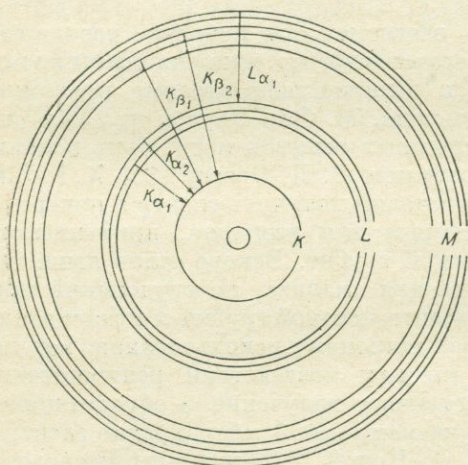


Рис. 57. Природа рентгеновских линий.

Атомная теория Бора постулирует, что электроны, окружающие ядро, занимают орбиты, именуемые K , L , M , N и т. д. Два электрона могут находиться на K -орбите, восемь на L -орбите, восемнадцать на M -орбите и т. д. Электроны K -орбиты обладают одинаковой энергией, для L -орбиты имеются три подгруппы, именуемые L_I , L_{II} и L_{III} , и для M -орбиты пять подгрупп от M_I до M_V (рис. 57).

Если энергия, полученная атомом, такова, что, электрон с K -орбиты удаляется из сферы воздействия ядра, то атом находится в возбужденном состоянии и будет возвращаться в основное состояние при падении электрона с внешней орбиты на свободное место. Это сопровождается испусканием радиации, длина волны которой зависит от совершенного перехода. Если перемещение электрона соответствует $L \rightarrow K$, то испускаются K_{α} -линии. Возможны переходы $L_{II} \rightarrow K$ и $L_{III} \rightarrow K$ ($L_I \rightarrow K$ — «запрещенный»), в результате которых образуются две линии — K_{α_1} и K_{α_2} . Так как энергии подгрупп L -орбиты различаются незначительно, обе линии расположены близко друг к другу и предстают в спектре как тесно спаренный дублет. Если имеет место переход $M \rightarrow K$, то образуется спектр K_{β} -линии. В этом случае возможны два перехода (три запрещены), поэтому появляются две линии.

Тот же принцип применим к возникновению L -спектра, но так как в этом случае в переход включается большое число энергетических

подгрупп, число возможных переходов увеличивается, а спектр усложняется. Изменение энергии, связанное с падением электрона на L -орбиту, меньше, чем при падении на K -орбиту. Следовательно, для данного элемента L -спектр находится в области более длинных волн, чем K -спектр. Спектры M и N характеризуются еще большими длинами волн и для анализа используются редко.

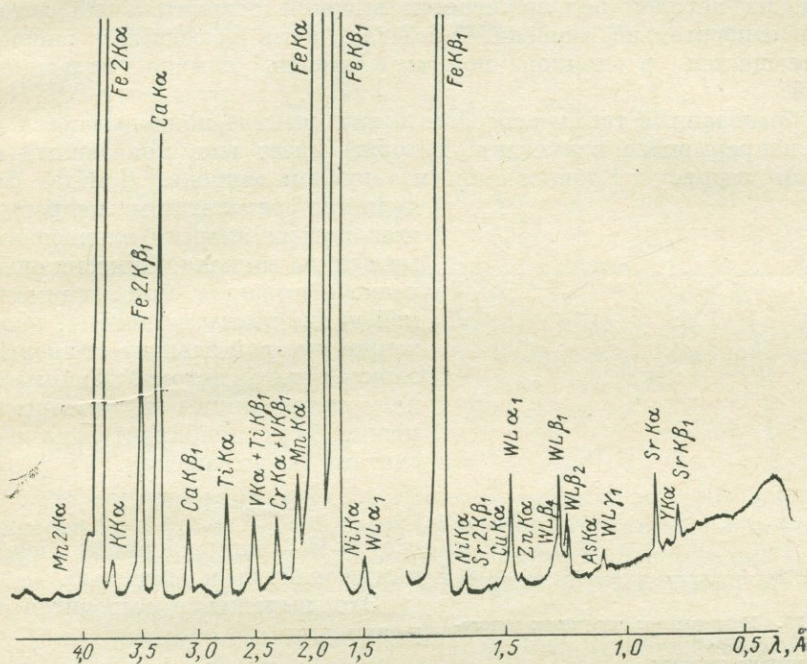


Рис. 58. Рентгеновский и эмиссионный спектры железной руды.

Из рис. 58 видно, что так как число возможных электронных переходов, включающих внутренние орбиты, мал, рентгеновские спектры относительно просты. В 1913 г. Х. Г. Дж. Мозли показал, что длина волны данной линии и волновое число элемента имеют систематическую зависимость согласно уравнению

$$\frac{1}{\lambda} = c(Z - \sigma)^2,$$

где λ — длина волны линии, Å; c и σ — константы; Z — атомный номер.

Использование этого закона и классифицирование элементов в порядке атомных номеров привели к открытию гафния и рения по их рентгеновским спектрам.

ВОЗБУЖДЕНИЕ СПЕКТРА

Старейшим методом получения рентгеновских лучей является ускорение потока электронов до большой скорости с последующим падением их на какую-либо мишень. Это выполняется в откачанной трубке. Электроны испускаются электрически нагретой нитью накала, на которой поддерживается высокий отрицательный потенциал относительно мишени. Большая часть имеющейся энергии превращается в тепло, поэтому мишень обычно охлаждают водой.

Образованные таким способом линии спектра накладываются на фон непрерывного излучения, который имеет вид, показанный на рис. 59, и присущ в общем всем материалам мишени. Данный фон является результатом непрерывной потери энергии электронами материала мишени. Эмиссия очень резко обрывается при минимальной длине волны в точке *A*, положение которой зависит от энергии электронного потока. Минимальная длина волны в ангстремах может быть приблизительно рассчитана из выражения

$$\lambda_{\min} \approx 12\,350/V,$$

где *V* — напряжение между нитью накала и мишенью.

Это выражение выводится из уравнения

$$eV = hc/\lambda_{\min},$$

где *e* — заряд электрона; *V* — приложенное напряжение; *h* — постоянная Планка; *c* — скорость света; λ_{\min} — минимальная испускаемая длина волны.

С современным оборудованием, подавая на трубку достаточно высокое напряжение, можно генерировать рентгеновские лучи вплоть до длины волны 0,01 Å.

При достаточно высокой энергии возбуждаются характеристические линии спектра вещества мишени и перекрывают радиацию фона. Напряжение, посредством которого электрон должен быть ускорен для придания ему достаточной энергии для удаления с внутренней орбиты, известно как критический потенциал возбуждения. В табл. 17 приведены значения для внутренних орбит некоторых элементов. При соответствующем выборе напряжения, прилагаемого к рентгеновской трубке, можно возбудить *L*-спектр элемента, не возбуждая *K*-спектра. Если электрон удален с *K*-орбиты, он может быть замещен электроном *L*-орбит с испусканием K_{α} -линии. Это лишает *L*-оболочку одного электрона, и в результате испускается *L*-линия,

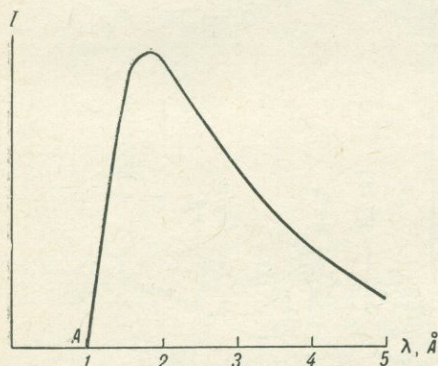


Рис. 59. Непрерывное излучение рентгеновской трубки.

A — граница эмиссии.

Критические потенциалы возбуждения

Атомный номер	Элемент	Потенциал возбуждения, кв			
		K-граница	L-границы		
			I	II	III
12	Mg	1,3	—	—	—
16	S	2,5	—	—	—
20	Ca	4,0	—	—	—
26	Fe	7,1	—	—	—
40	Zr	18,0	2,5	2,3	2,3
48	Cd	26,7	4,0	3,7	3,5
56	Ba	37,4	6,0	5,6	5,2
74	W	69,5	12,1	11,5	10,2
92	U	115,6	12,8	20,9	17,2

когда более отдаленный электрон заполнит пробел. Процесс повторяется, так что невозможно возбудить *K*-спектр, не возбудив также спектров *L*, *M*, *N* и т. д.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СПЕКТРЫ

Если рентгеновские лучи достаточно высокой энергии и интенсивности направлены на мишень, может возникнуть вторичное излучение рентгеновского спектра вещества мишени. Это явление аналогично флуоресценции в видимой области и имеет большое значение при рентгеновской спектроскопии.

Для удаления электрона с данной орбиты необходимо одно и то же количество энергии независимо от того, будет ли источник энергии потоком электронов или пучком рентгеновских лучей. В последнем случае уровень энергии может быть определен в значениях длины волны, которая будет несколько короче, чем длина волны возбужденной линии. Эта необходимая длина волны совпадает с соответствующей «абсорбционной границей» рассматриваемого элемента. Ранее было показано, что наиболее короткая длина волны излучения, непрерывно испускаемого рентгеновской трубкой, может быть определена из приложенного к трубке напряжения, так что если абсорбционная граница для данной орбиты известна, можно определить условия, необходимые для возбуждения спектров, по формуле

$$V = 12\,350/\lambda,$$

где λ — длина волны границы абсорбции.

Интенсивность спектра флуоресценции быстро возрастает, если увеличивается минимальное напряжение на трубке, поставляющей возбуждающий поток, так что на практике применяемое напряжение значительно превышает необходимое для возбуждения всех

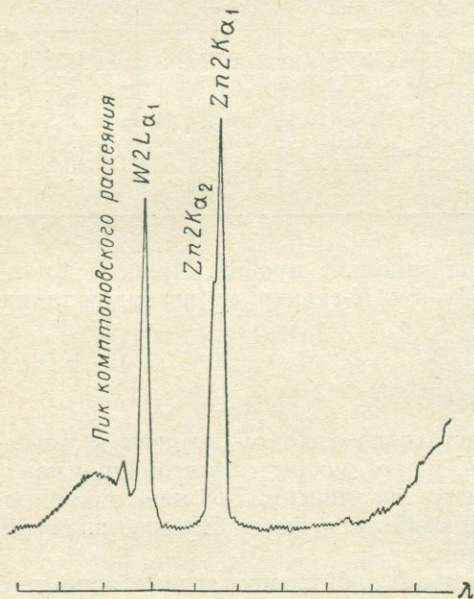
определяемых элементов пробы. Спектр флуоресценции обычно возбуждается непрерывной радиацией, но иногда линия металла мишени может совпасть с абсорбционной границей элемента пробы и таким образом увеличить интенсивность соответствующей линии или линий его спектра. Эта особенность может быть полезна в случае, когда требуется максимальная чувствительность. Примером служит возбуждение элементов между мышьяком и железом, когда для возбуждения применяют рентгеновскую трубку с вольфрамовой мишенью, а также фосфора и кремния с применением молибденовой трубки.

Если спектр возбуждается флуоресценцией, то не образуется непрерывной радиации, как при использовании электронов, так как фотоны не могут утрачивать энергию непрерывно. Фон низкой интенсивности вызывается двумя явлениями рассеяния.

1. Неизменное рассеяние первичной радиации пробой. Здесь фотоны претерпевают упругие столкновения с атомами пробы и рассеиваются без изменения длины волны. Таким образом, общий вид фона тот же, что и для первичного потока, но при гораздо меньшей его интенсивности.

2. Комptonовское рассеяние, вызванное неэластичными столкновениями с атомами элементов низкого атомного номера, такими как кислород, углерод и особенно водород. В этом случае первичные фотоны утрачивают при столкновении некоторую энергию и, следовательно, рассеиваются в виде излучения большей длины волны, чем первичный поток. Эффект незначителен, если исследуются металлургические пробы, но порошковые пробы, такие как силикаты, особенно в виде растворов, дают этот тип рассеяния (рис. 60).

Рис. 60. Спектр раствора цинка. В качестве кристалла применен фторид лития, в качестве детектора — сцинтилляционный счетчик.



Дополнительный источник рассеянной радиации может возникнуть в монохроматоре.

АППАРАТУРА

Оборудование, необходимое для применения метода, включает источник, спектрометр и детекторную и регистрирующую аппаратуру. Первоначально источником служила разборная рентгеновская

трубка, в которой проба устанавливалась как анод, а для анализа использовалась непосредственно эмиссия. Обнаружение производилось фотографически, и так как оно было не очень чувствительным, то требовались высокая начальная интенсивность или длительная экспозиция. Для обеспечения высокой интенсивности поток электронов в рентгеновской трубке должен был также быть высокоинтенсивным, вследствие чего проба часто перегревалась и разлагалась. Это обстоятельство, обусловленное отсутствием в то время развитой высоковакуумной технологии, делало исследование проб длительной и громоздкой процедурой, а количественные методы себя не оправдывали.

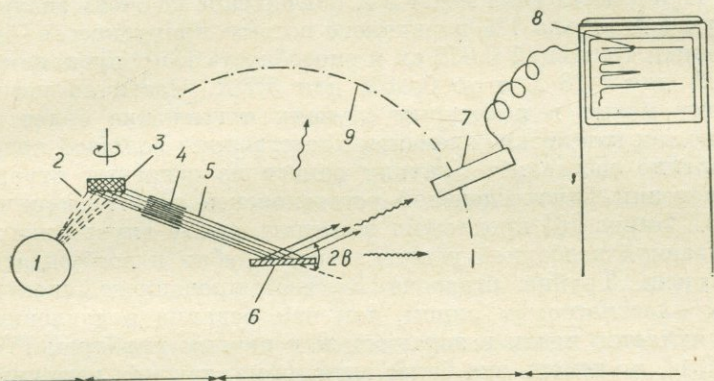


Рис. 61. Схема рентгеновского флуоресцентного спектрографа.

1 — рентгеновская трубка; 2 — первичное излучение; 3 — проба; 4 — коллиматор; 5 — вторичное излучение; 6 — анализирующий кристалл; 7 — детектор; 8 — регистратор; 9 — траектория вращения детектора.

Поэтому флуоресцентные методы возбуждения были введены после разработки достаточно чувствительных детекторов. Этот способ является основой современного прибора, типичная схема которого приведена на рис. 61.

ИСТОЧНИК

Для генерации первичного потока рентгеновских лучей обычно используют запаянные рентгеновские трубки. Окно трубки чаще всего изготавливают из бериллия, а мишенями являются вольфрам, молибден, хром или золото. Как указывалось ранее, линия спектра материала мишени может при низкой интенсивности быть перекрытой спектром флуоресценции. Это явление легко распознаваемо и становится значительным только в том случае, если в пробе определяются малые содержания того же элемента. Например, рентгеновская трубка с вольфрамовой мишенью не должна применяться для определения малых содержаний в пробе вольфрама, хотя для высоких концентраций она может быть использована, так как интенсивность

рассеянной радиации будет незначительна по сравнению с интенсивностью спектра пробы.

Для попадания на пробу первичной радиации максимально высокой интенсивности расстояния между мишенью, окном и пробой поддерживают минимальными. Когда определяют элементы с атомными номерами менее 22, длины волн возбуждающего и испускаемого света находятся в диапазоне от $2,7 \text{ \AA}$ и выше, причем значительной становится абсорбция воздухом. Поэтому путь прохождения радиации должен быть освобожден от воздуха или наполнен либо водородом, либо гелием, чтобы устранить ослабление.

Окно рентгеновской трубки также поглощает первичное излучение. При длинах волн менее 3 \AA поглощение не очень значительно, но при $4,5 \text{ \AA}$ только 1% первичного потока пропускается бериллиевым окном толщиной $0,076 \text{ см}$ и способность к пропусканию падает до 0,1% для $5,18 \text{ \AA}$ и до 0,01% для $5,7 \text{ \AA}$. Частично решить эту проблему может в некоторых случаях применение более тонкого окна, но так как легкие элементы представляют большой интерес, то это явление составляет причину одного из основных ограничений в применении флуоресцентной рентгеновской спектроскопии.

Л. С. Биркс [6] предложил помещать пробу внутрь непрерывно откачиваемой разборной рентгеновской трубки и возбуждать флуоресценцией. Трубка отделена от эвакуированного спектрометра тонким пластмассовым окном, так как разница в давлении мала. Схема является почти возвращением к первым приборам Г. Ф. Хевеши [31], но теперь она более выполнима, так как вакуумная техника в значительной степени улучшилась. Способ представляет не больше трудностей, чем крепление пробы в вакууме в электронной микроскопии.

СПЕКТРОМЕТР

При наличии возбужденного спектра необходим определенный дисперсионный прибор для выделения линий различных длин волн. Длины волн можно также различать по энергетическим уровням различных линий, но этот метод не дает достаточно хорошего разрешения и обычно не используется в рассматриваемых аналитических приборах.

В качестве дифракционных элементов применяются различного рода кристаллы. На рис. 62 линиями XU и X_1Y_1 , расположенными на расстоянии d , представлены атомные плоскости в соответствующем кристаллическом веществе.

ABC и $A_1B_1C_1$ — параллельные рентгеновские лучи, падающие на кристалл под углом θ к перпендикуляру и отражающиеся от плоскостей под тем же самым углом. Если BD и BE проведены перпендикулярно к соответствующим параллельным лучам, то расстояние, проходимое лучом $A_1B_1C_1$, превышает путь, пройденный ABC , на $DB_1 + B_1E$.

Теперь

$$DB_1 + B_1E = 2d \sin \theta = 2x.$$

Если $2x$ равно целому кратному числу длин волн падающего луча, то его интенсивность усиливается. При других длинах волн интерференция ослабляет интенсивность луча. Таким образом, если пучок лучей содержит полихроматическое излучение, длины волн, отражающихся селективно, определяются законом Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где n — целое число. Когда $n = 1$, говорят, что отражается луч первого порядка дифракции, когда $n = 2$ — второго порядка и т. д.

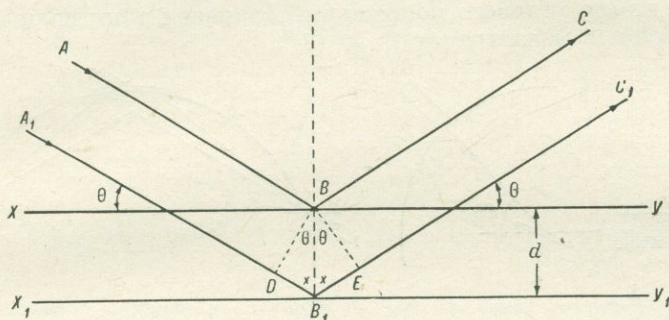


Рис. 62. Отражение рентгеновских лучей от плоскостей кристалла.

Очевидно, что максимальная длина волны, которая может быть дифрагирована, равна $2d$ при $\sin \theta = 1$, и так как планарные расстояния многих кристаллов будут того же порядка, что и длина волны рентгеновского излучения, кристаллический материал должен выбираться тщательно. Например, планарное расстояние кристалла фторида лития составляет $2,01 \text{ \AA}$, так что это вещество не может дифрагировать длины волн больше $4,02 \text{ \AA}$. К-линии калия соответствуют $3,7 \text{ \AA}$, поэтому спектры элементов с атомными номерами меньше 19 не могут быть разрешены кристаллами фторида лития. По подобным же причинам кристаллы кварца не могут использоваться для элементов с атомным номером ниже, чем у фосфора, а дитартрат этилендиамина (ЭДДТ) не разрешит спектры элементов с атомными номерами ниже, чем у алюминия. Очевидно, кристаллы с более широким расстоянием в состоянии дифрагировать более короткие длины волн, и можно предполагать, что они будут пригодны для диспергирования спектров более тяжелых элементов. Дифференцированием выражения закона Брэгга получается следующее соотношение:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = n/2d \cos \theta.$$

Видно, что дисперсия уменьшается с увеличением $2d$, и кристалл с минимальным расстоянием дает лучшее разделение соседних длин волн.

Простейший тип спектрометра, использующего плоский кристалл, схематически показан на рис. 63.

Первичный поток рентгеновских лучей I ударяет по пробе 2 и по всем направлениям испускается флуоресцентное излучение. Коллиматор 3 , представляющий собой связку тонких трубок или пластинок, позволяет почти параллельному пучку падать на плоский кристалл 4 . Согласно закону Брэгга дифрагироваться будет только один первый порядок длин волн, и эта радиация принимается детектором 5 . Механизм смонтирован так, что угловое перемещение детектора в 2 раза больше, чем кристалла, так что весь спектр может быть сканирован, и длины волн, принимаемые детектором, всегда известны из его углового положения. Диапазон длин волн перекрывается, если θ меняется от 0 до 90° .

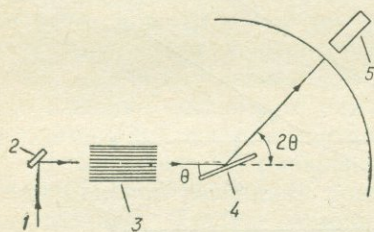


Рис. 63. Спектрометр с плоским кристаллом.

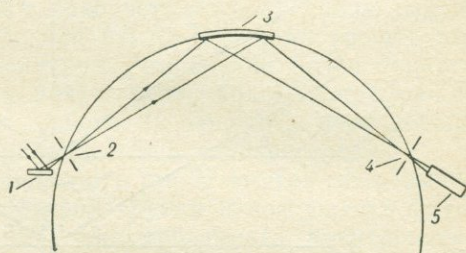


Рис. 64. Спектрометр с изогнутым кристаллом.

Разрешающая сила приспособления зависит главным образом от геометрии коллиматора. Наибольшая эффективность достигается при частом расположении трубок или пластинок и максимальной длине связки. Связка, называемая щелью Соллера, имеет длину около 10 см, пластинки размещены на расстоянии 0,025 см. Поверхность поперечного сечения пучка, проходящего через коллиматор, обычно составляет $3,225 \text{ см}^2$.

Второй тип монохроматора в обычном применении использует цилиндрически изогнутый кристалл. Геометрия расположения показана на рис. 64.

Флуоресцентный спектр, испускаемый пробой 1 , проходит через щель 2 . Рассеивающийся пучок ударяется об изогнутый кристалл 3 . Этот кристалл срезан таким образом, что все части пучка встречаются с ним под углом Брэгга и вся радиация соответствующей длины волны сходится на выходной щели 4 , откуда попадает на детектор 5 . Кристалл действует аналогично вогнутой решетке оптического спектрографа. Это не значит, что пучок лучей фокусируется оптически. Он дифрагируется таким образом, что одна длина волны сводится в одну точку (рис. 65).

Кристалл рассматривается как серия плоских сегментов, распределенных на окружности. Монохроматическое излучение расходится из точки A той же окружности, и два луча попадают на сегменты C и C_1 под углом Брэгга θ , если горизонтальные проекции

сегментов перпендикулярны линиям C_1D и CD . После дифракции оба луча сходятся в точке B . Так как точки B и D также находятся на окружности, то $\angle AC_1D = \angle ACD = \angle DCB = \angle DC_1B = 90^\circ - \theta$. Таким образом, в идеальном случае горизонтальные проекции сегментов являются касательными к окружностям, проведенным из D и имеющим соответственно радиусы CD и C_1D . Это требование

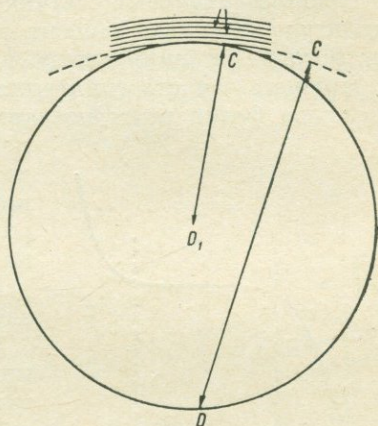
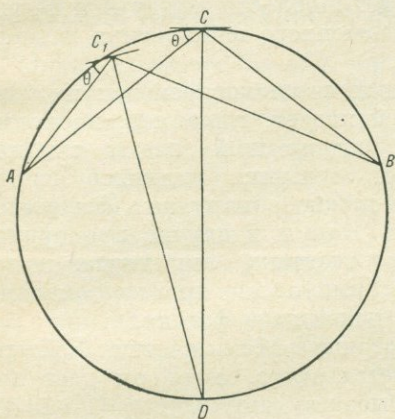


Рис. 65. Геометрия спектрометра с изогнутым кристаллом. Рис. 66. Форма изогнутого кристалла.

удовлетворяется, если кристалл изогнут по радиусу CD и поверхность его затем сточена по радиусу CD_1 , равному половине CD (рис. 66).

ДЕТЕКТОР

Обычно используемыми детекторами являются счетчики Гейгера, а также пропорциональные и сцинтилляционные.

Счетчик Гейгера и пропорциональный счетчик состоят из сосуда, наполненного благородным газом, таким как аргон, криптон или ксенон. Вниз от центра сосуда протянута проволока, на которой поддерживается постоянный положительный потенциал относительно стенок самого сосуда. Излучение поступает через тонкое бериллиевое или слюдяное окно. Проникающий фотон вызывает ионизацию атомов газа. Освобожденные электроны ускоряют движение по направлению к аноду и при столкновении могут ионизировать другие атомы, освобождая их электроны. Этот процесс повторяется и приводит к возникновению лавины электронов, так что от каждого фотона, проникающего в детектор, получается ощутимый ток. Величина импульса тока зависит от приложенного напряжения (рис. 67).

При напряжениях выше A ток возрастает почти пропорционально приложенному напряжению вплоть до B , где кривая становится более плоской и между B и V образуется плато. Здесь амплитуда

импульса не зависит от приложенного напряжения, а также от энергии фотона, положившего начало разряду. В этих условиях применяется счетчик Гейгера, а прилагаемое напряжение выбирается примерно посередине между точками *Б* и *В*. Плато обычно начинается около 500—1000 в и простирается на 100—200 в (в зависимости от конструкции трубки).

Пропорциональный счетчик работает в области между *А* и *Б*, где амплитуда импульса зависит от приложенного напряжения и энергии фотона, инициирующего разряд.

Принцип работы сцинтилляционных счетчиков основан на том, что когда фотон рентгеновских лучей падает, например, на иодид натрия, содержащий следы таллия, возникает вспышка видимого света, которую можно обнаружить фотоумножителем. Как и в случае пропорционального счетчика, амплитуда получаемого импульса пропорциональна энергии падающего фотона.

В настоящее время счетчик Гейгера применяется редко, хотя он дает импульс высокой амплитуды (1—10 в), для которого необходимо относительно малое усиление. Его значительным неудобством является длительное «мертвое время», превращающееся в серьезную помеху при высоких скоростях счета: период, в течение которого принимается фотон и образуется накопленная лавина электронов. В течение этого времени любой другой фотон, проникший в полость, не обнаруживается. Если в секунду регистрируется *N* импульсов и *t* — мертвое время, сек, то *Nt* импульсов теряются и исправленный результат получается из выражения

$$N_{\text{испр}} = N/(1 - Nt).$$

Мертвое время типичного счетчика Гейгера составляет около 150—300 мксек, что приводит к значительным потерям даже при низких скоростях счета.

Пропорциональный счетчик производит более слабые импульсы, но обладает мертвым временем порядка только 0,2 мксек, так как лавины электронов ограничены областью проникновения фотона и в оставшейся части трубки может обнаруживаться следующий фотон. Сцинтилляционный счетчик имеет мертвое время того же порядка, и у обоих детекторов оно становится помехой только при скоростях счета 10^7 и выше.

Выбор между двумя последними детекторами обычно определяется длиной волны измеряемой линии. Сцинтилляционный счетчик имеет лучшую чувствительность при длинах волн примерно

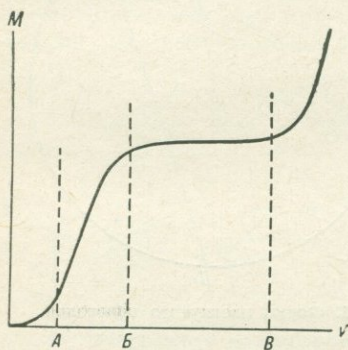


Рис. 67. Влияние напряжения *U* на амплитуду *M* импульса при работе со счетчиком Гейгера.

1,0—1,5 Å. При длинах волн выше 2,5 Å пропорциональный счетчик более чувствителен. Сцинтиляционный счетчик неудобен при очень низких скоростях счета из-за своего «темнового тока» и при прочих равных условиях не должен применяться для обнаружения следовых составляющих.

ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИИ

Монохроматическое излучение испускается пробой в виде фотонов, энергия каждого из которых является функцией длины волны. Интенсивность линии измеряется скоростью эмиссии фотонов. Детектор превращает каждый фотон в электрический импульс в уже указанных пределах, так что измерение линейной интенсивности сводится к измерению скорости, при которой получается импульс с детектора. Это может быть выполнено несколькими методами, из которых наиболее широко применяются два следующих.

Первый метод, обычно применяемый для качественных, полуколичественных и количественных работ, где не требуется максимальная точность, предусматривает прохождение импульсов через счетчик. Это дает сигнал тока, обусловленный скоростью импульсов. Спектр сканируется и скорость импульсов регистрируется самописцем, так что получается непрерывная запись спектра, как показано на рис. 68. Интенсивность линий измеряется по высоте пиков.

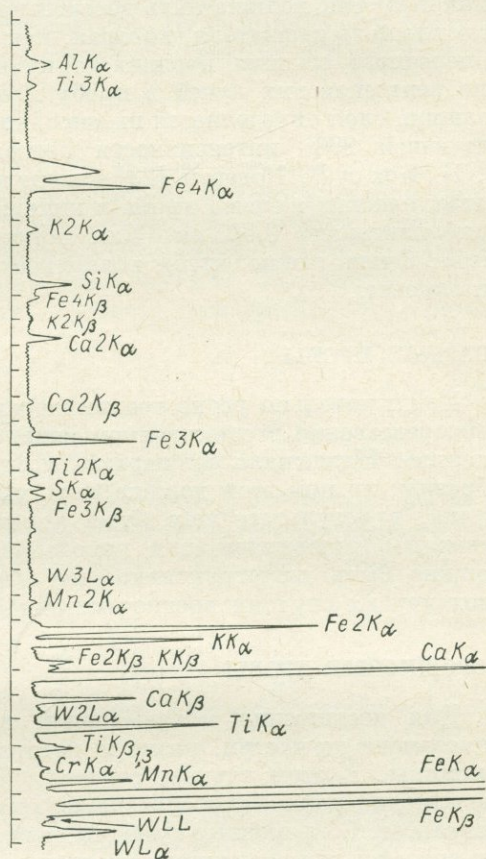


Рис. 68. Рентгеновский спектр золы угля, %: SiO₂ — 48,15; Al₂O₃ — 21,09; CaO — 6,95; Fe₂O₃ — 9,6; TiO₂ — 1,16; Mn₂O₄ — 0,21; K₂O — 1,47; SO₂ — 5,96.

Второй метод заключается в том, что детектор устанавливают на требуемую линию и считают импульсы за фиксированное время либо замечают точно интервал, в течение которого будет получено

заранее определенное число импульсов. Недавно разработан рентгеновский спектрограф с полным комплектом приборов для массового геохимического анализа.

ПОДГОТОВКА ПРОБ ДЛЯ АНАЛИЗА

Геохимические пробы могут исследоваться в виде твердых образцов, порошков, спрессованных брикетов, пластов или растворов. При количественном анализе для получения наибольшей чувствительности и точности поверхность пробы, облучаемая первичным пучком лучей, должна быть достаточно большой и обычно заполняет всю площадь держателя, которая, как правило, превышает площадь поперечного сечения первичного пучка. Эффективное проникновение рентгеновских лучей в пробу мало. На практике критическая толщина слоя определяется интенсивностью флуоресценции, соответствующей 99% интенсивности бесконечно толстого слоя пробы. Р. К. Кох и Б. Когерти [23] измерили критическую толщину слоя металлических железа, хрома и никеля и нашли ее соответствующей приблизительно 0,003 см. Для порошков, конечно, это значение выше. Очень важно, чтобы поверхностный слой пробы был представительным.

ТВЕРДЫЕ ПРОБЫ

Исключительно редко геохимические пробы могут исследоваться непосредственно в естественном виде, особенно при количественном анализе. Надлежало бы изредка исследовать количественно малые образцы, но при этом должна быть уменьшена площадь первичного пучка, в результате чего будет утрачена чувствительность. Единственным основанием для использования метода таким образом должно быть неdestructивное исследование ценных образцов. Во всех других случаях предпочтительна оптическая спектроскопия.

ПОРОШКОВЫЕ ПРОБЫ

Для достижения максимальной точности проба должна быть измельчена до частиц, размеры которых много меньше критической толщины. В этом случае, согласно Х. И. Шалгоски [29], способ заполнения держателя образца не оказывает большого влияния на результат. Современные приборы дают возможность менять образцы, не опасаясь направленного рассеяния рентгеновских лучей кристаллическими частицами достаточно малых размеров.

БРИКЕТИРОВАННЫЕ ПРОБЫ

И. Адлер и Дж. М. Аксельрод [2] нашли, что воспроизводимость улучшается, если порошки проб спрессовать в брикеты, применяя в качестве связующего равное количество алюминия или крахмала.

Связующее снижает интенсивность спектра, но с упомянутыми материалами это уменьшение не превышает 20%. Брикетированные образцы легче обрабатывать и хранить, чем порошковые.

ПЛАВЛЕННЫЕ ПРОБЫ

Любая неоднородность проб может быть устранена сплавлением с подходящей смесью. Ф. Клэсс [17] применял для этого буру, смешивая ее с пробой и сплавления в платиновом тигле на горелке Меккера. Применение небольших тигельных печей с нагревом до 1000° С дает более представительные результаты. Плав выливают в горячую форму и медленно охлаждают, чтобы он превратился в плоский диск.

ПРОБЫ В РАСТВОРАХ

Одним из первых применений метода явилось определение Л. С. Бирксом и др. [9] свинца в бензинах. Водные растворы также можно исследовать в специальном держателе с тонким окном из пластмассы. Одной из основных проблем при этом является наличие фона из-за комптоновского рассеяния, которое вызывается водородом и кислородом воды, что снижает чувствительность метода (табл. 18).

ТАБЛИЦА 18

Приближенные пределы обнаружения элементов в растворе

Атомный номер	Элемент	Предел, мкг/мл	Атомный номер	Элемент	Предел, мкг/мл
19	K	80	28	Ni	3
20	Ca	38	30	Zn	3
22	Ti	150	33	As	4
24	Cr	5	38	Sr	3
25	Mn	5	48	Cd	11
26	Fe	4	82	Pb	12

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Вследствие простоты рентгеновских спектров качественный анализ выполняется легко и быстро. Проба может быть использована почти в любом виде. С помощью счетчика и кристалла, вращаемого мотором, и сигнала с детектора, подаваемого на счетчик скорости импульсов и самописец, полный спектр получают примерно за 45 мин. Мы уже приводили такой спектр (см. рис. 58), полученный с порошковой пробой железной руды, на котором все линии идентифицированы. Для иллюстрации относительной простоты метода делается сравнение с частью ультрафиолетового спектра той же пробы. Даже сложные пробы редко дают в своем спектре более 100 линий.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Для получения количественных результатов необходимо установить соотношение между интенсивностью линии и количеством элемента в пробе. Так как интенсивность зависит от напряжения, приложенного к рентгеновской трубке, поставляющей первичную радиацию, важно стандартизировать этот параметр для данного анализа и в течение времени экспозиции поддерживать постоянными напряжение и ток. Поэтому современные приборы используют стабилизированную подачу электропитания и обеспечивают точное напряжение на трубке.

Фактором, ограничивающим практическое применение, является матричный эффект, т. е. влияние основных составляющих пробы на интенсивности линий других компонентов. Погашение линии происходит потому, что некоторая часть эмиссии находится ниже поверхности пробы и, следовательно, может быть поглощена при прохождении через вещество. Усиление возникает, когда линии флуоресценции основного вещества имеют достаточно короткую длину волны, чтобы возбудить спектр определяемого элемента. Это может произойти, если основа состоит из элементов с более высоким атомным номером, чем определяемый.

Наиболее простым методом устранения трудностей является калибровка прибора по стандартам известного состава или пробам, проанализированным другими методами. Этот способ обычно слишком трудоемок для анализа геохимических образцов, особенно если исследуются только несколько проб определенного типа.

Для определения малых составляющих может быть весьма полезным метод внутреннего стандарта, позволяющий устранить влияние основы и использовать для калибровки относительно простые стандарты. Нужно подчеркнуть, что метод наиболее пригоден для малых составляющих, так как лучшие результаты получаются при внутреннем стандарте примерно той же концентрации, что и определяемый элемент.

Рассмотрим условия выбора внутреннего стандарта.

1. Он не должен присутствовать в пробе.

2. Он должен быть близок к определяемому элементу в периодической таблице; идеальным может быть элемент, отделенный от определяемого только на один или два атомных номера.

3. Он не должен вызывать усиления или ослабления спектра элемента.

4. Он должен смешиваться с пробой, давая однородную смесь, т. е. при использовании порошковой или брикетированной пробы вещество внутреннего стандарта должно быть измельчено до частиц того же размера и тщательно смешано. Для растворов и плавленых эта задача решается гораздо проще.

Очевидно, что выбор вещества для внутреннего стандарта весьма труден, и редко может возникнуть такая ситуация, когда один

и тот же внутренний стандарт будет пригоден для определения более чем одного элемента.

Если требования для выбора внутреннего стандарта не могут быть удовлетворены, то рекомендуется использовать метод стандартных добавок, который, вероятно, пригоден в большинстве случаев, так как он исключает зависимость от всяких стандартов. К аликвотной части пробы добавляют известное количество определяемого элемента и получают интенсивности линий, соответствующие пробе и пробе с добавкой. Тогда концентрация элемента в пробе может быть вычислена по следующему уравнению:

$$\frac{I}{I_1} = C/(C + X),$$

где I — интенсивность линии пробы; I_1 — интенсивность линии пробы с известной добавкой; C — концентрация элемента в пробе; X — количество добавленного элемента.

Единственным требованием для успешного применения этого метода является соблюдение прямого соотношения между концентрацией и интенсивностью. Если это вызывает сомнение, то две или более добавки с различными содержаниями помогут выяснить положение.

Считают, что оба вышеуказанных метода наиболее пригодны для определения элементов, содержание которых не превышает 10%. При более высоких содержаниях проба может быть разбавлена каким-либо подходящим веществом, которое эффективно меняет основу материала и сводит приготовление стандартов к простой операции. В эту категорию может быть включено применение припоя с бурой.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНСПЕКТРОСКОПИИ

Особый интерес представляет определение гафния. Этот элемент, обнаруженный рентгеноспектроскопически, был определен пионером этого метода Х. Фридманом и Л. С. Бирксом [20]. Х. И. Шалгоски [29] описал некоторые детали определения гафния в бадделците (ZrO_2).

Другие работы (табл. 19) охватывают достаточно разнообразные элементы с диапазоном содержаний от 0,3% для гафния до 100% для бария в барите.

ТАБЛИЦА 19

Перечень элементов, определяемых в природных объектах методом рентгеноспектроскопии

Элемент	Образец	Литературный источник
Гафний Ниобий и тантал	Бадделцит Руды	Х. И. Шалгоски [29] Л. С. Биркс, Е. Дж. Брукс [7], Х. Ф. Карл, В. Дж. Кэмпбелл [14]

Элемент	Образец	Литературный источник
Ниобий и тантал То же	Редкоземельные руды Боксит	Д. Мортимор и др. [24] Р. М. Бриссей [41], И. Адлер, Дж. М. Аксельрод [1]
» »	Руды	Дж. С. Стивенсон [30]
» »	Двуокись титана	Р. Ф. Патрик [27]
Железо	Пирофиллит	Р. Ф. Патрик [27]
Железо, марганец	Амфиболитовые породы и амфиболы	А. А. Чодос, К. Г. Энгел [16]
Барий	Барит	Л. Б. Гулбрансен [21]
Торий	Руды и растворы	Х. Г. Пфейффер, П. Д. Земаны [28]
Цезий и рубидий	Слюда, берилл и по- левой шпат	И. Адлер, Дж. М. Аксельрод [4]
Цинк и свинец	Руда	Дж. Деспужуа [19]
Кальций	Вольфрамитовые кон- центраты	В. Дж. Кэмпбелл, В. Дж. Татчер [13]
Титан, кальций, маг- ний	Породы и руды	Г. Р. Веббер [34]
Уран	Руды	Дж. Уотлинг [33], Х. М. Уилсон, Г. В. Уэллер [35]
Скандий	»	А. Х. Хейдель, В. А. Фассел [22]

Много работ было проведено также Горным Бюро США [14] и Геологической Службой США [3] по установлению стандартов и исследованию методов анализа элементов от алюминия, кремния и магния до тория и урана.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ЗОНДИРУЮЩИЙ МИКРОАНАЛИЗАТОР

Как указывалось ранее, в рентгеновской спектроскопии обычно используется довольно большая проба, хотя могут исследоваться и меньшие площади, если допустима некоторая потеря чувствительности. И. Адлер и Дж. М. Аксельрод [5] изучали включения на поверхности образцов минералов. Направляя первичный пучок лучей на площадь диаметром около 0,5 мм и передвигая образец, они смогли определить содержание железа, кобальта и селена в пиритной руде.

Р. Кастэн [15] сконструировал прибор, в котором проба крепилась внутри рентгеновской трубки; поток электронов, падая на пробу, фокусировался очень тонко. Первичная эмиссия пробы проходила затем через монохроматор обычным путем, так что анализ мог быть получен с очень маленькой площади пробы.

С тех пор разработана аппаратура, которая теперь выпускается промышленностью. В обычном виде электронное пятно, ударяющееся о мишень, имеет диаметр около 1 мкм и изготовлено так, чтобы сканировать пробу, как это делается в телевидении. Испускаемая радиация проходит через монохроматор, детектор устанавливается на линию выбранного элемента. Сигнал усиливается и контролирует

интенсивность пятна на катодной лучевой трубке. Сканирование движения трубки и электронного пучка на пробу происходит синхронно, так что на экране появляется расширенное изображение сканированной площади в виде светлых и темных участков, которые соответствуют концентрации избранного элемента в пробе.

Важность метода для геохимиков проиллюстрировали Л. С. Биркс, Е. Дж. Брукс [7]. В прожилках халькопирита часто виден материал с двойным лучепреломлением, оптические свойства которого заставили предположить, что он может состоять из валлерита, содержащего железо и медь в отношении 2 : 1. Но прожилки шириной всего лишь около 10—15 мкм не давали возможности выделить достаточное количество вещества для анализа. Исследование специально подготовленной поверхности электронным зондовым микроанализатором показало, что прожилки содержат не медь, а, вероятно, сульфид железа (FeS)*.

Возможности прибора имеют крайне важное значение. В настоящее время промышленные модели очень дороги и немногие лаборатории могут оправдать стоимость установки, но в будущем именно эта аппаратура, вероятно, будет применяться для обнаружения элементов ниже абсолютного уровня около 10^{-13} г и анализа таких малых площадей. Несомненно, это единственный метод, который способен выполнить такую операцию без разрушения пробы. Можно предположить, что данный вид микроанализа, в котором изменения в составе проб определяется полуколичественно, может оказаться гораздо более перспективным, чем обычные точные анализы больших образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adler I., Axelrod J. M. — J. Opt. Soc. Am., 1953, № 43, p. 769.
2. Adler I., Axelrod J. M. — Anal. Chem., 1954, № 26, p. 931.
3. Adler I., Axelrod J. M. — Spectrochim. Acta, 1955, № 7, p. 91.
4. Adler I., Axelrod J. M. — Anal. Chem., 1957a, № 29, p. 1280.
5. Adler I., Axelrod J. M. — Econ. Geol., 1957b, № 52, p. 694.
6. Birks L. S. X-ray spectrochemical analysis, New York, N. Y., Interscience, 1959. 137 p.
7. Birks L. S., Brooks E. J. — Anal. Chem., 1950, № 22, p. 1017.
8. Birks L. S., Brooks E. J. Denver Res. Conf., 1957.
9. Birks L. S., Brooks E. J., Friedman H., Roe R. M. — Anal. Chem., 1950, № 22, p. 1258.
10. Bragg W. L. — Nature, 1912, № 90, p. 410.
11. Brissey R. M. — Anal. Chem., 1952, № 24, p. 1034.
12. Campbell W. J., Carl H. F. — Anal. Chem., 1954, № 26, p. 800.
13. Campbell W. J., Thatcher W. J. — R. I. Bur. Mines, 1958, № 5416, p. 1.
14. Carl H. F., Campbell W. J. — Anal. Chem., 1955, № 27, p. 1884.

* Дело может обстоять сложнее, чем здесь изложено. У. Д. Эванс и К. Аллман [36] показали, что валлерит состоит из слоев $(\text{Fe}, \text{Cu})_2\text{S}_2$ и $(\text{Mg}, \text{Al}) (\text{OH})_2$. — Прим. ред.

15. Castaing R. Application des sondes electroniques a une methode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. Thesis. Univ. Paris, 1951. 140 p.
16. Chodos A. A., Engel C. G. — Advan. X-Ray Anal., 1960, № 4, p. 401.
17. Claisse F. — Can. Dept. Mines Tech. Surv. Rept., 1956. 327 p.
18. Coster D., Von Hevesy G. — Nature, 1923, № 111, p. 79; Chem. News, № 127, p. 65.
19. Despujois J. — J. Phys. Radium, 1952, № 13, p. 31.
20. Friedman H., Birks L. S. — Rev. Sci. Instr., 1948, № 19, p. 323.
21. Gulbransen L. B. — Anal. Chem., 1955, № 27, p. 1181.
22. Heidel A. H., Fassel V. A. — Anal. Chem., 1961, № 33, p. 913.
23. Koh P. K., Caugherty B. — J. Appl. Phys., 1952, № 23, p. 427.
24. Mortimore D., Romans P. A., Tews J. L. — Norelco Rept., 1954, № 1, p. 107.
25. Moseley H. G. J. — Phil. Mag., 1913, № 26, p. 1024.
26. Moseley H. G. J. — Phil. Mag., 1914, № 27, p. 703.
27. Patrick R. F. — J. Am. Ceram. Soc., 1952, № 35, p. 189.
28. Pfeiffer H. G., Zemany P. D. — Nature, 1954, № 174, p. 397.
29. Shalgosky H. I. Methods in geochemistry. New York, N. Y., Interscience, 1960. 240 p.
30. Stevenson J. S. — Am. Mineralogist, 1954, № 39, p. 436.
31. Von Hevesy G. Chemical analysis by X-rays and its applications. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1932. 333 p.
32. Von Laue M., Friedrich W., Knipping P. — Ann. Physik, 1913, № 41, S. 971.
33. Watling J. The determination of uranium in low grade ores by an X-ray spectrographic technique. Pamphlet AM. 81, London, H. M. Stationary Office, 1961. 7 p.
34. Webber G. R. — Trans. Can. Inst. Mining. Met., 1957, № 60, p. 138.
35. Wilson H. M., Wheeler G. V. — Appl. Spectry., 1958, № 11, p. 128.
36. Evans W. D., Allman K. — Z. Krist., 1968, № 127, S. 73.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

ВВЕДЕНИЕ

Итак, диапазон длин волн рентгеновских лучей того же порядка величин, что и внутриатомные и внутримолекулярные расстояния твердых веществ, и те кристаллы, атомы или молекулы которых ориентированы в геометрически правильную кристаллическую решетку, могут применяться в качестве дифракционной решетки для диспергирования полихроматических пучков рентгеновских лучей в монохроматорах (см. гл. VII). Это явление может также быть использовано для получения информации о кристаллических веществах.

В. Л. Брэгг [3] первый показал, что рентгеновские лучи дифрагируются согласно закону $n\lambda = 2d \sin \theta$. Это условие выполняется при падении монохроматического ненаправленного пучка рентгеновских лучей на ряд геометрически подобных параллельных плоскостей в кристалле под таким углом, что отраженные лучи от каждого слоя усиливают друг друга и в результате получается интенсивный дифрагированный луч. При других углах отражение от каждого слоя интерферирует с отражающимся лучом каждого другого слоя и любой полученный в результате луч обладает более слабой интенсивностью. Следует заметить, что хотя луч «отражается» от любой плоскости кристалла, процесс в целом известен как «дифракция».

Очевидно, что если известна длина волны λ падающего рентгеновского луча и можно измерить угол дифракции θ , то межплоскостное расстояние d рассчитывается с точностью до 1%, а при особой тщательности и до 0,1%.

Хотя в основном рентгеноструктурный анализ применяется для определения кристаллической структуры, он также широко используется при качественном и количественном анализе для идентификации веществ и определения состава смесей. С его помощью можно оценить содержание минералов в глинах, например каолинита и монтмориллонита. В то время как другие аналитические методы, описываемые в этой книге, применяются для определения общей концентрации элементов в глине, с помощью дифракции рентгеновских лучей могут быть идентифицированы различные минералы и примеси, входящие в нее, нередко с указанием их концентрации.

МЕТОДЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

В природе кристаллы обычно встречаются в виде агломератов, хотя в некоторых случаях находят отдельные кристаллы довольно больших размеров. Крупные кристаллы могут также быть получены искусственно. Разработано несколько различных методов рентгеновского исследования, причем каждый из них дает специализированную информацию.

МЕТОД ЛАУЭ

Этот самый первый рентгеновский метод отличается от всех последующих тем, что в нем используется непрерывное излучение. Применяемая в качестве источника рентгеновская трубка 1 обычно

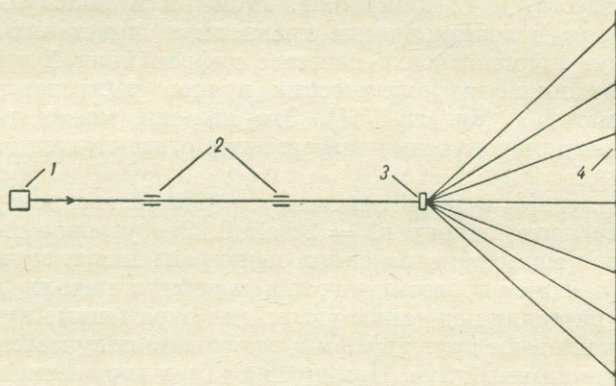


Рис. 69. Схема установки для анализа по методу Лауэ.

имеет вольфрамовую мишень и работает при достаточно низком напряжении, чтобы не возбудить *K*-излучение вольфрама. Перед окном трубки размещается система щелей 2, и получающийся узкий параллельный пучок проходит на закрепленный образец, состоящий из небольшого одиночного кристалла 3 (рис. 69). Позади кристалла расположена плоская фотографическая пластинка 4, чтобы принимать и фиксировать дифрагировавшие рентгеновские лучи. Расстояние от мишени рентгеновской трубки до образца обычно составляет 15—20 см, а от образца до пластинки — до 5 см; последнее расстояние устанавливается очень точно. Обычно используется щель шириной 1 мм, а толщина образца кристалла варьируется от 0,1 до 2 мм в зависимости от исследуемого материала.

Каждое пятно на регистрирующей фотографии является результатом отражения от ряда параллельных кристаллических плоскостей, так как каждая из многих кристаллических плоскостей дифрагирует ту длину волны полихроматического пучка лучей, которая устанавливается основной формулой Брэгга.

Когда падающий пучок рентгеновских лучей параллелен одной из основных осей кристалла, получающаяся фотографическая модель обнаруживает симметрию вокруг оси. Применяя метод гномонической проекции, описанный Х. В. Г. Викофом [8], каждому пятну можно приписать индексы. Затем для полного анализа кристаллической структуры необходимо иметь длину волны излучения, образующего каждое пятно, а ее нельзя определить, не зная размера ячейки, который может быть грубо вычислен из модели Лауэ, но более удобно и точно определяется другими способами дифракции рентгеновских лучей.

Метод с большим успехом использовался отдельными исследователями при определении структур кристаллов. Однако это очень сложный процесс, так как относительные интенсивности пятен, образованных на пластинке, зависят не только от структуры, но и от интенсивностей отдельных длин волн падающего пучка лучей. При этом каждая длина волны обладает различной интенсивностью (см. рис. 69), и фотографическая пластинка при разных длинах волн дает различное почернение.

МЕТОДЫ ВРАЩЕНИЯ КРИСТАЛЛА

В этом методе анализа отдельный кристалл вращается или колеблется относительно оси, перпендикулярной к падающему пучку монохроматического излучения. Дифракционные лучи регистрируются плоской фотографической пластинкой, чаще цилиндрической пленкой с кристаллом в центре (рис. 70). Если образец 2 установлен так, что основная ось кристаллической решетки перпендикулярна к пучку рентгеновских лучей 1, получающееся в результате изображение на пленке 4 представляет собой серию пятен, расположенных на серии периферических линий.

Если кристалл вращается так, что его ось параллельна оси вращения 3, а *A* и *B* являются последовательными точками кристаллической решетки вдоль этой оси, то для возникновения дифракции разница в длине пути между радиацией, рассеянной точками *A* и *B*, должна быть равна целому числу длин волн падающего луча, так что $BC = n\lambda = d \cos \psi$, где ψ — угол дифракции.

Таким образом, по фотографии можно измерить смещение периферических линий от точки линейной

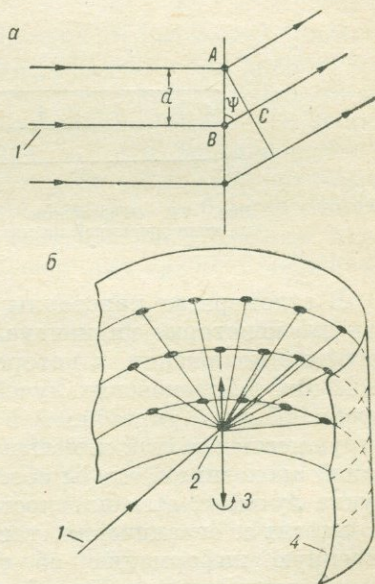


Рис. 70. Метод вращения кристалла. *a* — дифракция; *б* — регистрация на цилиндрической пленке.

проекции падающего луча и рассчитать угол ψ . Отсюда получают протяженность решетки кристалла в направлении, параллельном оси вращения. Фотографии, полученные с различно ориентированным кристаллом, дадут протяженность вдоль различных его осей, т. е. размер ячейки.

Однако для полного выяснения распределения атомов в кристалле должно быть определено каждое пятно вдоль периферической линии. Это является наиболее трудной операцией, так как неизвестна угловая ориентация кристалла при образовании данного пятна. К. Вейсенберг [7] преодолел это затруднение, придавая пленке возвратно-поступательное движение вдоль оси углового вращения кристалла. Перемещение пятен вдоль продольной линии цилиндра облегчает определение.

Так как агломераты мелких кристаллов более доступны, чем одиночные кристаллы, методы, основанные на применении таких проб, находят наиболее широкое применение. Требуемое количество пробы очень мало, а точность, с которой может быть измерена дифракционная модель, может быть очень высокой.

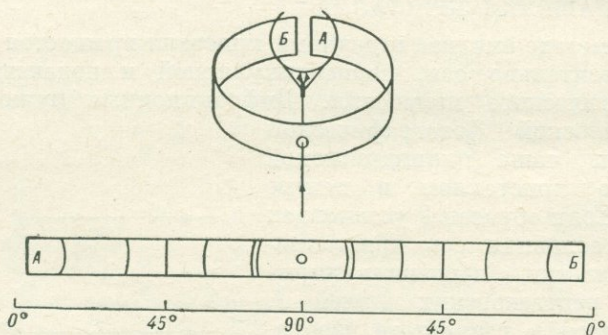


Рис. 71. Образование порошковой дифракционной модели на цилиндрической пленке.

В агломератах кристаллы обладают беспорядочной ориентацией, так что некоторые индивидуальные кристаллы всегда должны находиться в положении, в котором они дифрагируют пучок монохроматических рентгеновских лучей, падающих на образец. Порошковую пробу обычно укрепляют в центре цилиндрической камеры, по окружности которой помещена фотографическая пленка. Достаточно одной экспозиции, чтобы обеспечить отражение монохроматического пучка лучей от всех плоскостей кристалла. Это упрощает методику, но вносит и ограничения, так как не позволяет получать непосредственную информацию об относительной ориентации падающего пучка рентгеновских лучей и осей кристаллов.

Основные особенности метода дифракции порошка иллюстрируются рис. 71. Дифрагированные лучи расходятся от образца в виде коаксиального полого конуса, общая ось которого совпадает

с падающим излучением. Удары этих дифрагированных лучей о цилиндрическую пленку *АВ* образуют группу линий. Расстояния между парами линий, соответствующих одному конусу, могут быть измерены. Угол Брэгга, противолежащий образцу, равен 4θ .

МЕТОДЫ РАБОТЫ С ПОРОШКОМ

АППАРАТУРА

Источник рентгеновских лучей

Основным требованием к источнику является получение характеристического *K*-спектра излучения материала мишени с минимумом непрерывной радиации и фокусирование электронного пучка на малой площади мишени, чтобы сконцентрировать рентгеновские лучи в очень узкие пучки, пропускаемые коллиматорными щелями в камере.

Необходимо также применять монокроматическую радиацию максимальной интенсивности, так как дифракционные эффекты слабы и время экспозиций длительно. Невозможно получить чистое монокроматическое излучение без применения монохроматора, а это влечет за собой потери интенсивности. Поэтому для выделения излучения, достаточно чистого для большинства целей, применяют фильтры.

Рассмотрение формулы Брэгга обнаруживает два факта. Во-первых, для получения максимального угла дифракции для данного вещества выгодно применять рентгеновские лучи максимальной длины волны. Во-вторых, дифракция не будет иметь места, если длина волны падающего пучка лучей превышает в 2 раза межплоскостные расстояния кристаллической решетки. Следовательно, для оптимальных рабочих условий с широким рядом веществ необходимо иметь набор материалов мишени, применяя рентгеновские трубки со сменными мишенями или ряд герметически запаянных трубок с мишенями из различных материалов.

Камера

В Англии обычно используется камера Дебая — Шеррера (*B. S.* * 1693; 1950); ее устройство показано на рис. 72.

Образец *I* готовится в виде небольшого вытянутого цилиндра приблизительно 5—15 мм длиной и 0,1—1,0 мм в диаметре. Фотографическая пленка *Э* изгибается в виде цилиндра и твердо укрепляется в таком положении, чтобы ее ось точно совпадала с осью образца. Таким образом, все дифрагированные лучи от образца перпендикулярны к пленке и проходят до нее одно и то же расстояние.

* Британский стандарт. — *Прим. пер.*

Коллиматор 4 позволяет узкому пучку почти параллельных лучей пройти из рентгеновской трубки 5 на образец, диаметр которого не превышает ширину этого пучка. За образцом находится выходная труба луча 2, которая позволяет падающей радиации выходить на флуоресцентный экран, обеспечивая легкость проверки регулировки.

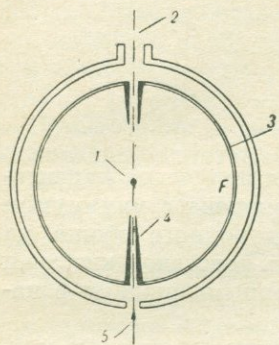


Рис. 72. Камера Дебая — Шерера.

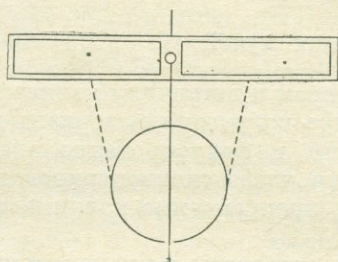


Рис. 73. Схема закрепления пленки по Ван Аркелю.

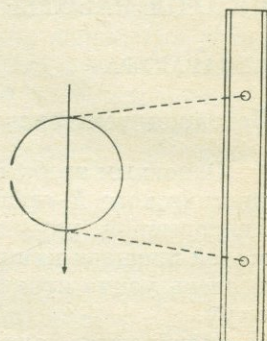


Рис. 74. Схема закрепления пленки по Джевинусу и Страуманику.

При обычном использовании это отверстие закрывают, чтобы предотвратить выход рентгеновских лучей. Для крепления пленки в камере наиболее широко применяются способы Ван Аркеля, Джевинса и Страуманика, показанные на рис. 73 и 74.

ПОДГОТОВКА ПРОБЫ

Выбор способа подготовки пробы зависит от характера пробы и специфического излучения, требуемого для анализа. Почти во всех случаях для облучения нужна проба в форме цилиндра диаметром до 1 мм и длиной до 1,5 см.

Листовой образец

Наиболее удовлетворительным способом подготовки пробы является прокатывание небольшого количества порошка, смешанного со связующим веществом, между двумя предметными стеклами микроскопа. Пробу сначала осторожно измельчают, чтобы она проходила через сито 270 меш, затем небольшое количество помещают на предметное стекло и тщательно смешивают с приблизительно равным объемом трагаканта. Добавляют одну каплю деионизированной воды и непрерывно перемешивают пробу, которая сначала превращается в густую пасту, а потом, медленно подсыхая, принимает такую консистенцию, что ее можно сформовать в небольшой цилиндр. Этот цилиндр осторожно прокатывают между предметными стек-

лами, пока проба не приобретет требуемый диаметр и совершенно не затвердеет. Тогда можно отрезать кусок нужной длины и закрепить в держателе образца небольшим количеством пластилина.

Капиллярные трубки

Образцы могут также быть приготовлены введением тонкоизмельченной пробы в капилляр из стекла пирекс с внутренним диаметром 0,4—0,6 мм и толщиной стенок не более 0,1 мм. Для удерживания пробы в капилляре служит маленькая пробка из пластилина или ваты. Способ непригоден, если используется длинноволновая радиация, например SrK_α или FeK_α .

Прессованные образцы

М. Коссенберг [5] описал небольшой пресс, пригодный для приготовления образцов. Метод имеет свои преимущества, устраняя необходимость применения связующего вещества.

Образцы, закрепленные волокном

Способ приготовления заключается в смешивании тонкоизмельченной пробы с клейким веществом, таким как канадский бальзам, и раскатывании массы с тонкой волокнистой основой (волосом,

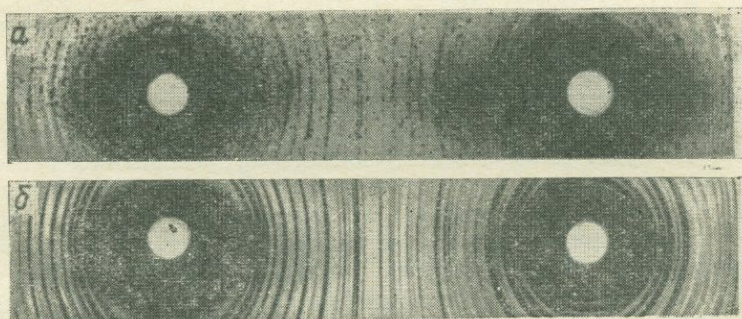


Рис. 75. Эффект вращения пробы α -кварца, полученный при облучении CuK_α в камере с пленкой, закрепленной по Страуманику. Образцы: а — стационарный, б — вращающийся.

очень тонким стеклянным волокном), пока основа не покроется равномерно пробой.

Во всех случаях полезно вращать пробу в камере во время экспозиции, так как при этом решаются задачи предпочтительной ориентации, а также уменьшается эффект, возникающий из-за большого размера частицы. На рис. 75 показаны две дифракционные модели: одна со стационарным образцом, другая с вращающимся. Прерывистость линий в первой модели объясняется довольно большим размером частиц пробы.

Если проба содержит элементы с высоким атомным номером, необходимо разбавить ее наполнителем, таким как крахмал или трагакант, чтобы уменьшить поглощение радиации внутри образца. При среднем атомном номере меньше 10 никакого разбавления не требуется, но начиная от 70 пробу необходимо разводить в отношении 10 : 1. Очевидно, если исследуется проба неизвестного состава, то для установления оптимальных условий необходимо провести несколько предварительных экспозиций.

ВЫБОР УСЛОВИЙ

ТИПЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

Мы уже говорили, что если изучается большой круг веществ и приходится измерять расстояния d в более широком диапазоне, чем тот, который можно перекрыть с использованием мишени из одного материала, необходим выбор рентгеновских лучей определенного диапазона волн (табл. 20).

ТАБЛИЦА 20

Зависимость длины волны и расстояния d от материала мишени

Материал мишени	Длина волны K_{α_1} , Å	Диапазон d , Å	Материал мишени	Длина волны K_{α_1} , Å	Диапазон d , Å
Cr	2,2896	1,149—13,1	Cu	1,5405	0,773—8,8
Fe	1,9360	0,972—11,1	W	1,4764 (L_{α_1})	0,741—8,47
Co	1,7889	0,898—10,3	Mo	0,7093	0,356—4,07

Нужно выбирать такой материал мишени, падающее излучение которого не будет вызывать испускания флуоресцентных рентгеновских лучей, создающих высокий фон дифракционного изображения, пробой, атомный номер основного составляющего элемента которой на две или три единицы меньше, чем у мишени. Таким образом, рентгеновская трубка с мишенью из меди не должна применяться для исследования образца, о котором известно, что он содержит много железа.

ВЫБОР ФИЛЬТРА И РАБОЧЕГО НАПРЯЖЕНИЯ

Радиация с рентгеновской трубки состоит из непрерывного фона с накладывающимися на него пиками высокой интенсивности, как показано на рис. 76. Основные пики обозначаются K_{α_1} , K_{α_2} и т. д., а возбуждаемая подобная серия линий называется L -серией. Для образования этой серии линий напряжение, приложенное к рентгеновской трубке, должно превышать данный уровень, известный как потенциал возбуждения. Оно ниже для L -серии любого данного элемента, чем для его K -серии. Следовательно, можно возбудить L -серию без образования K -серии, но не наоборот. Однако при рентгеновской дифракции порошков L -серии линий, образованных из

обычно используемых материалов мишени, обладают настолько большими длинами волн, что они легко поглощаются окном трубки и воздухом и не достигают пленки.

В табл. 21 приведены длины волн линий некоторых материалов мишеней, имеющих важное значение при работе методом дифракции. Из нее видно, что длины волн линий K_{α_1} и K_{α_2} почти идентичны, в то время как волна линии K_{β} имеет более короткую длину. Таким образом, помещая в пучок рентгеновских лучей тонкий фильтр,

изготовленный из материала с границей абсорбции между длинами волн K_{α} и K_{β} , можно поглотить почти полностью радиацию K_{β} , в то

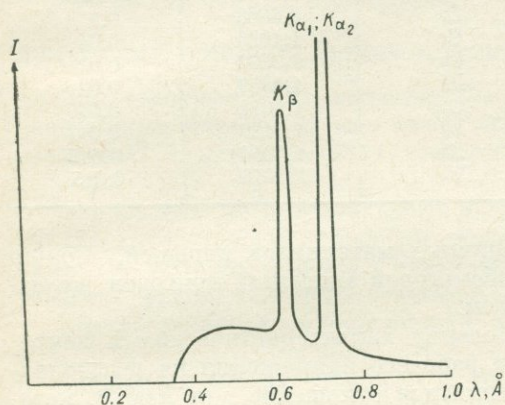


Рис. 76. Излучение молибденовой трубки при 35 квт.

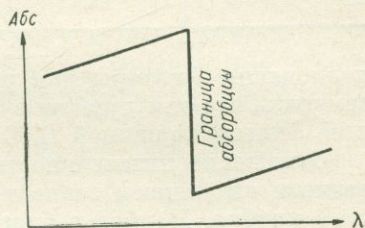


Рис. 77. Иллюстрация эффекта границы абсорбции.

время как радиация K_{α} претерпит только легкое ослабление. Граница абсорбции элемента показана на рис. 77, где видно, что при определенной длине волны, зависящей от элемента, абсорбция рентгеновских лучей резко уменьшается. В табл. 22 приведены

ТАБЛИЦА 21

Данные о рентгеновских мишенях

Элемент	Атомный номер	Длина волны, Å			Граница абсорбции, Å	Потенциал возбуждения, кв
		K_{α_2}	K_{α_1}	K_{β}		
Ag	47	0,56381	0,55941	0,49701	0,4855	25,5
Mo	42	0,71354	0,70926	0,63225	0,6197	20,5
Cu	29	1,54434	1,54050	1,39217	1,3802	9,0
Ni	28	1,66168	1,65783	1,50008	1,4869	8,3
Co	27	1,79279	1,78890	1,62073	1,6072	7,7
Fe	26	1,93991	1,93597	1,75654	1,7429	7,1
Cr	24	2,29352	2,28962	2,08479	2,0701	6,0
Au	79	L_{α_2} 1,28763	L_{α_1} 1,27636	L_{β} 1,083	1,0403	11,8
W	74	1,48739	1,47635	1,882	1,2154	10,2

Данные о рентгеновских мишенях и фильтрах

Элемент мишени	Оптимальный потенциал, кв	β-фильтр		Толщина, мм
		Элемент	Граница абсорбции, Å	
Ag	102	Rh	0,5341	0,075
Mo	80	Zr	0,6888	0,1
Au	47	Ga	1,1926	0,04
W	41	Cu	1,3802	0,02
Cu	36	Ni	1,4869	0,02
Ni	33	Co	1,6072	0,017
Co	31	Fe	1,7429	0,017
Fe	28	Mn	1,8954	0,015
Cr	24	V	2,2676	0,015

подходящие фильтры для различных материалов мишеней. Можно заметить, что для трубки с кобальтовой мишенью пригоден железный фильтр толщиной 0,0018 см.

Отношение интенсивностей между характеристическим и непрерывным излучением зависит от рабочего напряжения на рентгеновской трубке. Наиболее благоприятное отношение для любых материалов мишени и серии линий получается при напряжении, примерно в 4 раза превышающем потенциал возбуждения. Этот оптимальный потенциал, однако, не является критическим. Обычно на трубку подается максимальный при данном рабочем напряжении ток, величина которого зависит от длительности эксплуатации трубки и необходимости сводить время экспозиции до минимума.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИЗМЕРЕНИЕ РАССТОЯНИЙ

На рис. 78 показана типичная фотография порошка. Для идентификации соединения или смеси соединений необходимо перевести дифракционные модели на пленке в расстояния d в пробе.



Рис. 78. Порошковая дифракционная модель виллемита (Zn_2SiO_4), полученная с излучением K_{α} -линии кобальта на пленке, закрепленной по Ван Аркелю.

Зная длину волны падающего излучения и диаметр камеры, можно рассчитать расстояния d , соответствующие различным линиям на пленке. Эта процедура может быть выполнена приближенно с применением специальных линеек, изготовляемых для этой цели. Указанный способ часто недостаточно точен. Более удовлетворительным приемом является калибровка камеры с применением пробы,

для которой расстояния d известны. Положения изображений относительно краев, ограничивающих подвергнутую экспозиции часть пленки, точно измеряют с помощью передвижного микроскопа. Расстояния между изображениями краев для одной половины пленки корректируют по стандартному расстоянию и все смещения линий корректируют по той же шкале. Данные по этому методу выдаются с учетом поправок на сжатие пленки во время обработки.

Пригодными материалами для калибровки являются кварц или хлорид натрия.

ИЗМЕРЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ

Для идентификации веществ, благодаря которым получены дифракционные модели, нужно знать относительные интенсивности их различных линий в моделях, особенно если проба состоит из смеси веществ.

Относительные интенсивности могут быть оценены визуально, но значительно лучшим способом является применение микрофотометра, в котором пленка, автоматически вращаясь, непрерывно регистрирует сигнал фотоэлемента.

Весьма удобный прибор описан А. Тэйлором [6].

ПРИМЕНЕНИЕ УКАЗАТЕЛЯ А. S. T. M*

Этот указатель, имеющий форму карточки, концентрирует данные о дифракционных моделях нескольких тысяч веществ, которые можно быстро найти по названию вещества или по известным трем основным линиям дифракционной модели.

Выбрав одну или несколько карточек, соответствующих сильнейшим дифракционным линиям неизвестного вещества, необходимо затем проверить расстояния d , представленные более слабыми линиями, чтобы произвести уверенную идентификацию. Если имеется несколько неизвестных веществ, необходимо идентифицировать один из компонентов пробы методом подбора и ошибок и исключить из дифракционной модели все его линии; тем же способом идентифицируются и другие компоненты.

Минимальное содержание минерала, обнаруживаемого этим способом, обычно составляет около 5%, хотя в некоторых благоприятных случаях достаточно 1 или 2%.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

В результате анализа смесей кристаллических веществ получают дифракционные картины, в которых интенсивности линий индивидуальных моделей пропорциональны количествам соответствующих ингредиентов. Поэтому можно использовать порошковый метод как средство количественного анализа.

* Американское общество испытателей материалов. — Прим. пер.

Напрощейшим приемом является приготовление ряда стандартных смесей и установление соотношения между относительными интенсивностями стандартных линий и относительными концентрациями в стандартах. Для максимальной точности должны быть выбраны линии с близкой интенсивностью (чтобы уменьшить ошибки калибровки) и близко расположенные друг к другу (чтобы свести к минимуму эффект абсорбции в пробе и угловые факторы).

Различные факторы, влияющие на плотность линий на фотографической пластинке, могут быть в некоторой степени устранены использованием приема внутреннего стандарта, подобно применяемому в оптической спектроскопии.

РЕНТГЕНОВСКИЙ ДИФРАКТОМЕТР

В рентгеновских камерах дифракционные модели регистрируются на фотографической пленке. Очевидным усовершенствованием этой техники является сканирование модели с соответствующим детектором и непрерывная регистрация интенсивности радиации. Этот

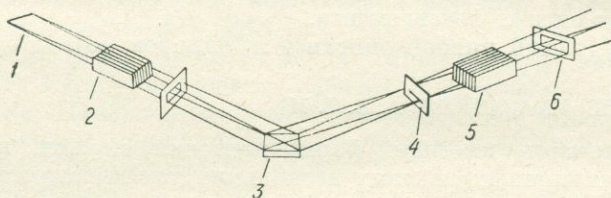


Рис. 79. Дифрактометр.

способ устраняет задержку, связанную с проявлением, промыванием и высушиванием пленки и затем с последующей регистрацией дифракционной модели.

Один тип прибора, используемый для этой цели, показан на рис. 79. Падающий пучок рентгеновских лучей после прохождения через щель 1 и коллиматор 2 попадает на плоский образец 3. Принимающая щель 4 определяет ширину дифракционного луча, поступающего на детектор. Два коллиматора 2 и 5 в виде тонких параллельных слоев фольги ограничивают расхождение пучка лучей в плоскости перпендикулярно к щели. Практически дифракционная модель сканируется движением выходной щели 6 и детектора по окружности, в центре которой находится проба. В то же самое время проба вращается так, что ее угловое движение составляет половину движения детектора.

Устройство отчасти подобно применяемому в рентгеновских спектрометрах. Для высокой точности и воспроизводимости при количественной работе важно, чтобы сигнал с рентгеновской трубки обладал как кратковременной, так и долговременной стабильностью, т. е. питающее напряжение должно стабилизироваться с помощью электроники.

Усиление выходного сигнала детектора и непрерывная регистрация скорости счета позволяют получить диаграмму зависимости интенсивности от угла Брэгга. Детектор можно установить на индивидуальную линию и счет вести через точно измеряемые интервалы времени.

Подготовка образца ведется обычным образом. Тонкоизмельченную пробу просеивают и прессуют в держатель, который имеет форму углубления в металлической или пластмассовой пластине. Для уплотнения пробы может применяться связующее вещество. Главное, чтобы поверхность, на которую падают рентгеновские лучи, была максимально ровной.

Прибор особенно удобен для количественных работ. Чтобы достичь высокой точности, целесообразно использовать метод внутреннего стандарта, различные способы применения которого критически рассмотрены Л. Александром и Х. П. Клугом [1]. Повышению эффективности метода мешает несовершенство подготовки пробы; должна совершенствоваться техника заполнения держателей пробы, а сами пробы должны быть тонко измельчены и не иметь ориентационных эффектов.

Дифрактометр может регистрировать рентгеновские модели или с большой скоростью, или с высокой точностью. Несомненно, достигаемая точность выше, чем при любом другом методе. Запись часто может быть сделана за меньшее время, чем необходимо для экспозиции с порошковой камерой, хотя следует помнить, что при высокой скорости сканирования второстепенные малые линии могут быть легко пропущены.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Идентификация основных минералов, присутствующих в пробе руды, породы или осадочного отложения, может быть проведена с большой точностью; обычно нет необходимости дополнять данные дифракции порошка каким-либо другим исследованием. С другой стороны, идентификация второстепенных минеральных составляющих пробы — весьма трудная и утомительная задача. Тут необходимы дополнительные методы, такие как оптическое исследование под поляризованным светом и определение показателя преломления. Часто полезно отбирать зерна минерала из большой массы пробы и идентифицировать их отдельно, но этого нельзя сделать, если проба тонко измельчена. Тогда становится необходимым сочетание дифракции рентгеновских лучей и других аналитических методов, таких как спектроскопия или пламенная фотометрия.

Прекрасным примером применения метода дифракции рентгеновских лучей для минералогического исследования является идентификация глин, особенно при использовании вспомогательных методов, таких как ионный обмен, химический, физический и термический анализы [4].

Ряд публикаций поможет исследователю при идентификации веществ. О картотеке А. С. Т. М. (X-ray powder data file) уже упоминалось; кроме того, Американское общество испытателей материалов, Американская кристаллографическая ассоциация и Институт физики ведут при Национальном Бюро Стандартов программу по измерению и публикации стандартных порошковых моделей рентгеновской дифракции. Л. Г. Берри и Р. М. Томпсон [2] опубликовали данные для 295 минералов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alexander L., Klug H. P. — *Anal. Chem.*, 1948, № 20, p. 886.
2. Berry L. G., Thompson R. M. X-ray powder data for ore minerals. New York, N. Y., Geol. Soc. Am., 1962. 281 p.
3. Bragg W. L. — *Nature*, 1912, № 90, p. 410.
4. Brindley G. W. X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London, Mineral Soc., 1951. 345 p.
5. Kossenberg M. — *J. Sci. Instr.*, 1955, № 32, p. 117.
6. Taylor A. — *J. Sci. Instr.*, 1951, № 28, p. 200.
7. Weissenberg K. — *Z. Physik*, 1924, № 23, S. 229.
8. Wyckoff H. W. G. The structure of crystals. New York, N. Y., 2nd ed. Chem. Catalog. Co., 1935, p. 150.

ФЛУОРИМЕТРИЯ

ВВЕДЕНИЕ

В XVII в. Р. Бойль отметил, что если *Lignum Nephriticum* настоять в воде, получающийся желтый раствор при рассмотрении его определенным способом кажется синим. Много позднее Г. Стокс [5] дал этому явлению название «флуоресценция» и смог объяснить, что оно происходит благодаря поглощению света и реэмиссии излучения при разных длинах волн, а не рассеиванию.

С развитием соответствующей аппаратуры флуоресценцию стали применять для анализа ряда веществ, которые проявляют это свойство. Мы не будем подробно освещать этот метод, значительно усовершенствованный за последнее десятилетие, ввиду ограниченности его применения в геохимии; однако прибор, разработанный для измерения интенсивности флуоресценции растворов [2], существенно облегчил У. Д. Эвансу и др. [3] геохимическое исследование месторождения нефти Ноттингемшира. В этой главе мы коснемся исключительно флуоресценции растворов.

ПРИРОДА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ

После прохождения через гомогенный раствор свет теряет часть своей интенсивности вследствие рассеяния или отражения от поверхности, а также из-за поглощения ее растворителем и растворенным веществом.

Молекулы обладают рядом частот колебаний, характеризующих вещество. Когда частота световой волны совпадает с частотой колебаний молекулы, возникает резонанс и световая энергия поглощается. В результате молекула возбуждается до высшего энергетического уровня и начинает колебаться. В этом состоянии она нестабильна и должна каким-то образом утратить избыточную энергию. В растворе это происходит обычно почти сразу, когда возбужденная молекула сталкивается с молекулой растворителя и энергия переходит в тепло.

Возбужденная молекула может сообщить необходимую энергию для индуцирования химической реакции (фотохимической). Однако некоторые молекулы остаются в возбужденном состоянии короткое время (около 10^{-8} сек), в течение которого они теряют небольшую часть своей энергии, затем возвращаются в первоначальное основное

состояние, испуская излучение. Так как испускаемая энергия меньше поглощенной, флуоресцентное излучение обладает большей длиной волны, чем поглощенное. Это объяснение, конечно, является довольно упрощенным. Более полное описание дано Е. Дж. Бовеном и Ф. Воксом [1].

Только относительно малое число молекул пребывает в особенно стабильном возбужденном состоянии, которое дает им возможность проявлять флуоресценцию. Нельзя предсказать, какие вещества обладают этим свойством.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ СООБРАЖЕНИЯ

При прочих равных условиях интенсивность флуоресценции пропорциональна интенсивности падающего света и поглощению и связана с ними следующим соотношением [4]:

$$F = AI_0(1 - 10^{-kcl}),$$

где F — интенсивность флуоресценции; A — поглощенная часть света; I_0 — интенсивность падающего света; k — коэффициент экстинкции; c — концентрация вещества; l — длина пути падающего света в растворе.

Если раствор очень разбавлен, то величина kcl мала, и уравнение принимает следующий вид:

$$F = 2 - 3AI_0kcl.$$

Отсюда видно, что интенсивность прямо пропорциональна концентрации. При более высоких концентрациях эта линейная зависимость не выдерживается (для ее сохранения значение kcl должно быть менее 0,01). Кроме того, сильное поглощение уменьшает интенсивность света при прохождении через раствор. При этом имеет место эффект,

Рис. 80. Интенсивность флуоресценции при слабой (а), средней (б) и сильной (в) концентрации раствора.

показанный на рис. 80. Здесь представлены три случая облучения растворов в прямоугольных кюветах светом, испускаемым источником И при наблюдении из точки О. На рис. 80, а представлен случай разбавленного раствора, где зеленая флуоресценция, хотя и слабая, постоянна во всем объеме. Рис. 80, б соответствует раствору с большей концентрацией, где интенсивность флуоресценции сильнее в месте вхождения света, но вследствие поглощения падающего света ослабляется с прохождением его через раствор. На рис. 80, в во входной точке флуоресценция интенсивна, но поглощение настолько сильно, что из точки О флуоресценция фактически не наблюдается. При проведении количественных практических работ необходимы условия, соответствующие случаю, показанному на рис. 80, а.

ИЗМЕРЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Измерение интенсивности флуоресценции обычно достигается облучением раствора пробы монохроматическим светом и наблюдением испускаемого излучения под прямым углом по отношению к падающему лучу. Как было показано выше, вещества поглощают свет избирательно, и флуоресценция имеет сдвиг в более длинноволновую область. Фактически кривые поглощения 1 и флуоресценции 2 имеют общую форму, показанную на рис. 81, и наибольшая эффективность достигается в том случае, если падающий свет имеет длину волны, соответствующую максимуму поглощения λ . Флуоресценция возбуждается, хотя излучение при некоторых длинах волн перекрывается поглощением. Вследствие этой особенности большинство веществ, флуоресцирующих в видимой области, могут быть возбуждены линией 3650 Å от ртутной лампы высокого давления. Это представляет большое удобство, так как источнику присуща высокая яркость.

Так как интенсивность флуоресценции слаба, необходимо исключить попадание падающего света на детектор. Это достигается соответствующим размещением светофильтров. Один оптический фильтр, помещенный между лампой и пробой, выделяет линию ртути 3650 Å, а другой (между пробой и детектором) позволяет проходить флуоресценции, но не падающему свету.

АППАРАТУРА

До настоящего времени все выпускаемые промышленностью приборы были нуль-регистрирующего типа и не обладали достаточной чувствительностью для измерения интенсивности флуоресценции очень разбавленных растворов. В результате исследователи создавали свои собственные приборы. Прибор, описанный здесь, явился наилучшей моделью из ряда прототипов и был разработан в связи с необходимостью выполнения около 250 измерений в день в течение длительного периода, причем в некоторых растворах флуоресценция была очень слабой. Прибор, отличающийся внешним видом, но аналогичный по принципу работы, был применен У. Д. Эвансом и др. [3].

Можно перечислить следующие основные требования к прибору: высокая чувствительность; простота в обращении и надежность; прямая пропорциональность показаний интенсивности флуоресценции (минимум математической обработки); возможность устанавливать

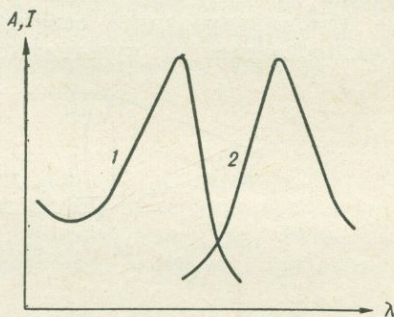


Рис. 81. Кривые поглощения и интенсивности флуоресценции.

проточную кювету для анализа большого числа проб; хорошая долгосрочная и кратковременная стабильность (чтобы при измерении проб в течение значительного периода времени не возникло необходимости в слишком частой калибровке прибора); возможность включения в сеть любого напряжения.

Очевидно, что идеальный прибор должен иметь прямой отсчет показаний и конструкцию, позволяющую после начальной установки и калибровки пропускать пробы одну за другой и записывать показания измерительного прибора. На первый взгляд это представляется простой задачей, логическим решением которой является применение стабилизированной осветительной лампы наряду с высокостабилизированным и чувствительным измерительным устройством.

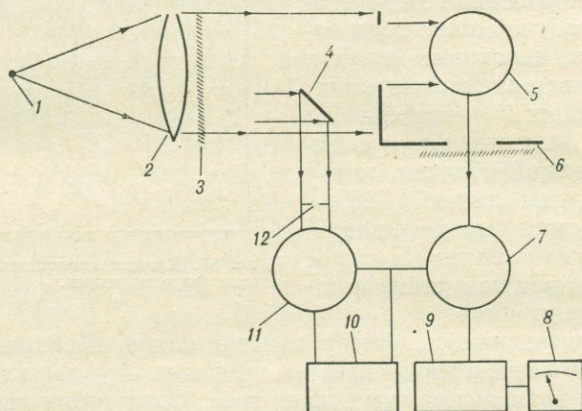


Рис. 82. Схема флуориметра.

Но полностью стабилизировать ртутную дугу, используемую для освещения пробы, оказалось невозможным. Даже если приложенное напряжение поддерживается постоянным, изменение температуры лампы и отклонение дуги вокруг электродов приводят к изменению интенсивности света. Поэтому был испробован другой подход. Разработанный в конечном итоге прибор показан схематически на рис. 82.

Свет от источника 1, 125-ваттной ртутной дуги высокого давления, посредством линзы 2 становится параллельным и проходит через первичный светофильтр 3. Проба 5 освещается этим светом. Флуоресцентное излучение, наблюдаемое под прямым углом к падающему свету, проходит через вторичный светофильтр 6 и попадает на фотоумножитель 7. Далее сигнал попадает на усилитель 9 и снимается непосредственно с измерительного прибора 8.

Сигнал с фотоумножителя резко возрастает с увеличением приложенного анодного напряжения, поэтому в большинстве приборов это напряжение высоко стабилизировано, что может быть достигнуто следующим образом.

Небольшая часть света, пропущенного первичным фильтром 3, отражается зеркалом 4 через переменное отверстие 12 на фотоумножитель 11. Сигнал с фотоумножителя попадает на регулирующий блок 10, который подает напряжение параллельно на оба фотоумножителя. Это напряжение может колебаться таким образом, что сигнал с фотоумножителя 11 будет поддерживаться постоянным, т. е. при увеличении интенсивности лампы приложенное напряжение уменьшится и наоборот.

Так как фотоумножители 7 и 11 питаются от одного и того же источника напряжения и имеют одинаковые характеристики, сигнал с фотоумножителя 7 не будет зависеть от флуктуаций интенсивности лампы и является функцией только концентрации пробы 5.

КЮЕТЫ

Кювета вместе со связанной с ней оптикой помещена в прочный латунный блок, достаточно большой, чтобы позволить подключать водную циркуляцию для термостатического контроля. Весь блок заменяем, чтобы можно было пользоваться кюветами различного типа. На рис. 83 показана в разобранном виде схема устройства кюветного блока. Он сконструирован так, что падающий свет и флуоре-

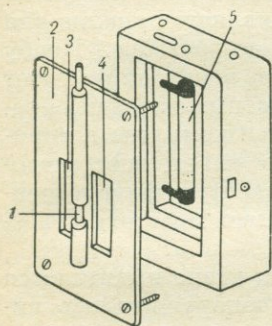


Рис. 83. Блок с проточной кюветой.

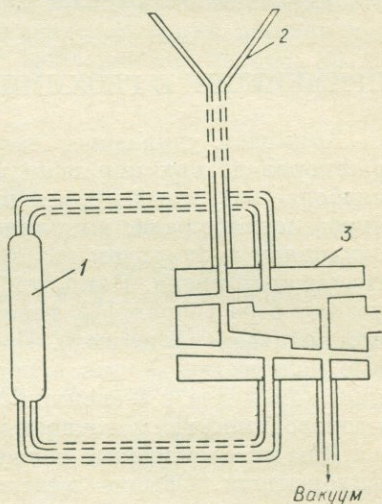
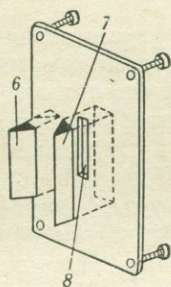


Рис. 84. Устройство для наполнения кюветы.

сцентное излучение находятся на одной и той же оптической оси. После прохождения через первичный фильтр небольшая часть падающего света отражается зеркалом 1 и в конечном счете достигает фотоумножителя. Остальной свет падает на пластину 2 и часть, прошедшая отверстия 3 и 4, отражается зеркалами 6 и 7, освещая пробу в кювете 5. Флуоресцентное излучение проходит через отверстие 8.

Проточная кювета изготавливается из тонкостенной стеклянной трубки диаметром около 1,27 см и длиной 3,8 см. Центральная часть (2,5 см) освещается. Для уменьшения рассеяния излучения концы и соединительная трубка окрашены в черный цвет. Наполняется и освобождается кювета с помощью вакуумного водяного насоса, так что отработавшая проба немедленно удаляется. Схема устройства показана на рис. 84. При установке втулки 3 в положение «заполнение» проба из воронки 2 соединяется с дном кюветы 1, а вакуумная линия — с ее верхом. В положении «слив» соединение будет обратным, так что кювета полностью освобождается. Проточная кювета и соединительная система для эффективного промывания и наполнения требуют только 20—25 мл раствора, но если количество пробы ограничено, то можно поставить другой блок, в котором для замены требуется только около 4 мл раствора.

Кратковременная и долговременная стабильность прибора очень хорошая. Изменение основного напряжения от 190 до 270 в не оказывает влияния на показания, и после калибровки прибор может использоваться в течение длительного времени только с периодическими проверками. Чувствительность ограничена лишь эффективностью сочетания светофильтров и флуоресценцией оптики.

ПРИМЕНЕНИЕ В ГЕОХИМИИ

Вызывает удивление, что флуориметрические методы анализа растворов до сих пор используются относительно мало. Одним из наиболее известных применений флуориметрии является анализ для определения урана, выполняемый, однако, не в растворе. Пробу сплавляют с фторидом натрия в твердый перл и в нем определяют содержание урана. Напротив, бериллий в силикатных породах определяют в растворах [4], используя образующийся комплекс с морином (пентаоксифлавоном). Подобным же образом определяют следовые количества галлия в породах, используя желтую флуоресценцию комплекса с 8-оксихинолином. Метод сочетает простоту с воспроизводимостью и точностью.

Для прослеживания движения подземных вод давно применяется флуоресценц. Обычно желтая флуоресценция обнаруживалась визуально в темноте, но применение высокочувствительного флуориметрического метода даст более точные результаты. Особый интерес представит прослеживание загрязнения горизонта подземных вод. Кроме того, чувствительность этого метода окончательно еще не установлена. Со временем она, несомненно, позволит непосредственно определять фтор в природных водах.

Распространение флуоресцентных веществ, в особенности углеводородов в почвах, говорит в пользу этого метода при геохимических поисках. Типичным примером явилось использование флуориметра с прямым отсчетом в геохимическом исследовании месторождения нефти в Ноттингемшире [3].

Из проб пород и подпочв извлекали углеводороды, экстрагируя их тройным растворителем (равные части спирта, ацетона и бензола) посредством ультразвукового зонда. Таким способом углеводороды были диспергированы количественно в растворитель. Применяя стандартный раствор основного типа нефти этого месторождения, получали значение флуоресценции органических экстрактов. После нанесения данных на карту и проведения «изофлуоресцентных линий» получили модель, соответствующую положению нефти на глубине более 450 м. Из-за направленной диффузии углеводородов, которые мигрируют вверх от нефтенесущих антиклиналей, флуоресцентные аномалии были отчасти расплывчаты. Тем не менее этот пример иллюстрирует применение флуориметрии как быстрого метода исследования больших площадей возможного накопления нефти.

Метод с успехом также может быть применен для исследования пустынь и ледовых полей. В первом случае пески будут адсорбировать большинство флуоресцирующих соединений, которые мигрируют из нефтяных залежей, и позволят улечься наиболее легким углеводородам. Во втором случае нефть, проникая через ледяной покров, будет разделяться на фракции; пробы воды можно идентифицировать по чрезвычайно низким концентрациям при помощи чувствительного флуориметра, подобного показанному на рис. 82.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bowen E. J., Wokes F. Fluorescence of solutions. London, Longmans, 1953. 201 p.
2. Brealey L., Ross R. E. — Analyst, 1957, № 82, p. 769.
3. Evans W. D., Cooper B. S., Corbett D. W., Gough K. — Quart. J. Geol. Soc. London, 1962, № 118, p. 23.
4. Sandell E. B. Colorimetric determination of traces of metals. New York, N. Y., Interscience, 1950. 487 p.
5. Stokes G. — Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1852, № 143, p. 463.

ХРОМАТОГРАФИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Термин «хроматография» означает графическое использование цвета при идентификации соединений, изолированных процессами диффузии. В наши дни этот термин охватывает значительно более широкую область аналитических методов, многие из которых не подразумевают графического распределения цвета. Чтобы оценить, насколько хроматография уже помогает геохимикам, можно сослаться на «Хроматографию в геологии» А. С. Ритчи [37]. Теперь принято классифицировать различные методы на две обширные группы, а именно, адсорбционную и распределительную хроматографию.

Можно выделить также бумажную, тонкослойную, колоночную и парофазную или газовую хроматографию. Все эти методы подразумевают использование коэффициентов адсорбции и распределения, которые применяются независимо или в сочетании с процессом диффузии, что приводит к разделению и идентификации (качественно или количественно) смесей органических и неорганических веществ. Лабораторная практика хроматографии во многих отношениях имеет сходство с кинетикой тех геологических процессов, которые включают миграцию и взаимодействие газов и жидкостей в породах земной коры. Например, фракционирование и миграция нефти из материнских пород являются функцией адсорбции и распределения легких углеводородов, диффундирующих сквозь осадочные породы, различающиеся размером зерен и минералогическим составом. Подобным же образом в лаборатории использование в хроматографической колонке твердо-жидких частиц основано на их способности к фракционированию и очистке веществ в зависимости от взаимодействия коэффициентов распределения и адсорбции. Следовательно, использование хроматографических методов поставляет данные, которые могут быть применены к геохимическим задачам в поле. Более того, многие аспекты диффузии твердое вещество — твердое вещество, включающие процессы метаморфизма, подобные гранитизации, могут теперь быть описаны более точно языком хроматографических критериев.

Адсорбция выражается как коэффициент способности одного вещества удерживаться другим. Результатом является уменьшение полной свободной энергии любой системы вследствие выделения

тепла. Такие экзотермические эффекты будут находиться в интервале значений от представляющих тепло конденсации (5—10 ккал/моль) до развивающихся при высоких температурах, когда при адсорбции выделяется 100 ккал/моль.

Адсорбционные процессы определяются рядом факторов. Высокоадсорбционные системы проявляются преимущественно при низких температурах, потому что кинетическая энергия участвующих фаз низка. Степень ионизации также является фактором, влияющим на коэффициент адсорбции. С другой стороны, взаимное отталкивание молекул уменьшает адсорбцию, а природа поверхности твердого вещества оказывает громадное влияние на притяжение или отталкивание жидкостей и газов. Эти же важные факторы определяют применение так называемой «адсорбционной хроматографии». В тех случаях, когда они основываются на коэффициенте адсорбции, подавляющее значение имеет природа поверхности твердого вещества. Такие твердые поверхности по своей функции могут быть чисто каталитическими (например, каталитическое действие платины в производстве серной кислоты или никеля при гидрогенизации ненасыщенных эфиров для получения жирных кислот). Этот аспект геохимии еще ожидает широкого исследования, но уже сейчас он обещает много увлекательных возможностей, особенно в области диагенезиса и осадкообразования. Очевидно, что эффективность катализатора увеличивается с уменьшением размеров частиц.

Чтобы на поверхности твердого вещества могла произойти реакция, должны адсорбироваться молекулы реагента. Это в конце концов приводит к полному заполнению поверхности катализатора адсорбирующимися веществами и прекращению реакции. Поэтому при высоких концентрациях потенциально реагирующих веществ скорость реакции часто равна нулю. Следовательно, важно контролировать количество вещества, анализируемого адсорбционной хроматографией, чтобы поддерживать рабочее состояние поверхностей, подвергающихся воздействию реагирующего вещества.

Уравнения Фрейндлиха и Лангмюра показывают взаимоотношение количеств адсорбированного вещества и основной массы при любой данной температуре, т. е. дают так называемые изотермы адсорбции. Уравнение Фрейндлиха, подчеркивающее влияние давления на степень адсорбции газов на твердых веществах, имеет вид

$$x/m = kp^{1/n},$$

где x — масса адсорбирующегося газа или жидкости; m — количество твердого вещества; p — давление газа или концентрация адсорбированной жидкости; k и n — соответствующие константы для данного газа или жидкости и данного твердого вещества.

Второе уравнение дает так называемую адсорбционную изотерму Лангмюра, которая включает экзотермическую природу адсорбции, выраженную в значениях скорости адсорбции, и имеет вид

$$K_1p(1-a) = K_2a,$$

где p — давление, при котором молекулы адсорбируются на твердой поверхности; a — поверхность, занятая адсорбирующимися веществами; $(1 - a)$ — поверхность, не занятая адсорбатом; K_1 и K_2 — константы пропорциональности. Равенство $K_1 p (1 - a)$ и $K_2 a$ выражает условие равновесия, достигнутое адсорбционными системами, в которых тенденция адсорбированных молекул к возвращению в жидкую или газообразную фазу уравнивается скоростью адсорбции.

Объединив уравнения Фрейндлиха и Лангмюра, можно увидеть, что с увеличением давления газа или концентрации адсорбируемой жидкости порядок реакции уменьшается до тех пор, пока не станет равным нулю (когда поверхность будет полностью занята молекулами). Предел, при котором достигается полное покрытие поверхности, выражается коэффициентом адсорбции газов на жидкостях или жидкостей и газов на твердых веществах. Экспериментальное определение таких коэффициентов показало линейное соотношение между адсорбцией и давлением для любого уровня концентрации, поддерживаемой при определенной температуре.

В хроматографии используют также (иногда отдельно, но обычно в сочетании с адсорбцией) распределение одного вещества между двумя другими, не смешивающимися между собой (распределительная хроматография). Распределение является функцией вещества, которое в состоянии распределяться между другими. В обычной практике распределительную хроматографию главным образом применяют при работе с жидкими фазами или при распределении газов в жидких фазах. Весьма мало известно о результатах распределения одного твердого вещества между другими (за исключением металлов). Распределение одной жидкости между двумя несмешивающимися постоянно и не зависит от абсолютного количества растворенного вещества (при условии, что ни в одном из двух растворителей не достигнут предел растворимости). Этот закон распределения применим только для случаев, когда ни в одном из растворителей не происходит ассоциация или диссоциация растворенного вещества.

В распределительной хроматографии могут быть созданы условия, при которых данный закон может быть использован для создания возможности разделения смеси веществ на адсорбционных бумагах или колонках с порошками. Аналогичным образом и в области парциальных давлений газов можно прийти к подобному типу разделения, который является основой газовой хроматографии. В простейшей форме коэффициент, выражающий это распределение, может быть представлен в следующем виде:

$$D_A = A_1/A_2,$$

где D_A — константа (распределения или разделения); A_1 и A_2 — концентрация вещества A в двух смежных фазах. Например, если жидкость распределена на поверхности минеральных частиц, ее концентрация на каждой из этих частиц будет определяться коэффициентом адсорбции минерала. Если несмешивающейся жидкости

позволить просачиваться через покрытые слоем частицы, образуется двухфазная жидкостная система. Если просачивающаяся жидкость содержит в растворенном виде вещества, то они сами будут распределяться между растворителем-носителем и так называемой стационарной жидкой фазой, адсорбированной частицами. Таким путем коэффициенты распределения этих веществ позволят им раздельно выходить из содержащей их колонки.

Для удержания стационарной жидкой фазы в аналитической хроматографической колонке применяют чистые вещества, такие как кизельгур, кварц, порошок целлюлозы, активированную окись алюминия или стеклянные бусы. Порошок насыщают стационарной жидкой фазой и удаляют ее избыток фильтрованием или выпариванием в сушильном шкафу. Когда порошок свободно движется, становится сыпучим, принимают, что частицы покрыты тонким слоем так называемой жидкой фазы.

Таким образом можно разделить вещества, находящиеся в газообразном состоянии, пропустив их через жидкие стационарные фазы. Этот прием широко применяется в газовой хроматографии. С другой стороны, стационарную жидкую фазу можно опустить, а для разделения веществ в газовом потоке использовать коэффициенты адсорбции инертных твердых частиц. Это влечет за собой необходимость знания процессов диффузии.

Газы обладают свойством полностью заполнять пространство. Закон Грэма гласит, что скорость заполнения (диффузии) газа обратно пропорциональна корню квадратному из его плотности. Так как плотность пропорциональна молекулярной массе, скорость диффузии может быть выражена как величина, обратно пропорциональная корню квадратному из молекулярной массы газа. Например, скорость диффузии кислорода в 1,17 раза быстрее, чем двуокиси углерода, так как

$$\frac{\text{Скорость диффузии } O_2}{\text{Скорость диффузии } CO_2} = \frac{\sqrt{\text{Плотность } CO_2}}{\sqrt{\text{Плотность } O_2}} = \frac{\sqrt{44}}{\sqrt{32}} = 1,17.$$

Из этого примера следует, что чем ниже молекулярная масса газа, тем с большей скоростью он будет диффундировать. Кинетика газовой диффузии должна, несомненно, обуславливаться быстрым движением молекул при условии, что давление газа вызывается бомбардировкой на стенки сосуда. Чем больше сосуд, тем меньше число бомбардировок в единицу времени, тем ниже давление газа. Кроме того, чем выше температура, тем больше скорость бомбардировок стенок сосуда ускоренными молекулами. Это подводит нас к понятию «парциальное давление».

В смеси газов, занимающих один и тот же объем, каждый газ оказывает свое парциальное давление, независимое от других. Его можно определить как давление, которое будет оказывать газ, если он займет тот же объем, что и смесь. Закон парциального давления Дальтона устанавливает, что общее давление смеси газов равно

сумме парциальных давлений составляющих. Если, например, объем воздуха находится при давлении 780 мм рт. ст. и состоит на 80% из азота, на 14% из кислорода и на 6% из двуокиси углерода, то можно вычислить парциальные давления каждого составляющего в миллиметрах ртутного столба:

$$N_2 = \frac{80}{100} \cdot 780 = 624;$$

$$O_2 = \frac{14}{100} \cdot 780 = 109,2;$$

$$CO_2 = \frac{6}{100} \cdot 780 = 46,8.$$

Закон Бойля устанавливает, что при постоянной температуре объем известной массы обратно пропорционален давлению. По закону Чарлза при постоянном давлении данная масса газа с повышением температуры на один градус увеличивается на $\frac{1}{273}$ своего объема при $0^\circ C$, так что

$$v = v_0(1 + t/273),$$

где v — объем при $t^\circ C$ и v_0 — объем при $0^\circ C$. Это значит, что если газы подчиняются закону Чарлза при очень низких температурах, то объем любого из них должен быть равен нулю при $-273^\circ C$ (абсолютная температура или основа шкалы Кельвина, т. е. 0° шкалы Кельвина = $-273^\circ C$). Отклонения от газовых законов вызываются частично молекулярным сцеплением, а частично конечным объемом молекул газов. Поэтому И. Д. Ван-дер-Ваальс модифицировал газовые уравнения, чтобы приблизить их к условиям реальных газов, с помощью выражения

$$(P + a/V^2)(v - b) = RT,$$

где R — газовая константа; T — абсолютная температура; a и b — константы и a/V^2 — сила притяжения, которая притягивает молекулу в основную массу газа от стенки сосуда. Так как это уменьшает давление, которое оказывал бы идеальный газ, то $(P + a/V^2)$ заменяет P в формуле для идеального газа. Кроме того, И. Д. Ван-дер-Ваальс вывел, что конечный объем молекул уменьшает свободное пространство, предоставленное для движения, и сократил выражение для объема до $(v - b)$. R можно рассчитать на основе гипотезы Авогадро, согласно которой 1 моль любого газа при $0^\circ C$ и давлении 1 кгс/см² занимает объем 22,4 л:

$$R = \frac{1 \cdot 22,4}{273} = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{кгс/см}^2}{^\circ\text{C} \cdot \text{моль}}$$

или

$$R = \frac{76 \cdot 13,6 \cdot 981 \cdot 22400}{273} = 8,3 \cdot 10^7 \text{ эрг}/(^\circ\text{C} \cdot \text{моль})$$

или

$$R = \frac{8,3 \cdot 10^7}{4,18 \cdot 10^7} = 1,98 \text{ кал}/(^\circ\text{C} \cdot \text{моль}).$$

БУМАЖНАЯ И ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Взаимоотношение между жидкостями, движущимися по волокнистой структуре бумаги или по тонкой пленке порошка, удерживаемой плоской поверхностью стекла, является функцией взаимодействия коэффициентов адсорбции и распределения, вовлеченных в процесс диффузии. В простейшем виде распределение пигментов чернильного пятна, распространяющегося по фильтровальной бумаге, иллюстрирует ту роль, которую играют эти коэффициенты при образовании диффузионного пятна. Образование таких пятен с применением специально подобранной бумаги или тонкопленочных адсорбентов составляет основу хроматографии этого типа. Применение бумажной и тонкослойной хроматографии позволяет работать с веществами, которые нельзя разделить и очистить другими способами. До сих пор не выявлены полностью возможности этого метода для качественного анализа пород и минералов.

Если полосу бумаги с нанесенным на нее пятном смеси веществ погрузить в растворитель (рис. 85), жидкость будет подниматься и элюировать растворимые компоненты пятна. Чем дальше по бумаге продвигается фронт растворителя, тем большим будет перемещение и очистка растворимых составляющих пятна. Для этого бумагу

закладывают в резервуар, чтобы дать возможность так называемой подвижной жидкой фазе насытить окружающую атмосферу. Чем более однообразно насыщенной станет атмосфера, тем больше эффект разделения составляющих смеси. Очевидно, желательнее понизить давление этой атмосферы; как видно из рис. 85, данное условие учтено в конструкции предлагаемого здесь прибора для бумажной хроматографии. В то время как растворитель поднимается после погружения в него бумаги или тонкослойной пластины, растворимые составляющие пятна разделяются на соответствующие зоны, определяемые их коэффициентами распределения в растворителе и согласно их коэффициентам адсорбции относительно поверхности бумаги или пленки. В результате взаимодействия адсорбции и

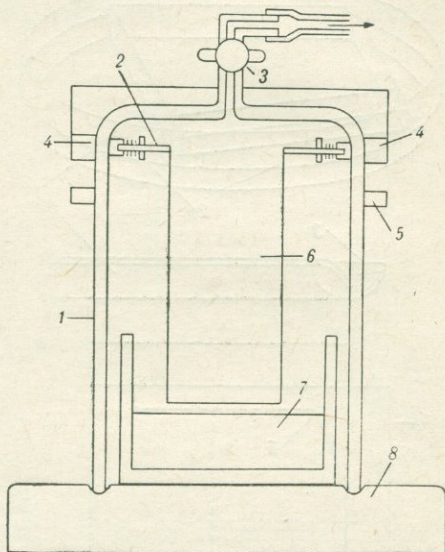


Рис. 85. Стеклянная камера для бумажной или тонкослойной хроматографии при пониженном давлении.

1 — камера; 2 — стержень для удерживания бумаги; 3 — кран отсасывающего насоса; 4 — магниты; 5 — кольцо для подачи бумаги или тонкослойной пластины; 6 — бумага или пластина; 7 — растворитель; 8 — уплотнительная прокладка.

распределения каждое вещество занимает определенное положение относительно фронта восходящего растворителя. Соотношение этих положений характеризует скорость восхождения R_f вещества в индивидуальном растворителе. Разновидностью этого линейного типа бумажной хроматографии является методика, при которой растворитель подается в центр пятна, содержащего анализируемые вещества, помещенного в центр круглого куска бумаги. Радиусы окружностей, содержащих фракционированные компоненты, характеризуют отношения, которые дают значения R_f веществ.

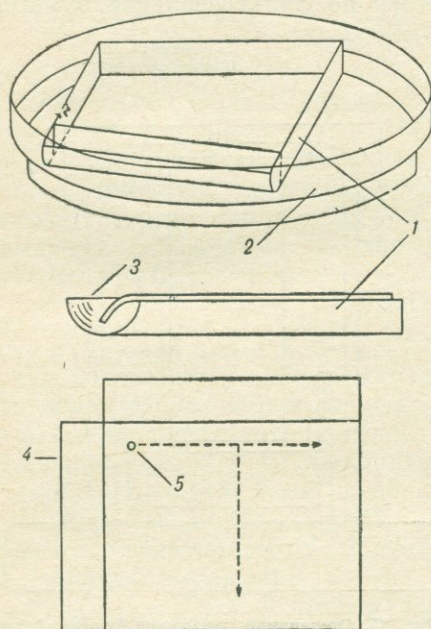


Рис. 86. Аппаратура для двумерной бумажной хроматографии.

1 — металлическая рама; 2 — стеклянный сосуд с крышкой; 3 — растворитель; 4 — бумага для нанесения двух растворителей; 5 — проба.

Очевидным способом ускорения движения жидкой фазы и увеличения эффективного взаимодействия коэффициентов распределения и адсорбции системы было получение бумажных хроматограмм в условиях низкого давления. Это требование казалось трудновыполнимым, пока не была предложена методика, названная конической бумажной хроматографией [7]. Прибор, сконструированный для этой цели, показан на рис. 87. С этим оборудованием можно работать в поле, так как для понижения давления внутри сосуда может быть использован обычный отсасывающий насос 4, приводимый в действие рукой.

Коническая бумажная хроматография была первоначально разработана для изучения состава большого числа проб естественных

Если группы соединений обладают близкими значениями R_f , то они могут быть разделены с помощью двумерной бумажной хроматографии, которая дает возможность отделить растворимые и нерастворимые вещества относительно индивидуального растворителя. На рис. 86 показана простая аппаратура для этой цели, сконструированная для разделения компонентов нефти и подобных смесей органических веществ. Был разработан и ряд других способов, позволяющих получать крайне ценные для геохимиков качественные данные [37].

При бумажной хроматографии любого вида прежде всего необходимо получить атмосферу, насыщенную парами жидкой подвижной фазы.

нефтей из пород и бактериостатических веществ из углей при одних и тех же температуре и давлении. Прибор можно изготовить из отпиленного конуса стеклянной фильтровальной воронки 3, к верхнему концу которой прикреплен пружинный зажим 2, предназначенный для предотвращения контакта конуса хроматографической бумаги с растворителем, содержащимся в чистой стеклянной лотке или чашке Петри 5. С зажимом объединен механизм для опускания бумажного конуса 1 в растворитель после разрежения атмосферы внутри прибора до соответствующего уровня. С помощью этого способа на бумагу диаметром 25 см, свернутую в конус, можно нанести пятна пятнадцати проб, которые можно также сопоставить количественно, просматривая каждую хроматограмму с помощью обычных спектрофотометров или флуориметров.

Тонкослойная (тонкопленочная) хроматография является усовершенствованием бумажной хроматографии [24, 41]. Она заключается в проведении разделений в очень тонком слое адсорбентов, которые распределены в виде однородной пленки на пластинках стекла. Метод обладает рядом преимуществ по сравнению с бумажной хроматографией, заключающихся в том, что эти тонкие пленки ускоряют процесс диффузии, четче определяют степень разделения компонентов и дают возможность проявлять соединения с применением более широкого ряда реагентов. Тонкий слой обычно изготовляют из силикагеля, окиси алюминия, кизельгура или различных типов целлюлозы. Стеклянные пластинки, обработанные таким образом, обеспечивают получение настолько хороших хроматограмм, что они пригодны для фотометрического и флуориметрического анализов.

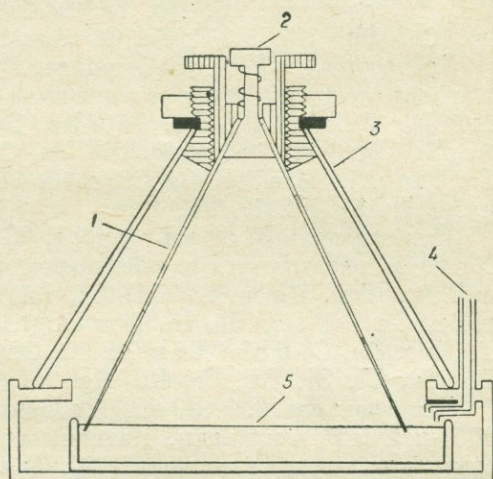


Рис. 87. Приспособление для конической бумажной хроматографии.

РЕАГЕНТЫ ДЛЯ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Приводимый ниже перечень является ориентиром при подготовительных работах к бумажной и тонкослойной хроматографии для идентификации наиболее важных элементов. Часто рекомендуется соединять этот метод с обычными видами химического анализа и в большинстве случаев использовать для этой цели аликвотную

часть раствора А или В (см. гл. III). Большой частью растворы должны быть сконцентрированы так, чтобы при нанесении пятна на бумагу или тонкую пленку элементы удерживались на минимальной площади. Большие объемы растворов можно быстро сконцентрировать при низких температурах, помещая их в резервуар, где с помощью отсасывающего насоса создается вакуум. Водная смесь, нанесенная в виде пятна на хроматограмму, перед обработкой последующими растворителями должна быть высушена [37].

Растворитель 1. 50 мл бутанола, 25 мл 10 н. HCl, 1 мл 40%-ной HF, 24 мл воды. Катионы разделяются в следующем относительном порядке значений R_f : Au, Pt, Cr, Zn, Cd и As, Sn, Nb и Sb, Te, Pd, Re, Fe³⁺, Ag, Bi, Mo, Se, Te, Ti, Be, Ge, In, Hf, Zr, Mn, Mg, Li, Co, Pb, Rb, Al, K, Ca, Cr, Sr и Ru, Ba, La, Sc, Th и Ce.

Растворитель 2. 50 мл бутанола, 5 мл 40%-ной HBr, 50 мл воды. Катионы разделяются в следующем относительном порядке значений R_f : Zn, Au, Pt, Ru, Te и Re, Se, Ag и Cd, Sn и Hg, Sb и Cu, As, Ta, Bi, Ge, Ga и Fe³⁺, Pb, Be, Cu, Mo, Ti и UO₂²⁺, V и Rh, Li, Co, Mg, Al, Ni и Mn, Cr, Nb и Cs, Sc, Y, Rb и Cr, La и Ca, Ir, Th и Ce, Sr, Zr, Hf, K, Ba.

Растворитель 3. 30 мл этанола, 30 мл метанола, 40 мл 2 н. HCl. Катионы разделяются в следующем относительном порядке значений R_f : Mg, Hg и Tl, Cd, Zn, Sn, As, Au и Pd, Pt, Bi, Re, Nb и Be, Cr, Ir, Ga, Sb, In, Ti и UO₂²⁺, Sc и Al, Li, V, Cr и Fe³⁺, Se, Te, Y и Ru, Co и Mn, La и Cu, Ni, Th и Mo, Ce, Zr, Hf, Ge, K и Te, Pb, Ca, Tl, Sr, Rb, Cs, Ba, Ag.

Растворитель 4. 90 мл ацетона, 5 мл 10 н. HCl, 1 мл 40%-ной HF, 4 мл воды. Катионы разделяются в следующем относительном порядке значений R_s : Ta и Hg, Cr, Se, Tl, Au, Pt, Zn и Pd, Re, Sb и Fe³⁺, In и Bi, Mo, Nb и Ru, Sn, Cd, Ga, As, Ti и V, UO₂²⁺, Ag, Cu, Zr, Pb, Hf, Co, Ge, Mn, La, Be, Te, Li, Cr, Rb и K, Cs и Mg, Ir и Ni, Ca и Al, Sc и Y, Sr и Ba, Th и Ce, Te.

Для идентификации положения ионов на хроматограмме обычно используют колориметрические реагенты, пригодные для обрызгивания сухой хроматографической бумаги или тонкослойного материала. Ф. Файгль [10] составил список реагентов, пригодных для капельных реакций, который может быть дополнен некоторыми руководствами [3, 17].

КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Основной характеристикой этого типа хроматографии является то, что смеси помещают в стеклянную трубку, заполненную порошком, через который они элюируются посредством растворителей. В результате для разделения компонентов смесей применимы два типа разделительных колонок. В первых из них (адсорбционных) используются адсорбционные свойства твердых материалов в отношении компонентов смеси. Применение адсорбционных колонок более эффективно при разделении смесей органических веществ,

чем при отделении и изоляции ионизированных растворов неорганических соединений. Следовательно, ионообменные материалы более эффективны при разделении неорганических смесей, чем обычные адсорбенты, зависящие от адсорбционных коэффициентов по отношению к разделяемым веществам.

Разделение на колонках второго типа (распределительных) напоминает процессы, происходящие при бумажной хроматографии, т. е. при этом учитываются как коэффициенты распределения, так и коэффициенты адсорбции так называемой стационарной фазы. Все увеличивается число индивидуальных веществ, выбираемых для наполнения распределительных колонок. Чаще всего применяется целлюлоза, которая особенно эффективна при использовании сильных элюирующих растворителей для продвижения неорганических смесей через колонку. Широкое применение получили также силикагель, диатомовые земли (кизельгур), крахмал и искусственные цеолиты. В каждом случае порошок превращают в тестообразную массу с помощью растворителя, применяемого для вымывания и распределения смеси веществ. Массу вливают в стеклянную колонку и дают ей осесть. Когда таким путем накопится достаточное количество осадка, избыток жидкости удаляют, оставляя только несколько миллилитров вверху колонки, которая теперь подготовлена к приему материала для анализа.

Материал вносят в концентрированном виде в находящийся над колонкой растворитель, затем открывают сливной кран в нижней части аппарата, позволяя растворителю и смеси пройти через содержимое колонки. Кверху колонки присоединяют резервуар с чистым растворителем и сразу же начинают вымывать анализируемые вещества. Распределение составных частей приводит к разделению компонентов вещества на различно окрашенные зоны или ровные узкие полосы в твердой или стационарной фазе колонки. По мере того как каждый компонент выходит из колонки, его собирают и определяют катионы и анионы общепринятыми колориметрическими или пламеннофотометрическими методами. С другой стороны, элементы могут быть идентифицированы, пока они находятся на колонке, так как они занимают там положения, точно определенные относительными значениями R_f [37].

Адсорбционные и распределительные колонки широко применяются в разнообразных аналитических исследованиях. Поэтому разработано много различных вспомогательных технических приемов, не относящихся непосредственно к геологическим задачам. Когда возникает необходимость в таких приемах, следует обратиться к специальным публикациям, относящимся к указанной области хроматографии [26].

ГАЗОВАЯ ИЛИ ПАРОФАЗНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В течение последних десяти лет газовая хроматография развилась в один из наиболее важных аналитических методов, доступных науке. Она обеспечила средство исследования многих сложных

проблем, которые до сих пор представляли непреодолимые трудности при всех попытках их решения, а также заменила более сложные методы, требующие дорогостоящего оборудования. Едва ли существует отрасль науки и техники, которая не извлекла пользу из развития газовой хроматографии, и геохимия не является исключением.

Хорошо известна роль газовой хроматографии при анализе продуктов нефти, но она применялась также для исследования летучих составляющих пород, окаменелостей и т. п., для определения двуокиси углерода, выделяющейся из кислых растворов минералов, а также постоянных и инертных газов, выделенных путем нагревания из весьма небольших проб. Метод может быть использован для количественного определения всех газов и любых веществ, имеющих заметное давление пара при температурах вплоть до 350° С. Полные анализы могут быть выполнены на нескольких микрограммах пробы, а требуемое оборудование доступно для небольшой лаборатории.

Когда А. Дж. П. Мартин и Р. Л. М. Синг [29] предсказывали, что в хроматографии вместо жидкой может быть использована газовая подвижная фаза, они в общих чертах обрисовали преимущества, которые будут получены от применения такой системы. Впервые метод газовой хроматографии практически продемонстрировали А. Т. Джеймс и А. Дж. П. Мартин [19].

В газовой хроматографии проба небольшого объема вводится в движущийся газовый поток, проходящий через колонку стационарной фазы — активного твердого вещества или слаболетучей жидкости, удерживающейся на инертном твердом веществе в виде тонкой поверхностной пленки. Стационарная фаза может также быть представлена жидкостью в виде тонкой пленки на внутренней поверхности капиллярной трубки. Составляющие пробы распределяются между двумя фазами. Если их коэффициенты распределения различны, то они движутся сквозь стационарную фазу с разными скоростями, выходя из колонки раздельно. Теперь с помощью соответствующей аппаратуры можно определять отдельные компоненты. Описанный метод известен как «элюиционный». Другие способы, такие как фронтальный анализ и методы вытеснения, применяются относительно редко. В случае применения жидкой стационарной фазы метод называется газо-жидкостной хроматографией, а в случае применения твердого вещества — газо-твердой хроматографией.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Хотя необходимая аппаратура достаточно проста, положение усложняется тем, что многие исследователи предпочитают конструировать свое собственное оборудование. Тем не менее любой прибор включает в себя основные блоки, показанные на рис. 88.

Газ-носитель поставляется из баллона 1, снабженного редуктором 2. Сначала газ проходит через осушительную трубку 3. Скорость его потока контролируется точным регулятором давления 4. Условия

давления и потока непрерывно проверяются манометром или индикатором давления 5 и измерителем скорости 9. Газ поступает в хроматографическую колонку 6 через устройство 7 для введения пробы и после колонки проходит через детектор 8. Электрический сигнал с детектора в случае необходимости усиливается, конечный сигнал

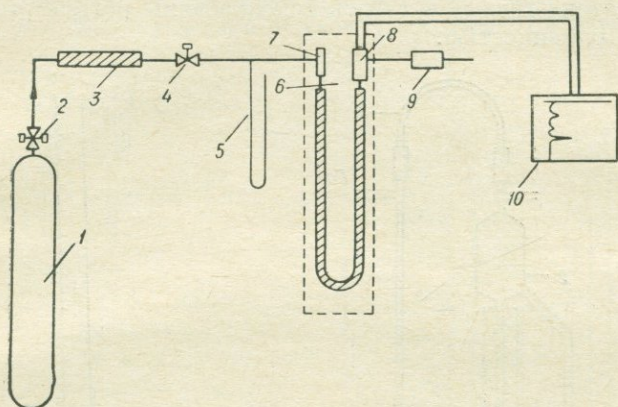


Рис. 88. Схема оборудования для газовой хроматографии.

регистрируется самописцем 10. Температура системы отбора проб, колонки и детектора регулируется заключением их в подогреваемый кожух.

СНАБЖЕНИЕ ГАЗОМ

Газ постоянно поступает из баллона, снабженного обычным двухступенчатым редуктором. Для устранения флуктуаций, возникающих при использовании редуктора, последовательно присоединяют точный игольчатый вентиль или дополнительный автоматический регулятор. Условия прохождения потока через колонку непрерывно проверяют манометром и измерителем скорости (см. рис. 88). При качественной работе в расчеты вносят поправки, в частности на давление выходящего газа (если его не выпускают в атмосферу). При других операциях измеритель скорости потока может быть помещен в газовый поток, входящий в колонку.

Очень простой прибор для этой цели показан на рис. 89. Жидкостный манометр измеряет падение давления на капилляре, изогнутом в виде U-образной трубки (можно откалибровать серию капилляров для разных диапазонов). Если требуется точное измерение скорости потока на выходе колонки или проверка калибровки капилляров измерителя скорости, можно изготовить простой счетчик пузырьков из бюретки, как показано на рис. 90. В этом приборе образующийся пузырек поднимает уровень в сосуде 1, что позволяет заметить время, за которое он проходит бюретку 2. А. И. М. Кейлеманс [23] создал

несколько более сложную систему, но описанная выше аппаратура пригодна для большинства работ. Если необходима точная оценка скорости газа через колонку, то нужно вводить поправку на разницу в температуре газа в колонке и измерителе скорости потока. Должно быть принято во внимание также давление пара воды. Для измерения скорости потока газа могут быть использованы ротаметры, выпускаемые промышленностью.

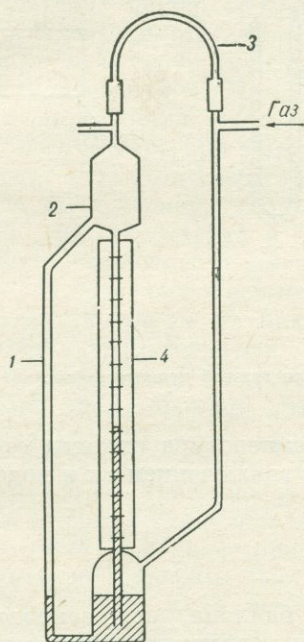


Рис. 89. Капиллярный измеритель потока газа.
1 — отводная трубка; 2 — стеклянный сосуд; 3 — сменный капилляр; 4 — шкала.

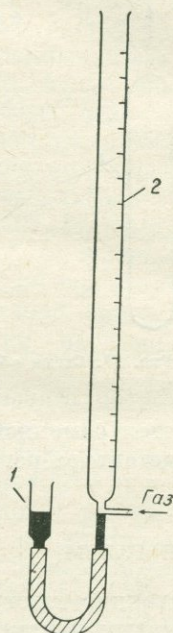


Рис. 90. Пузырьковый измеритель потока.

Обычно используемый газ необходимо осушить, для чего между редуктором баллона и вентилем точной регулировки помещают трубку с молекулярным ситом или силикагелем.

ВВЕДЕНИЕ ПРОБЫ

Пробу в газовый поток необходимо вводить таким образом, чтобы она занимала минимальный объем. Наилучший способ введения пробы зависит от нескольких факторов: требуемого количества и состояния пробы (жидкого, твердого или газообразного), давления газа в месте введения и необходимости во время введения пробы поддержания потока газа через колонку.

Приспособлением для введения жидкости, которое находит наибольшее признание, является шприц для подкожного впрыскивания в сочетании с самозакрывающимся колпачком. Можно пользоваться шприцем «Agla», но при этом мал впрыскиваемый объем. Если колонка изготовлена из стекла, используют колпачки 1, показанные на рис. 91, а. Они пригодны и для металлического оборудования, но Д. Амброзе и Б. А. Амброзе [1] предпочли конструкцию, показанную на рис. 91, б. Резиновый диск 2 вдавливают в металлическую

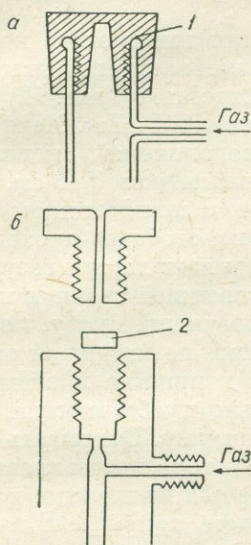


Рис. 91. Самозакрывающееся устройство для введения проб с помощью шприца.

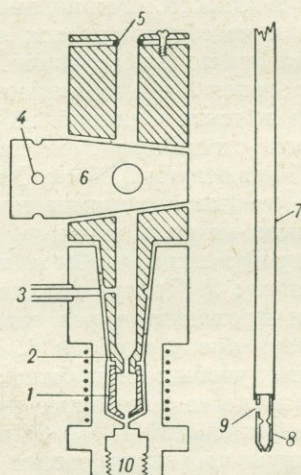


Рис. 92. Система введения проб пипеткой.

фасонную часть; когда иглу извлекают, давление на резину затягивает отверстие. Диаметр отверстий в фасонной части несколько превышает диаметр иглы, что обеспечивает ее прохождение через отверстие в резине.

Колпачки и диски, используемые в описанных выше устройствах, обычно изготавливаются из силиконовой резины, которая стабильна вплоть до температур около 200° С. Один колпачок позволяет сделать 20—30 вводов пробы.

Для внесения с достаточной точностью жидких проб в количестве 0,001 мл и более годится обычный шприц. Пробы можно добавлять очень быстро. Важно применять иглу достаточной длины, чтобы вводить пробу в зону высокой температуры для обеспечения быстрого испарения; этого легче достичь, если поместить жидкость непосредственно в верхнюю часть набивки колонки. Иногда необходимо нагревать небольшую часть трубки при входе в колонку несколько больше, чем саму колонку. Эту «мгновенную грелку» обычно

наполняют стеклянной ватой, чтобы разбить поток газа и вместить пробу.

Некоторые детекторы настолько чувствительны к изменению потока газа, что реагируют на помехи, вызываемые небольшой утечкой сквозь колпачок после нескольких введений пробы. Кроме того, колпачки не могут применяться при высоких давлениях газа на колонке у входного отверстия. Для преодоления этих трудностей сконструировано много систем, полный обзор которых дал Х. Парнелл [35].

При многих работах нет необходимости точно знать количество вводимой жидкости. Важно вводить малые воспроизводимые количества, для чего применяется особое устройство (рис. 92) [2]. Система основана на конструкции Х. М. Теннея и Р. Дж. Харриса [43]. Проба вводится из микропипетки 8, наполняемой капиллярным действием и изготовляемой из стекла диаметром 0,48 см, которая укрепляется с помощью цемента Аралдит в шлифованном стальном стержне 7 диаметром 0,64 см. Хотя пипетка свободно проходит через кольцо 5, стальной стержень плотно закрывает доступ газу, так что затем можно открыть втулку 6 из нержавеющей стали и позволить пипетке пройти вниз, чтобы ее кончик, вводящий пробу, поместился точно в конус 2. Теперь газ, поступающий по вводящей системе 3, вынужден проходить через отверстие 9 в пипетке и очень быстро выталкивать пробу в объем 1. Как только проба внесена, пипетку вытягивают, чтобы можно было закрыть втулку. Открывать и закрывать втулку легче с помощью рукоятки, которая вставляется в одно из четырех отверстий 4. Проба выталкивается из пипетки в чашку 1, наполненную соответствующим материалом, таким как стеклянная вата, так что любые нелетучие компоненты улавливаются и не попадают в колонку 10.

Некоторые из применяемых детекторов обладают крайне высокой чувствительностью, поэтому требуемые количества пробы составляют микрограммы, и их невозможно вводить непосредственно в жидком виде. Поэтому исследователи прибегают к дроблению пробы. Миллиграммовые количества вводят в небольшую камеру и полностью испаряют. Затем поток газа, выходящий из камеры, разделяется в Т-образной трубке; основной его объем выбрасывается через отверстие, а малая часть проходит в колонку. Такая система описана Д. Х. Дести и др. [5]. Р. Д. Кондон [4] утверждал, что может быть достигнуто дробление вплоть до отношения 5000 : 1. Никаких других практических решений данной проблемы еще не найдено. Основной недостаток этого метода заключается в большом расходе газа.

Газы легче вводить в очень малых количествах, чем жидкости. В то время как 1 мг жидкости занимает объем около 1 мкм, та же масса газа содержится в объеме порядка 1 мл. Такие и меньшие количества можно точно вводить медицинским шприцем, но аппаратура для анализа газов обычно включает в себя некоторые виды капиллярных пипеток. Одно эффективное устройство, описанное Д. Г. Тиммсом и др. [44], показано на рис. 93. Когда рукоятка 1

находится в положении *A*, газ-носитель проходит через ввод *3* непосредственно в колонку, а газ пробы заполняет капилляр *2*. Когда рукоятку передвигают в положение *B*, несущий газ отводится через капилляр и переправляет содержащуюся там пробу в колонку.

Эта установка пригодна при наличии относительно большого количества пробы; для небольшого количества может быть применена, например, система, описанная Г. Ф. Харрисоном [15] и представленная на рис. 94. В калиброванную трубку *4* и прибор до

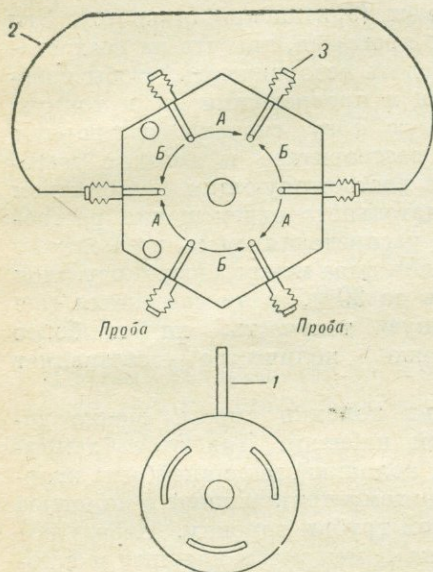


Рис. 93. Устройство для подачи пробы газа [44].

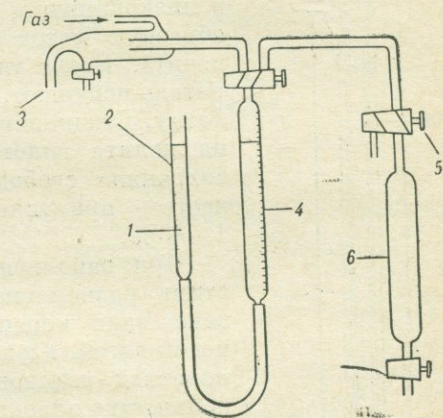


Рис. 94. Устройство для подачи пробы газа [15].

крана *5* вводят наполнитель *1* (ртуть), поднимая уровень *2*. Соответствующей установкой двух кранов часть пробы из сосуда *6* отводят в трубку *4*, а затем через вывод *3* в колонку.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ КОЛОНКА

В газовой хроматографии используют два типа колонок: собственно колонки и капилляры. Первые изготавливают из трубок любого подходящего материала, такого как стекло, медь, алюминий и нержавеющей сталь. Для работы при низких температурах пригодны также трубки из полихлорвинила. Внутреннее отверстие трубок может меняться от 3 до 6 мм. Встречаются трубки длиной до 730 см, хотя для большинства целей обычно оказывается достаточно 180—275 см.

Обычно изготавливают U- или W-образные трубки, реже в форме спирали. Короткие колонки (до 120 см) могут быть прямыми. Металлические колонки обычно выполняют в прямолинейной форме, а затем осторожно изгибают по соответствующей модели.

Колонки заполняют инертным материалом, на котором адсорбирована стационарная фаза. Инертная основа является материалом с большой удельной поверхностью; чаще всего используется форма диатомовых земель — целит. Для более эффективного разделения целит должен быть отсортирован; промышленность выпускает фракции разных размеров, причем наиболее широко применяются размеры 60—80, 80—100 и 100—120 меш (британский стандарт). Эти материалы довольно мягкие и легко крошатся, так что на всех стадиях нужно соблюдать осторожность, чтобы избежать ломки частиц и превращения их в тонкую пыль. Стационарную фазу сначала растворяют в низкокипящем растворителе и готовят тестообразную массу с соответствующим количеством целита. После тщательного перемещения растворитель испаряют, распределяя смесь по мелкому лотку. Стационарная фаза может адсорбироваться на целите вплоть до 30%, в то же время еще сохраняя свободную текучесть, но наиболее часто применяемое количество составляет 1—10%.

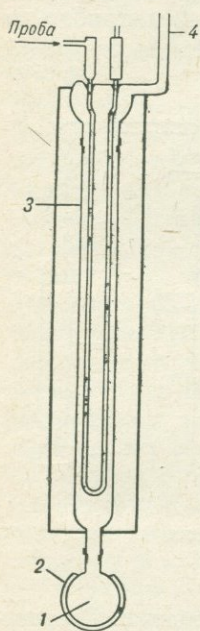


Рис. 95. Паровой нагревательный кожух.

При заполнении колонки смесью важно достичь равномерной набивки. Для этого закрывают один конец колонки стеклянной или кварцевой ватой, а к другому прикрепляют с помощью короткой резиновой трубки воронку. Небольшое количество порошка помещают в воронку и осторожным постукиванием (вручную или с помощью электровибратора) заставляют пройти в нижнюю часть колонки. Затем опять помещают в воронку небольшое количество порошка и повторяют процедуру.

Наполненную колонку можно рассматривать как серию очень тонких капилляров. М. Дж. Е. Голэй [12] предположил, что для разделения могут быть использованы отдельные отрезки простых капиллярных трубок из нержавеющей стали, меди, нейлона или стекла. Общая длина отрезков обычно составляет 30—150 м, внутренний диаметр — около 0,025 см. Стационарной фазой покрывают внутреннюю поверхность этих капилляров, давая раствору просачиваться с постоянной скоростью сквозь всю их длину. После испарения растворителя на стенке остается тонкая пленка стационарной фазы. При работе с такими колонками достигаются крайне высокие коэффициенты разделения.

За исключением случаев анализа газов или очень низкокипящих растворителей, температура колонки поддерживается высокой. Для этого применяют жидкостные бани, паровые кожухи, электрически нагреваемые воздушные бани и металлические блоки. Необходимо поддерживать постоянную температуру по всей длине колонки.

Многие исследователи предпочитают самые простые устройства — паровые кожухи. Типичное промышленное устройство показано на рис. 95. Соответствующий растворитель кипятится в колбе 1 с применением электрически нагреваемого покрытия 2. Пар поднимается по кожуху 3 и стекает обратно из холодильника 4. Если растворители имеют высокую температуру кипения, то можно применять воздушный холодильник. Вся установка хорошо изолирована термически.

Для кипячения важно использовать очень чистые растворители, так как примеси будут приводить к фракционной дистилляции в кожухе, в результате чего на отдельных его участках температура будет меняться. Очень удобны воздушные печи, но для поддержания постоянной температуры вокруг печи должен циркулировать воздух. Несомненно, что для низкотемпературного диапазона рядом преимуществ обладают жидкостные бани. Однако их использование ограничено, так как очень трудно найти жидкость, которая при температуре выше 150°C не давала бы ядовитых паров.

ДЕТЕКТОРЫ

Система обнаружения состоит из самого детектора и некоторых средств регистрации электрического сигнала. Существуют два основных класса детекторов.

1. Интегральные детекторы, реагирующие на общее количество вещества, выходящего из колонки. Хроматограмма, полученная с таким типом детектора, показывает величину сигнала G в зависимости от времени записи (рис. 96, а). Указанные детекторы имеют определенные преимущества при количественной работе, но не лишены и недостатков. В частности, с их помощью трудно точно определить центр выходящей зоны. Кроме того, если проба содержит составляющие с сильно различающимися концентрациями, высота ступеней может отличаться так сильно, что это затруднит определение веществ, находящихся в следовых количествах.

2. Дифференциальные детекторы, реагирующие в любой момент на концентрацию пара в газе-носителе (рис. 96, б). Приборы данного класса применяются шире. Любой детектор должен быть чувствителен к малым концентрациям пара в газе-носителе и быстро реагировать на изменения. Ниже рассмотрены детекторы этого типа.

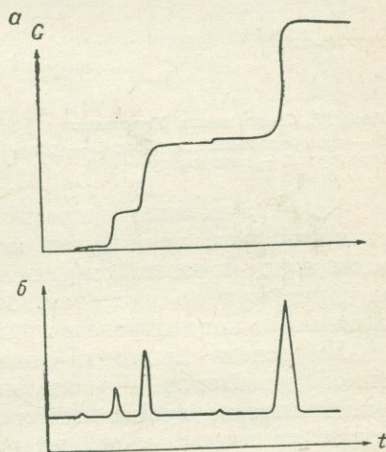


Рис. 96. Хроматограммы, полученные с интегральным (а) и дифференциальным (б) детекторами.

ДЕТЕКТОРЫ, РАБОТАЮЩИЕ НА ПРИНЦИПЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ (КАТАРОМЕТРЫ)

Название «катарометр» было введено Г. А. Шекспиром [40], который для определения чистоты газов использовал принцип теплопроводности: если горячее тело поместить в газ, количество тепла, отнятое от тела, будет зависеть от теплопроводности газа. Катарометр состоит из тонкой проволоки или проволок, изготовленных из металла с высоким коэффициентом сопротивления (платина или вольфрам), смонтированных в камеру, образованную в массивном блоке металла. Газ-носитель, содержащий компоненты, извлеченные из колонки, протекает через камеру над проволокой, нагретой проходящим через нее постоянным током. Температура проволоки определяется теплопроводностью окружающих газов. С изменением температуры проволоки меняется ее сопротивление, которое и измеряется. Обычно применяется дифференциальный способ, при котором в блок металла помещены две идентичные камеры, содержащие натянутые горячие проволоки. Через одну камеру проходит чистый газ-носитель, в то время как другая принимает газ, выходящий из колонки. Разность сопротивлений обеих проволок измеряется с помощью моста Уитстона, схема которого показана на рис. 97.

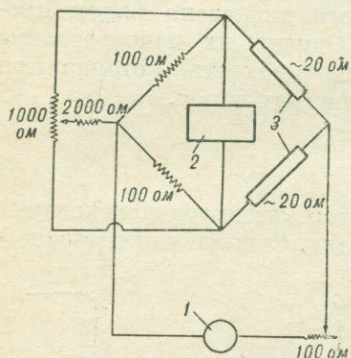


Рис. 97. Схема моста Уитстона.

1 — измерительный прибор; 2 — регистратор; 3 — катарометр.

Если из колонки выходит чистый газ-носитель, прибор не регистрирует изменения тока, но когда в газ-носитель поступает другой компонент, в соответствующем канале изменяется теплопроводность и через прибор идет ток. Величина изменения теплопроводности зависит от концентрации примеси в газе-носителе.

На основе принципа теплопроводности сконструировано много типов детекторов. До сих пор не опубликовано устройство, разработанное во время наших последних исследований. Детали конструкции представлены на рис. 98. В этом катарометре проволока охлаждается не только вследствие проводимости газа, но также из-за конвекции, радиации и проводимости через электрические провода. Целью создания любого прибора является максимальное снижение этих значений до величин, незначительных по сравнению с эффектом газовой проводимости. В правильно собранной парной ячейке эти вторичные эффекты в значительной степени скомпенсированы.

Чувствительность катарометра определяется рядом факторов.

1. Разница в теплопроводности газа-носителя и компонентов, извлекаемых с колонки. Теплопроводность смеси двух газов не

является линейной функцией концентрации. В газовой хроматографии это отклонение важно только тогда, когда извлекаются большие количества компонента; в большинстве же случаев соотношение можно рассматривать как линейное.

2. Температура проволоки, которая регулируется током, проходящим через нее. Чем больше ток, тем выше температура, которая, следовательно, отмечает любое изменение, происшедшее в теплопроводности газа.

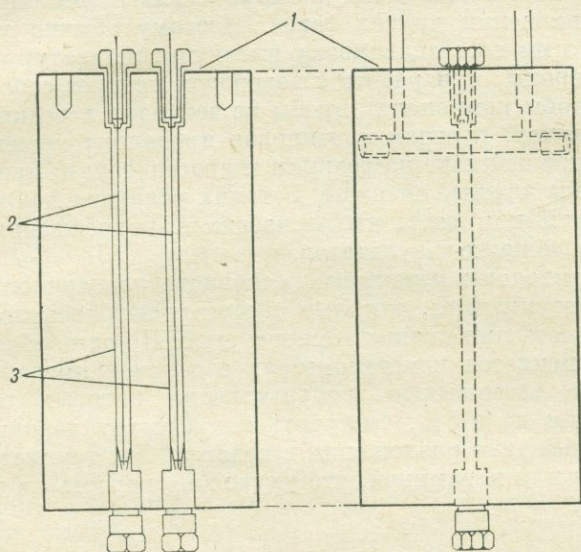


Рис. 98. Детали камеры катарометра с вольфрамовыми нитями.

1 — нагревательные камеры; 2 — вольфрамовые нити; 3 — кожухи из нержавеющей стали.

3. Температура блока катарометра. Уменьшение температуры стенок камер, содержащих проволоки, сопровождается увеличением чувствительности. Поэтому иногда удобно использовать блок катарометра при максимально низкой температуре, сообразуясь с необходимостью устранения конденсирования веществ на стенках камеры.

4. Объем камер, непосредственно влияющий на чувствительность катарометра. Когда с колонки извлекается небольшое количество компонента, оно может содержаться в малом объеме газа-носителя. Если он меньше эффективного объема камеры, то только часть проволоки сразу окружается компонентом. Это само по себе будет уменьшать чувствительность горячей проволоки в любой данный период времени.

Водород и гелий обладают по сравнению с другими газами и парами наибольшей теплопроводностью. Поэтому для аналитических работ, требующих максимальной чувствительности, именно их лучше

применять в качестве газов-носителей. На первых порах часто использовался азот, позволявший получать хорошие результаты разделения на колонке. С ростом требований к колонке значение азота упало.

В настоящее время для достижения наивысшей чувствительности работы ведутся в направлении использования водорода в качестве газа-носителя. Гелий в Англии не столь популярен (вследствие высокой стоимости). Высокая теплопроводность водорода приводит к тому, что проволока в катарометре теряет свое тепло быстрее, чем при применении других газов. Поэтому обычно увеличивают ток моста и этим восстанавливают высокую температуру проволоки. С другой стороны, при работе с водородом следует соблюдать осторожность, чтобы компоненты пробы не вступали в реакцию с детектором. Например, горячая платиновая проволока может оказывать каталитическое действие на реакции гидrogenизации; при этом могут быть получены ложные сигналы. В таких условиях должны использоваться гелий или азот, чтобы избежать повреждения детектора и получения ложных результатов.

Вместо проволочек в детекторах, основанных на теплопроводности, используют термисторы, которые обеспечивают несколько лучшую чувствительность при низких температурах. Но для собранной цепи, которая применяется в катарометрах с горячей проволокой, необходима пара термисторов, сопротивления которых различаются не больше чем на 1,5%. Получить такую пару довольно трудно. Далее, во избежание разложения в водороде эти термисторы покрывают стеклом или керамикой, что ухудшает скорость их температурной реакции.

ГАЗОВЫЕ ДЕНСИТОМЕТРЫ

Детектор, изобретенный А. Дж. П. Мартином и А. Т. Джеймсом [28], не получил заслуженного признания, вероятно вследствие сложности конструкции. Он был предназначен для сравнения плотностей чистого газа-носителя и компонентов, извлеченных из хроматографической колонки. Достоинство такого детектора заключается в том, что его реакция имеет простую взаимосвязь с молекулярной массой элюированных с колонки компонентов. Более того, этот детектор полностью нечувствителен к изменению скорости потока газа-носителя. Следовательно, поток газа может быть прерван в любое время, чтобы непосредственно ввести пробу на колонку. Недавно промышленность стала выпускать более простую модель прибора, что может привести к росту популярности такого способа обнаружения.

Нами сконструирован очень простой тип компенсатора газовой плотности, который оказался необычайно чувствителен к изменениям в газовом потоке, вызванным наличием компонентов различной молекулярной массы, и звлеченных из колонки *I* (рис. 99). Подобно всем другим газовым денситометрам, он основан на движении газов

с различной плотностью по отношению к газу-носителю вверх и вниз по каналам 2 и 6. Каждая легкая или тяжелая фракция соответственно ускоряет или тормозит потоки газа-носителя через термисторы верхний 3 или нижний 5 (или проволоки катарометра). Таким путем устранен контакт элементов детектора с компонентами, извлеченными из колонки.

В таком виде способ особенно пригоден для тех форм хроматографии, при которых из системы не может быть исключена вода.

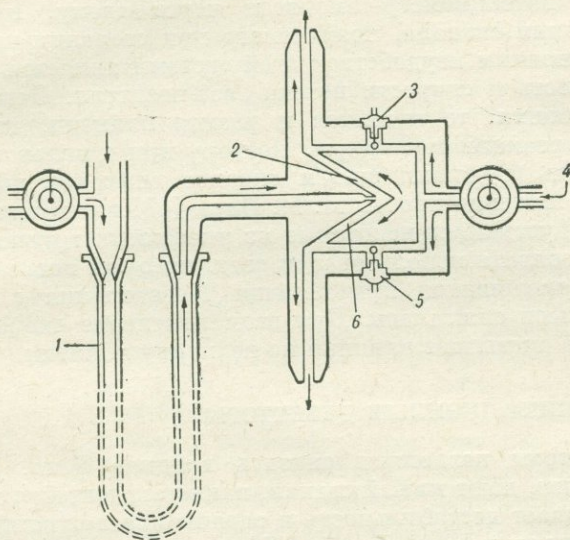


Рис. 99. Детали устройства компенсатора газовых плотностей конструкции Эванса У. Д.

Когда способ будет разработан полностью, он будет иметь огромное значение для геохимиков при исследовании органического вещества в породах, минералах и окаменелостях. Он явится также более удобным методом определения в породах и минералах содержания воды и двуокси углерода. Особенностью указанной конструкции является введение канала 6 (см. рис. 99) переменной длины, принимающего компоненты с наибольшей плотностью. Компонент, продвигающийся вдоль удлиненного канала, будет медленнее воздействовать на температуру горячей проволоки термистора, включенного в особый поток 4 газа-носителя, таким образом сводя возможность взаимодействия легкого компонента с более плотным к минимуму. Следует отметить, что это устройство применимо также для увеличения промежутка времени между выходом компонентов с колонок всех типов и введением их в детектор.

ПЛАМЕННОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

Этот детектор изобретен Р. П. В. Скоттом [39] и является, вероятно, одним из самых простых по конструкции. В первом варианте в качестве газа-носителя использовались водород или смесь водорода и азота, которые после прохождения через колонку сжигались небольшой струей в огороженном пространстве. Над пламенем помещалась тонкая проволока термопары, температура которой увеличивалась при выходе компонента из колонки. Ток с термопары попадал на потенциометр-самописец через схему, применяемую для компенсации сигнала, получаемого при сгорании чистого газа-носителя. Основным неудобством этой системы является ее крайняя чувствительность к скорости потока газа-носителя. Очевидно, если скорость меняется, то меняется и размер пламени, что приведет к изменению реакции термопары. Поэтому при использовании большинства типов вводящих систем главное внимание должно быть обращено на внесение пробы. М. М. Вирт [47] изготовил модификацию, которая устраняет некоторые из указанных трудностей. В качестве газа-носителя использовался азот, который после извлечения из колонки смешивался при помощи Т-соединения с водородом, после чего смесь сжигалась. При этом изменение скорости потока на колонке не оказывает влияния на величину пламени.

ПЛАМЕННОИОНИЗАЦИОННЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

Эти детекторы позволяют снизить влияние фона. Детекторы, описанные выше, дают малый сигнал, накладывающийся на большой фон, что вызывает нестабильность и ограничивает чувствительность. И. Г. Мак-Уильям и Р. А. Дьюар [30] разработали пламенноионизационный детектор, используя тот факт, что газы-носители, обычно применяемые в хроматографии, обладают гораздо большими ионизационными потенциалами, чем органические молекулы. Следовательно, можно создать условия, при которых проба, извлеченная из колонки, становится ионизированной, в то время как газ-носитель не претерпевает изменений. Конструкторы заменили термопару на управляющую сетку, приложили между сеткой и верхом горелки напряжение постоянного тока и с его помощью регистрировали изменения в электрическом сопротивлении пламени. Если сгорают чистые газы-носители, прибор регулируют так, что ионизация практически отсутствует. Следовательно, сопротивление между управляющей сеткой и концом горелки очень высоко и ток между ними не проходит. Когда из колонки извлекается органическое вещество, в пламени образуются ионы, способствующие прохождению тока, который может быть усилен и зарегистрирован.

Простейшее электрическое устройство, равное по чувствительности лучшим катарометрам, показано на рис. 100, а. Для получения наивысшей чувствительности сопротивление R может быть увеличено, напряжение с него можно подавать на соответствующий усилитель

с регистрируемым сигналом (рис. 100, б). И. Г. Мак-Уильям и Р. А. Дьюар [30] применили сопротивление до $1 \cdot 10^{10}$ ом и получили при этом сигнал, поддающийся оценке, от $1 \cdot 10^{-11}$ г петролейного эфира.

Этот детектор нечувствителен к изменениям скорости потока водорода и азота и не дает сигнала на постоянно присутствующие газы или воду, т. е. весьма пригоден для исследования водных растворов органических веществ. Хотя он еще не окончательно разработан, но, очевидно, может применяться для изучения границ нефти — вода в нефтяных месторождениях и, что еще более важно, применим к пробам, предназначенным для геохимического исследования морского дна.

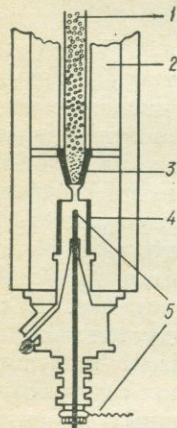


Рис. 101. Схема аргонного ионизационного детектора.

1 — хроматографическая колонка; 2 — нагреваемое покрытие; 3 — перемычка из силиконовой резины; 4 — радиоактивное кольцо; 5 — клеммы высокого напряжения.

2,5 см длиной и 1,25—2,0 см диаметром. На внутренней стенке помещена радиоактивная фольга. В первоначальном устройстве Лавлока это был источник ^{90}Sr на 10 мкюри. В ячейку вмонтирован изолированный электрод, представляющий собой медный стержень

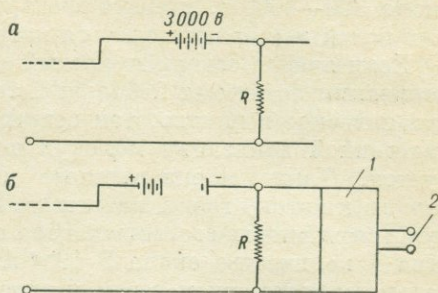


Рис. 100. Схемы пламенноионизационных детекторов.

1 — усилитель; 2 — выход на самописец.

Если аргон или любой другой из инертных газов поглощают ионизирующую радиацию, атомы газа возбуждаются до метастабильного состояния, имеющего относительно долгую продолжительность. В чистом газе эти метастабильные атомы переходят в нормальное основное состояние, испуская радиацию. В присутствии небольших следов других газов метастабильные атомы аргона могут передавать свою энергию при столкновении. Так как ионизационные потенциалы большинства органических соединений ниже, чем потенциал возбуждения аргона, эти молекулы легко ионизируются.

На рис. 101 показан простейший детектор, основанный на указанном принципе. Сама ячейка является металлическим цилиндром около 2,5 см длиной и 1,25—2,0 см диаметром. На внутренней стенке помещена радиоактивная фольга. В первоначальном устройстве Лавлока это был источник ^{90}Sr на 10 мкюри. В ячейку вмонтирован изолированный электрод, представляющий собой медный стержень

На рис. 101 показан простейший детектор, основанный на указанном принципе. Сама ячейка является металлическим цилиндром около 2,5 см длиной и 1,25—2,0 см диаметром. На внутренней стенке помещена радиоактивная фольга. В первоначальном устройстве Лавлока это был источник ^{90}Sr на 10 мкюри. В ячейку вмонтирован изолированный электрод, представляющий собой медный стержень

диаметром 3 мм с закругленным концом. При обычном использовании между электродом и корпусом поддерживается разность потенциалов около 300—1000 в, причем электрод является анодом. Для некоторых целей может применяться напряжение вплоть до 2000 в.

Если ячейка содержит чистый аргон, то вследствие его частичной ионизации возникает небольшой ток, но когда с колонки поступает органическое вещество, ток возрастает, главным образом благодаря наведенной ионизации молекул вещества, усиливается и регистрируется. Такие ионизационные детекторы фактически нечувствительны к потоку газа и давлению. По утверждению Дж. Е. Лавлока, чувствительность соответствовала обнаружению органического вещества в количестве около $5 \cdot 10^{-9}$ г. Ячейка относительно нечувствительна к остаточным газам и воде, хотя последняя уменьшает чувствительность других веществ, появляющихся во время вымывания. Поэтому из аргона необходимо удалять все следы воды.

Позднее были разработаны миниатюрные модификации прибора, что привело к повышению чувствительности и сделало ячейку более пригодной для использования с капиллярными колонками.

ПОЛНЫЙ КОМПЛЕКТ ОБОРУДОВАНИЯ

Выбор прибора в значительной степени зависит от предстоящих работ. Если исследуются сложные пробы с большим числом компонентов для разделения, обычно требуются длинные колонки и очень малые пробы. Это делает неизбежным применение одного из чувствительных ионизационных детекторов, которые в наши дни используются в большинстве приборов, изготавливаемых промышленностью. При анализе смеси газов применяется катарометр, который популярен у исследователей, конструирующих свои собственные приборы.

Для регистрации применяются многие типы самописцев. Если регистрируется прямой сигнал с катарометра, рекомендуется использовать чувствительный потенциометрический самописец, имеющий отклонение по всей шкале от сигнала 1 мв. Если сигнал с детектора усиливается, тип самописца будет зависеть от выходных характеристик усилителя.

Современное развитие промышленных приборов идет в направлении разработки более универсальной аппаратуры, позволяющей применять заполненные или капиллярные колонки с детекторами любых типов.

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

При строго стандартизованных условиях вещество извлекается с колонки всегда в определенное время после введения пробы или прохождения строго определенного объема газа-носителя. Эти параметры соответственно известны как «время удерживания» и «удерживающий объем».

Удерживающее время легко рассчитывается по скорости самописца и позволяет быстро сравнивать составы смесей органических соединений. Этот метод применим в условиях одной лаборатории, где работники, как правило, ориентировочно знают состав проб, но имеет весьма ограниченное значение для обмена информацией между лабораториями. Дело в том, что продолжительность времени, принятого для регистрации данных, зависит от скорости потока газа, температуры колонки, общего количества стационарной фазы в колонке, объема мертвого пространства и падения давления на колонке. Эти условия трудно дублировать между двумя лабораториями. Можно получить более точные значения, если рассчитать удерживающий объем с введением поправок за падение давления на колонке и массу стационарной фазы колонки.

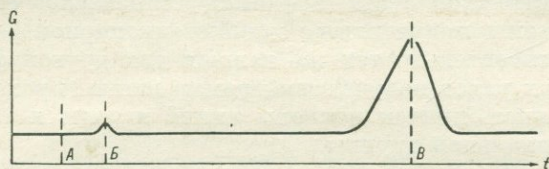


Рис. 102. Типичная хроматограмма.

На рис. 102 представлена хроматограмма пробы, внесенной в точке А. Спустя короткое время хроматограмма показывает небольшой пик В, обусловленный незначительным количеством воздуха, который почти всегда поступает с пробой. В газо-жидкостной хроматографии воздух беспрепятственно проходит через колонку, так что объем, представленный интервалом времени АВ, может рассматриваться как мертвый объем колонки. Компонент, представляющий аналитический интерес, появляется с его элюционным пиком в В.

В объем V , представленный BB , сначала вносят поправку на эффект перепада давления на колонке

$$V_p = V \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(p_1/p_0)^2 - 1}{(p_1/p_0)^3 - 1},$$

где p_0 — существующее на колонке давление; p_1 — давление на входе в колонку.

Тогда

$$V_{\text{испр}} = V_p / W_L,$$

где W_L — масса стационарной фазы колонки.

Таким образом, исправленный удерживающий объем не зависит от некоторых переменных величин и может быть зарегистрирован.

Лучше всего выражать исправленные удерживающие объемы относительно внутреннего стандарта. Подходящее вещество добавляют к пробе и из одной хроматограммы получают значения для пробы и стандарта. Затем их отношение рассчитывают и записывают вместе с подробными данными о колонке и ее рабочих условиях.

При всех операциях объем газа должен замеряться на выходе из колонки. В качестве внутренних стандартов дискуссионная группа Комитета газовой хроматографии рекомендовала в 1956 г. следующие соединения: 1-*n*-бутан, 2,2,4-триметилпентан, бензол, параксилол, нафталин, метилэтилкетон, циклогексанон, циклогексанол.

Были установлены некоторые взаимоотношения, существующие между членами гомологических рядов соединений, которые иногда могут оказать помощь в идентификации неизвестного материала. Когда логарифм удерживающего объема нанесен на график относительно числа CH_2 -групп в парафинах, эфирах, спиртах, кетонах и т. д., то для каждой группы получается линейная зависимость (если для получения хроматограмм использовать соответствующую стационарную фазу). Для облегчения идентификации специфических групп А. Т. Джеймсом и др. [20] было установлено, что если удерживающие объемы, полученные с одной стационарной фазой, нанести графически относительно тех же данных для другой фазы, то для гомологических рядов получаются прямые линии, проходящие через начало координат, причем наклоны линий являются характеристиками функциональной группы.

Методы, описанные ранее, пригодны для целей идентификации только в том случае, если работник имеет общее представление о составе пробы. Для совершенно неизвестных материалов нужно использовать другие способы. Можно получить масс-спектр компонента, если через масс-спектрометр пропустить эффуэнт колонки. Б. Т. Витхам [48] применил такой способ при анализе фракции нефти, кипящей в интервале 170—260° С. Другой метод непосредственной идентификации заключается в отборе индивидуальных компонентов в холодную ловушку и исследовании их с помощью методов инфракрасной абсорбции. При использовании этого метода необходимо применение относительно большой пробы.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Если применяются дифференциальные детекторы, количественные анализы основываются на оценке пиков хроматограммы. Более эффективным является измерение площади, ограниченной пиком, но часто успешно может быть использована только высота. Для измерения площади применяются несколько методов, самый прогрессивный из которых — электронное интегрирование во время записи хроматограммы — обеспечивает получение весьма стабильной базисной линии. Другой метод заключается в вырезании площадей, ограниченных пиками, из ленты самописца и их взвешивании. Третий метод представляет собой приближенное вычисление площади измерением высоты пика и его ширины при половинной высоте и перемножением полученных величин.

Этот способ достаточно удовлетворителен для довольно широких пиков, которые можно получить в ходе работы самописца с большей скоростью. Однако при узких пиках неточность, присущая изме-

рению очень малой ширины, пропорционально возрастает, и более точным критерием для оценки количества соответствующего компонента будет одна высота пика. Зная высоту пика или площадь для искомого компонента, их следует сопоставить с его количеством. Обычно это достигается анализом стандартов и построением стандартных кривых с нанесением на график площади пиков относительно известной концентрации. Рекомендуется использовать внутренние стандарты. При этом к стандартным пробам и смесям добавляется в одной и той же концентрации какое-либо вещество, ранее в них отсутствовавшее. Затем пики полученных хроматограмм измеряют количественно, исходя из концентрации вещества, добавленного в качестве внутреннего стандарта.

Эти способы применяют в случае определения в пробах концентрации нескольких компонентов. При полных массовых анализах большого числа проб более экономично откалибровать чувствительность детектора по различным компонентам и вычислять полные анализы, используя следующее уравнение:

$$C_x = \frac{a_x s_x}{a_1 s_1 + a_2 s_2 + \dots + a_n s_n},$$

где C_x — концентрация компонента x ; a_1, a_2, a_x, a_n — площади, ограниченные отдельными пиками; s_1, s_2, s_x, s_n — калибровочные константы.

ВЫБОР СТАЦИОНАРНОЙ ФАЗЫ

Г. А. П. Тьюн [46] составил список более 50 веществ, используемых для так называемых стационарных фаз, и привел некоторые практические указания для ряда типичных веществ, выпускаемых промышленностью в специально обработанном виде. При выборе стационарной фазы наиболее важными свойствами, которые должны быть приняты во внимание, являются летучесть и полярность. При рабочей температуре колонки стационарная фаза должна обладать очень низким давлением паров, иначе вещество будет улетучиваться, быстро исчезая, так что колонку придется часто обновлять. Кроме того, постепенное поступление стационарной фазы в струю газоносителя приведет к снижению чувствительности детектора.

На колонке, изготовленной с полярной стационарной фазой, полярные пробы будут избирательно задерживаться. Если используются неполярные вещества, такие как сквалан или силиконовое масло, неполярные компоненты проб разделяются в восходящем порядке точек кипения. Когда анализируются постоянные газы, обычно применяют газо-твердую хроматографию, а наиболее распространенными стационарными фазами служат активированный древесный уголь, силикагель и молекулярные сита. Последние состоят из синтетических цеолитов, из которых удалена кристаллизационная вода. Эффект нагрева приводит сито в состояние однородной сетки с отверстиями молекулярного размера для данного

вещества. В таком виде молекулярные сита теперь выпускаются промышленностью (4, 5 и 13 Å). Числа относятся к диаметру отверстий в ангстремах, и размер определяет селективные адсорбционные свойства сита. Интересно, что адсорбционные характеристики этих искусственных цеолитов подобны природным минералам. Следовательно, использование их в газовой хроматографии проливает свет на те свойства, в силу которых газы содержатся в расплавленных лавах, и форму, в которой они остаются в застывших вулканических породах.

ПИРОХРОМАТОГРАФИЯ

Возможность извлечения с помощью нагрева летучих веществ из пород и минералов привела к развитию пирохроматографии [9]. В течение многих лет исследователи применяют для углеводородов с высокой температурой кипения предварительный нагрев, чтобы дать им возможность в летучем состоянии поступать в газохроматографическую колонку. Соответствующие температура и давление позволяют углеводородам медленно проходить колонку в качестве отдельных компонентов, которые можно идентифицировать детектором. В токе аргона образец может быть мгновенно нагрет до очень высокой температуры без заметного пиролитического разложения. Начаты работы по созданию микроречи для дистилляции небольших образцов пород и минералов.

ЯЧЕЙКА ПИРОЛИЗА

Первая сконструированная ячейка состояла из спирали сопротивления из нихромовой проволоки, сваренной на стеклянном стержне, удерживающемся в основании стеклянной пробки. Все в целом вставлялось в верхнюю часть обычной разделительной колонки, предназначенной для работы при температурах выше 200° С. При эксплуатации эта конструкция оказалась ненадежной вследствие несовершенства соединения между проволокой сопротивления и подводкой тока. Со временем был разработан прибор (рис. 103) для малых проб пород и минералов, а также таких материалов, как уголь и битум. Более того, при использовании миниатюрного серебряного или платинового тигля может быть определена масса пробы до и после пиролиза. Таким путем можно получить достаточно точную оценку количества летучих веществ, удаленных из образца, и впоследствии исследовать под микроскопом результат воздействия пиролиза на образец. Ячейка для пиролиза за 1 сек разогревается примерно до 600° С. Для контроля продолжительности нагрева в электрическую цепь включено реле времени.

С применением подобного оснащения В. Х. Паррис и П. Д. Холланд [33] сконструировали стеклянный зонд с нагреваемой катушкой нихромовой проволоки. Эта удобная и простая ячейка пиролиза была усовершенствована К. Е. Р. Джонсом и А. Ф. Мойлесом [21],

которые разработали схему зажигания, чтобы точно контролировать степень мгновенного нагревания образца. В обоих случаях не удается избежать возможности каталитической реакции, которая может иметь место при таких высоких температурах между образцом и нихромовой проволокой. Это обстоятельство и желание определить массу образцов заставили ввести маленький конический серебряный тигель (см. рис. 103). Было найдено, что косвенное нагревание в таком тигле подавляет каталитические реакции, имеющие место в ячейках для пиролиза.

Для развития пирохроматографии в аналитических целях основное значение имела степень разрушения анализируемого вещества при высоких мгновенных температурах. В. Х. Паррис и П. Д. Холланд [33] применили этот метод для исследования смолистых и пластических материалов. Они наглядно показали, что этим способом без серьезного влияния со стороны продуктов разложения могут исследоваться смеси органических веществ с температурами кипения примерно до 400° С. Четкие хроматограммы фракций ксиленола, используемых в производстве отверждаемых лаков, подтвердили преимущество пирохроматографии. Более того, они являются убедительным доказательством применимости метода для характеристики различных типов пластиков и для контроля сырья, применяемого в их производстве.

К. Е. Р. Джонс и А. Ф. Мойлес [21] распространили хроматографию на исследование синтетических полимеров без применения экстракции органическими растворителями. Они также наглядно показали, подвергая пиролизу гомополимер стирола, что хроматограммы, полученные на миллиграммовой шкале, давали 90% мономера, а на микрограммовой он обнаруживался практически количественно. Ими также исследовался каталитический эффект поверхности нити накала на образцы, подвергающиеся пиролизу. Так, они установили, что пирохроматограмма микроколичеств гомополимеров стирола и метилметакрилата, полученная с применением позолоченной проволоки, выглядит несколько проще, чем при использовании простой нихромовой проволоки. Однако очевидных различий при пиролизе с нихромовой, позолоченной платиновой и платиновой нитями накаливания установлено не было [21]. Для подтверждения этого были исследованы пробы смеси ксиленола, нафталина, 1-метилнафталина, 2-метилнафталина, 2,3-диметилнафталина и 2,6-диметил-

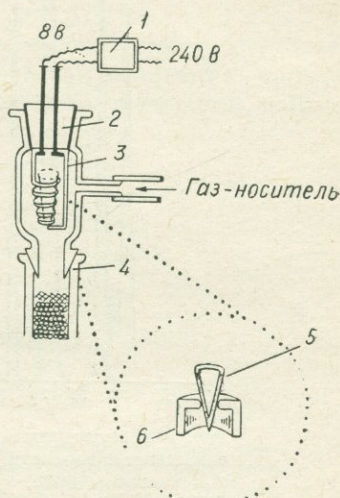


Рис. 103. Нагревательный элемент пиролизической ячейки.

1 — таймер; 2 — стеклянный изолятор; 3 — нагревательный элемент; 4 — ввод в заполненную колонку; 5 — серебряный или платиновый тигель; 6 — подставка.

нафталина с применением ячейки (см. рис. 103) обычным введением жидкости в колонку для газовой хроматографии. При этом получена хроматограмма, представленная на рис. 104, б. То же количество смеси, подвергавшееся пиролизу в коническом серебряном тигле, образовало хроматограмму, в которой все шесть компонентов представлены отдельными пиками (рис. 104, а).

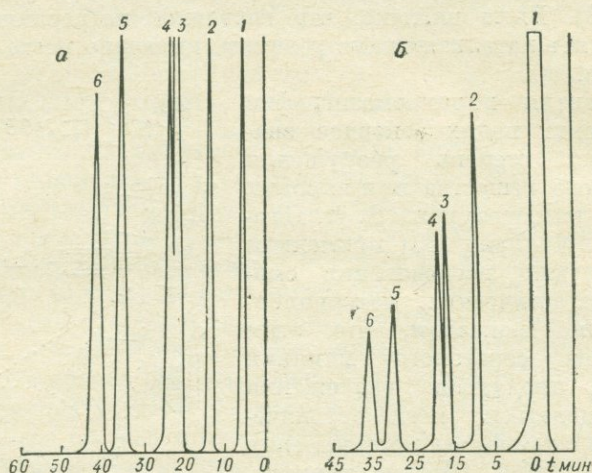


Рис. 104. Пирограмма (а) и соответствующая хроматограмма с введением жидкости (б). Состав смеси ($t_{\text{кип}}^{\circ}$): 1 — ксилол (140°C); 2 — нафталин (217°C); 3 — метилнафталин (240°C); 4 — 2-метилнафталин (245°C); 5 — 2,3-диметилнафталин (260°C); 6 — 2,6-диметилнафталин (265°C).

ПРИМЕНЕНИЕ В ГЕОХИМИИ

Применение пирохроматографии в органической геохимии позволило решить ряд минералогических задач при наличии малого количества вещества. Например, опал всегда рассматривался как минерал, обладающий характерной окраской вследствие внутренних отражений и преломлений между составляющими его слоями микрокристаллического кремнезема. Пирохроматограммы австрийского и южноамериканского опалов показали несомненное наличие органических веществ (рис. 105). В результате пиролиза образцы опала утратили свою опалесценцию. Следовательно, разумно предположить, что опалесценция опалов связана с пленками органического вещества*. Такое объяснение находилось бы в соответствии с неустойчивой природой опалесценции, которая может быть легко разрушена нагреванием опала. Образцы мохового агата (см. рис. 104) дали похожие хроматограммы и также потеряли свою окраску при

* Другой причиной исчезновения опалесценции может быть раскристаллизация коллоидных частиц микрокристаллического кремнезема при нагреве опала для выделения органических веществ. — *Прим. ред.*

пиролизе. Очевидно, что и окраска мохового агата обусловлена присутствующим в минерале органическим веществом.

Было подтверждено, что окраска плавикового шпата «Голубой Джон» обусловлена присутствием органического вещества [11]. Тот факт, что растворители не удаляют все включения, заставляет предположить присутствие некоторых типов углеводородов, значительно различающихся по растворимости. Если нагреть любой кусок шпата «Голубой Джон», ощущается запах битума [11]. Пирохроматография установила наличие в образцах голубого плавикового шпата десяти углеводородов (см. рис. 105, *д*).

С помощью пирохроматографии можно изучать также воздействие органического вещества на минерализацию в осадочных породах. Типичным примером является исследование органического вещества

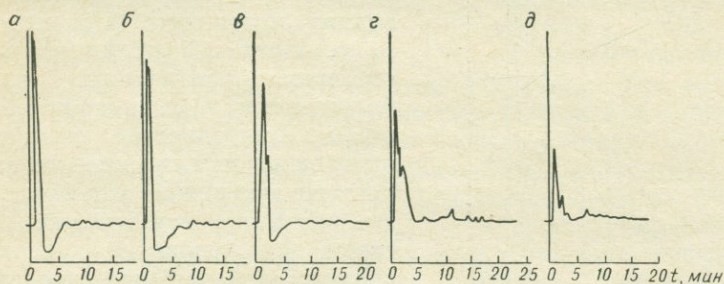


Рис. 105. Пирохроматограммы коричневого опала (*а*), многокрасочного опала (*б*), мохового агата (*в*), аутигенного кварца (*з*) и плавикового шпата «Голубой Джон» (*д*).

кристаллов кварца, найденного в осадочных породах. Аутигенные кристаллы кварца довольно обычны в известняках. Рост этих кристаллов в природных условиях предполагает некоторую связь с биогенными процессами, вовлеченными в образование известняков. Типичный образец аутигенного кварца, извлеченный из известняка каменноугольного периода, был введен в ячейку для пиролиза. Во время и после извлечения применялись абсолютно чистые пинцеты, чтобы избежать загрязнения поверхности кристалла. Пиролиз дал хроматограмму, показанную на рис. 105, *з*, которая указывает на существование в кристалле 13 органических соединений. Это подтверждает результаты, полученные при искусственном изготовлении кварца посредством гуминовых кислот и аденозина [8].

Подобные исследования подтвердили открытие Дж. С. Харрингтона [14], что асбестовый минерал крокидолит содержит 3,4-бензпирен, масляно-восковые составляющие и 9 аминокислот. Это важнейшее открытие является причиной пересмотра происхождения некоторых других видов волокнистых минералов, которые до сих пор рассматривались как продукты метаморфизма.

Применение пирохроматографии к осадочным породам иллюстрируется анализом песчаника Бикон Сэндстоун, взятого на м. Ройдса в Антарктике [6]. Анализ проводился для исследования этой

обширной серии осадочных пород на нефть. Песчаники толщиной 1070 м простираются через Восточную Антарктику в районе Большого Сбросового Откоса. Непрерывная цепь, состоящая из почти горизонтальных пластов, прослоенных долеритовыми пластовыми интрузиями, характеризует слоистые горы этой площади на протяжении более 1600 км.

Образец из этой серии представляет собой светлый весьма грубозернистый твердый кварцит с многочисленными небольшими гальками. Сортировка довольно плохая, и размер зерен меняется от 10 мм до шлама в трещинах осадочной породы. Основная часть гальки представлена естественным кварцем; встречаются также гранит, гнейс, сланец и кварцит. Цемента очень мало. Хотя небольшая часть зерен окаймлена вторичным кварцем, большинство объединено по обычным краям. Спорадически распределены небольшие известковые включения, а также маленькие раковины, часто выложенные известковым веществом. Рентгеновский анализ вещества такой раковины показал, что это щелочной полевоы шпат, обогащенный альбитом.

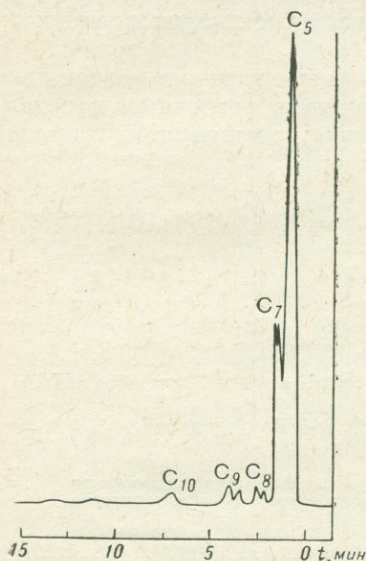


Рис. 106. Пирограмма образца песчаника Бикон Сэндтоун.

Особый интерес представляют агрегаты сфена с хорошо развитыми гранями. Хотя этому минералу обычно не придается метаморфического значения, ясно, что он начал

кристаллизоваться при более высоких температурах, чем ассоциированный эпидот, минимальная температура образования которого составляет 160°C . Если рекристаллизация сфена и кварца происходила в одно и то же время, температура образования кварцита должна была превышать 160°C .

По существу, это кварцит низкой пористости, отвердевание и ассоциация которого с долеритовыми интрузиями, на первый взгляд, исключают возможность существования углеводородов. Более того, образец обрабатывали фтористоводородной кислотой, чтобы найти в нем микроорганизмы, такие как динофлагеллаты. Никаких следов этих или других микроорганизмов найдено не было. Тем не менее семь измельченных до порошка образцов были подвергнуты пирохроматографии, и все они дали идентичные хроматограммы (рис. 106). Из десяти извлеченных из образца соединений пять состоят из парафинов в пределах от C-5 до C-10, остальные пока еще не идентифицированы. Эти нефти отличаются от природных нефтей обычных осадочных пород не только отсутствием легкой

фракции, но также узким диапазоном их точек кипения, а от нефтей метаморфизованных пластов — отсутствием нафталиновых или фенольных соединений. Другими словами, они являются не первоначальными или остаточными, а, вероятно, мигрирующими, конденсировавшимися в этих песчаниках.

Присутствие сфена заставляет думать, что во время метаморфизма долеритовые песчаник подвергся термическому воздействию при температуре свыше 160°C . В соседних с интрузиями породах должны развиваться более высокие температуры, сопровождающиеся гидротермальной активностью, вызванной водой захваченных осадков. Следовательно, процесс, подобный дистилляции пара, заставит летучие составляющие осадочных пород мигрировать горизонтально и вверх сквозь термический ореол и конденсироваться, как только они попадут в породы с температурой ниже их точки кипения. Такие термодинамические процессы объясняют узкий диапазон насыщенных углеводородов, найденных в исследуемом образце. Тот факт, что точка кипения наивысшего из зарегистрированных парафинов С-10 составляет 174°C , что очень незначительно выше минимальной температуры, указываемой для сфена, подтверждает такую гипотезу.

Более того, такое объяснение, видимо, показывает, что эта большая вертикальная серия сходных структур верхнепалеозойских и мезозойских осадочных пород может вполне включать материнские породы, перспективные на нефть. К сожалению, насколько нам известно, не существует структур, способных концентрировать такую нефть в месторождения, но они могут быть стратиграфическими ловушками.

Исследование органических остатков известняков иллюстрируется изучением условий отложения серии известняков Линкольншира среднеюрского периода, простирающихся через восточную и центральную области Англии [13]. Применяя пиролитическую ячейку (см. рис. 103), Р. К. Гунн и Б. С. Купер показали, что известняки содержат органическое вещество, близко напоминающее битум оз. Тринидад (рис. 107). Известняки дали углеводороды вплоть до С-7, причем были идентифицированы основные ароматические: бензол, толуол, этилбензол, ксилол и нафталин. Имелись также значительные количества кислородсодержащих соединений с точками кипения между 100 и 200°C . При использовании общепринятых методов экстракции растворителями не было обнаружено свободных фенолов, но после сплавления экстрактов с гидратом окиси калия в атмосфере азота пиролитической ячейки были установлены *p*-оксибензойная и ванилиновая кислоты. Р. К. Гунн и Б. С. Купер заключили, что органические вещества в этих известняках непосредственно связаны с глинистыми составляющими, вероятно с алюмосиликатами, в виде ароматических основных комплексов.

Распространение методов пирохроматографии на изучение органического вещества окаменелостей, геохимию угля мацералов и оценку органических составляющих осадочных пород открывает большие возможности. Например, проба граптолитового сланца,

содержащая *Didymograptus murchisoni*, была использована для исследования возможного органического составляющего окаменелости. В небольшом обломке черешка листа папоротника было обнаружено свыше 14 органических соединений, среди них аминокислота — аланин. Это первые данные об аминокислотах граптолитов. Оказалось, что внешняя поверхность головного щита трилобита *Phacops* содержит шесть углеводов, а анализ двух образцов

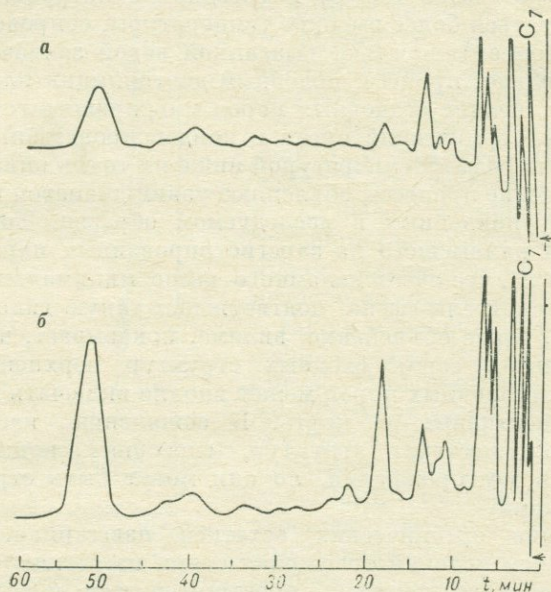


Рис. 107. Пирохроматическое сравнение битума Тринидада (а) и извлеченного из известняка Линкольншира (б) [13].

Характеристики колонок: 10% апиезон М, 100° С, аргонный детектор при напряжении 1750 в.

рыбы из песчаника Олд Ред Сэндстоун показал, что они до сих пор содержат значительные количества биогенного вещества.

Возможно, что наибольшее значение пирохроматографии заключается в ее использовании для оценки петрологии углей. Так как этот метод позволяет анализировать чрезвычайно малые образцы, его можно сравнить с микрохимическим зондированием. Типичным примером является сравнительное изучение углей пермо-карбона, типичных для Лавразии и Гондваны. Были выбраны угли верхнего твердого пласта каменноугольного бассейна Ноттингемшира и основного пласта угольного бассейна Витбанк в Южной Африке. Первый является наивысшим пластом в середине угольной свиты с толщиной от 140 до 170 см, в то время как второй находится в середине серии Экка системы Карру.

Малый выход дистиллятов этих битуминозных углей (даже в молекулярном дистилляторе) при температурах, ниже которых начинается разложение, показывает, что они являются сетчатыми полимерными структурами с обычными связями или смесями больших молекул с высокими точками кипения. Поэтому были предприняты

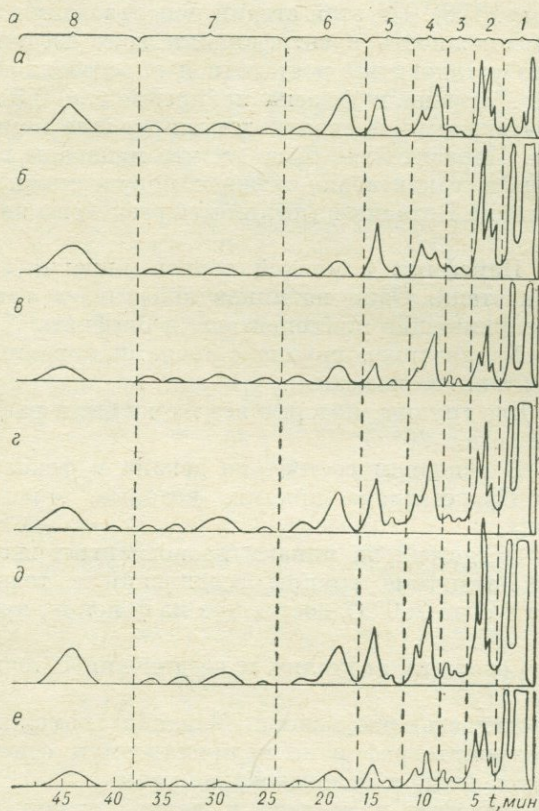


Рис. 108. Пирохроматограммы мацералов верхнего твердого пласта Ноттингемшира (а — витрена, б — дюрена, в — фюзена) и основного пласта бассейна Витбанк (г — витрена, д — дюрена, е — фюзена).

некоторые попытки отогнать уголь в вакууме. При этом получены сильно различающиеся результаты. В немногих случаях, когда были отогнаны индивидуальные составляющие, витрен, дюрен и фюзен, было найдено, что состав их изменяется постепенно (за исключением фюзена). Так как такие наблюдения противоречат отличительным петрографическим признакам этих мацералов, они были подвергнуты пиролизу в токе аргона, а летучие вещества анализировались парофазной хроматографией. Летучие составляющие угля быстро вводились в ток аргона при температуре около 800°C в ячейке пиролиза. Известно, что при использовании стандартных

веществ с высокими точками кипения пирогенетическое разложение удивительно мало. Исходя из ранних работ по вакуумной дистилляции следовало ожидать, что выделятся большие объемы метана, углекислого газа и воды [18]. Наоборот, хроматограмма обнаружила наличие парафинов наряду с насыщенными и ненасыщенными углеводородами (рис. 108). На этой стадии использования нового метода не доказана возможность идентификации всех соединений, но некоторые можно установить с достаточной определенностью. Так как пробы витрена, дюрена и фюзена не превышали 0,3 мг, очевидно, что пирохроматограммы показали доминирующие компоненты каждого мацерала. Поразительно было то, что мацералы верхнего твердого пласта были удивительно схожи с полученными из основного угольного бассейна Витбанк и могли быть разделены на восемь групп (рис. 108).

Группа 1. Парафины с низкой точкой кипения, разбавленные элюатом метаноэтана. Один из пиков показывает триметилпентан. Включены низкокипящие циклопентаны и олефины.

Группа 2. Характерная группа с точками кипения выше 65°C , включающая этилциклогексан.

Группа 3. Две группы, которые все же не были разделены, с точками кипения выше 80°C .

Группа 4. В основном состоит из декана и фенола.

Группа 5. Представлена пиками, которые, вероятно, соответствуют ксилолу.

Группа 6. Представлена пиками неопознанных веществ.

Группа 7. Различные группы соединений с точками кипения в диапазоне от 140 до 200°C , состоящих из фенолов, крезолов и жирных кислот.

Группа 8. Содержит нафталин и соединения с точками кипения выше 218°C .

Можно предвидеть, что вскоре окажется возможным перевести этот вид пирохроматографии на количественную основу и пролить свет на происхождение и использование угля.

Пирохроматография находится в ранней стадии развития, но в ближайшем будущем определено охватит широкое многообразие геохимических изысканий. Накопленные знания, существующие сейчас благодаря применению газовой хроматографии помогут развитию высокотемпературных методов. Для непосредственной оценки различных типов нефти метод дает значительные преимущества. Из работ, находящихся в процессе разработки, кажется вероятным, что в ближайшем будущем можно будет с помощью пирохроматографии характеризовать органические составляющие материнских пород месторождений нефти. Пирохроматография может быть применена и для идентификации органических составляющих морской воды, а также для исследования органических составляющих метеоритов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ambrose D., Ambrose B. A. Gas chromatography. London, Newnes, 1961. 176 p.
2. Brealey L., Elvidge D. A., Proctor K. A. — Analyst, 1959, № 84, p. 221.
3. British drug houses. Spot tests. British drug houses, Poole, 1958. 84 p.
4. Condon R. D. — Anal. Chem., 1959, № 31, p. 1717.
5. Desty D. H., Goldup A., Swanton B. H. F. — J. Inst. Petrol., 1959, № 45, p. 624.
6. Elliott R. B., Evans W. D. — Nature, 1963, № 199, p. 686.
7. Evans W. D. — Proc. Geol. Am., 1963, № 1608, p. 119.
8. Evans W. D. Experimental pedology. 1964.
9. Evans W. D., Cooper B. S., Gunn R. K. Proc. intern. conf. organic geochem. Milan, 1963. 417 p.
10. Feigl F. Spot tests. Amsterdam, Elsevier, 1954, 600 p.
11. Ford T. D. — Proc. Yorkshire Geol. Soc., 1955, № 30, p. 35.
12. Golay M. J. E. Gas chromatography. London, Butterworth, 1958. 406 p.
13. Gunn R. K., Cooper B. S. — Proc. Intern. Conf. Org. Geochem. Milan, 1963, 147 p.
14. Harrington J. S. — Nature, 1962, № 193, p. 43.
15. Harrison G. F. Vapour phase chromatography. London, Butterworths, 1956. 206 p.
16. Hartley J., Pretorius V. — Nature, 1958, № 181, p. 177.
17. Hopkins, Williams Ltd. Organic reagents for metals. Essex, Hopkins and Williams, 1964, vol. 1. 199 p.; vol. 2, 275 p.
18. Howard H. C. Chemistry of coal utilisation. New York, N. Y., Wiley, 1947, vol. 1. 506 p.
19. James A. T., Martin A. J. P. — Biochem. J., 1952, № 50, p. 679.
20. James A. T., Martin A. J. P., Smith G. H. — Biochem. J., 1952, № 52, p. 238.
21. Jones C. E. R., Moyles A. F. — Nature, 1961, № 191, p. 663.
22. Jost W. Diffusion. New York, N. Y., Academic Press, 1960, p. 282.
23. Keulemans A. I. M. Gas chromatography. New York, N. Y., 2nd ed. Reinhold, 1959. 305 p.
24. Kirchner J. G., Miller J. M., Keller G. J. — Anal. Chem., 1951, № 23, p. 420.
25. Kuhn R., Winterstein A., Lederer E. Hopper-Seyler's Physiol. Chem., 1931, № 197, p. 141.
26. Lederer E., Lederer M. Chromatography. Amsterdam, Elsevier, 1957. 712 p.
27. Lovelock J. E. — J. Chromatog., 1958, № 1, p. 35.
28. Martin A. J. P., James A. T. — Biochem. J., 1956, № 63, p. 138.
29. Martin A. J. P., Syngge R. L. M. — Biochem. J., 1941, № 35, p. 1358.
30. McWilliam I. G., Dewar R. A. — Nature, 1958a, № 182, p. 1664.
31. McWilliam I. G., Dewar R. A. Gas chromatography. London, Butterworths, 1958b. 210 p.
32. Mott R. A. — Fuel, 1942, № 21, p. 129.
33. Parriss W. H., Holland P. D. — Brit. Plastics, 1960, M 9228 10463.
34. Plumstead E. P. Coal in Southern Africa. Johannesburg, Witwatersrand Univ. Press, 1957. 24 p.
35. Purnell H. Gas chromatography. New York, N. Y., Wiley, 1962. 305 p.
36. Rice S. A., Bryce W. A. — Can. J. Chem., 1957, № 35, p. 1293.
37. Ritchie A. S. Chromatography in geology. Amsterdam, Elsevier, 1964. 185 p.
38. Rousseau P. E. The conversion of South African low-grade coal to oil and chemicals. Commonwealth Mining Met. Congr., 7th Congress Paper, 1961. 15 p.

39. Scott R. P. W. — Nature, 1955, № 176, p. 793.
40. Shakespear G. A. Brit. Pat., 1916, № 124, p. 453.
41. Stahl E., Schröter G., Kraft G., Renz R. — Pharmazie, 1956, № 11. S. 633.
42. Stopes M. C. Proc. Roy. Soc. London, 1919, 90B. 470 p.
43. Tenney H. M., Harris R. J. — Anal. Chem., 1957, № 29, p. 317.
44. Timms D. G., Konrath H. J., Chirnside R. C. — Analyst, 1958, № 83, p. 603.
45. Tswett M. — Ber. Deut. Botan. Ges., 1906, № 24, S. 316.
46. Tvey G. A. P. Materials for gas chromatography. May and Baker, 1960. 198 p.
47. Wirth M. M. — In: Vapour phase chromatography. London, Butterworths, 1957. 203 p.
48. Witham B. T. — In: Vapour phase chromatography. London, Butterworths, 1957. p. 198.

У. Энерглин, Л. Брили

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

Редактор издательства Б. П. Пустынец
Переплет художника Ю. И. Прошлецова
Техн. редактор Н. П. Старостина
Корректор Т. А. Блюх

Сдано в набор 1/XI 1974 г. Подписано в печать 30/I 1975 г. Формат 60 × 90^{1/16}.
Бумага тип. № 2. Печ. л. 18^{1/2}. Уч.-изд. л. 21,15. Тираж 4100 экз. Заказ № 1341/313.
Цена 2 р. 32 к.

Издательство «Недра». Ленинградское отделение. 193171, Ленинград, С-171,
ул. Фарфоровская, 12.

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном
комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
196006, Ленинград, Московский проспект, 91.

2р.32к.

1222