

Определение  
титана, ванадия,  
хрома  
и элементов  
группы железа  
в минеральном  
сырье

Определение  
титана, ванадия,  
хрома  
и элементов  
группы железа  
в минеральном  
сырье

Под редакцией Г. В. Остроумова

4103



МОСКВА «НЕДРА» 1983



**Определение титана, ванадия, хрома и элементов группы железа в минеральном сырье.** Под ред. Г. В. Остроумова./Крошкина А. Б., Столярова И. А., Бунакова Н. Ю. и др. М., Недра, 1983. 184 с.

Рассмотрен анализ минерального сырья на титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт и никель. Для каждого из них приведены геолого-минералогическая и аналитическая характеристики. Описаны современные методы их определения в различных геологических объектах. Особое внимание уделено анализу железных, марганцевых и хромитовых руд. Дана их геолого-минералогическая характеристика и изложены методики многокомпонентного анализа этих руд. Описан также фазовый анализ руд железа и марганца.

Для геологов, минералогов и других специалистов, занимающихся изучением состава минерального сырья, в качестве справочного и методического руководства, а также для научно-технического персонала аналитических лабораторий геологической службы.

Табл. 11, ил. 3, список лит.— 48 назв.

Авторы: А. Б. Крошкина, И. А. Столярова, Н. Ю. Бунакова, В. А. Хализова, Н. И. Шувалова, В. Н. Топорский.

Рецензент — канд. хим. наук Л. Н. Любимова (ВИМС).

*Антонина Борисовна Крошкина, Ирина Александровна Столярова,  
Наталья Юрьевна Бунакова и др.*

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА, ВАНАДИЯ, ХРОМА И ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Редактор издательства А. М. Антокольская  
Обложка художника К. В. Голицева  
Художественный редактор Е. Л. Юрковская  
Технический редактор А. В. Трофимов  
Корректор Р. Т. Баканова

ИБ № 2984

Сдано в набор 08.09.82. Подписано в печать 24.02.83. Т-02584. Формат 60×90<sup>1/16</sup>.  
Бумага типографская № 1. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 11,5.  
Усл. кр.-отт. 11,75. Уч.-изд. л. 13,57. Тираж 2450 экз. Заказ 405/7507—14 Цена 70 коп.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,  
Третьяковский проезд, 1/19  
Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ

---

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга представляет собой методическое руководство по методам определения железа, марганца, хрома, титана, ванадия, кобальта, никеля в минеральном сырье. В книгу включены также методики по анализу железных, марганцевых руд, хромитов и фазовому анализу железных и марганцевых руд.

В предлагаемой книге изложены, в основном, методики определения элементов, утвержденные Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) при Всесоюзном научно-исследовательском институте минерального сырья (ВИМС), а также методики, которые, по мнению авторов, заслуживают наибольшего внимания.

При описании элементов даны их минералогическая и аналитическая характеристики, которые помогут выбрать методику, необходимую для решения поставленной задачи.

Авторы выражают глубокую благодарность А. А. Черновой, оказавшей большую помощь в написании методик рентгенорадиометрического определения железа, марганца, бария и ванадия.

В публикуемых материалах учтены как результаты научных исследований, так и опыт работы методических групп центральных лабораторий Бурятгеологии, Полярно-уральского производственно-геологического объединения, а также многолетний опыт работы методистов И. Б. Петропавловской (ЦЛ ПГО Уралгеологии), Т. А. Ухиной (ВИМС) и химиков-аналитиков С. М. Бессоновой, А. А. Колотвиновой, Л. М. Паниной, С. П. Пурусовой.

Авторы благодарят Л. Н. Любимову, Г. А. Сидоренко, Г. М. Зайцеву, И. В. Сорокина, Г. И. Бебешко, В. Н. Пятову, М. А. Воронкову, Е. В. Фуратову, предоставивших материал для написания отдельных разделов книги, а также Е. И. Сидорук за большую помощь при подготовке рукописи к печати.

## 1. ЖЕЛЕЗО

По распространению в земной коре (4,65 %) железо занимает четвертое место после кислорода, кремния и алюминия. В природе железо находится преимущественно в виде оксидов, сульфидов и силикатов. Оно входит в состав более 500 минеральных видов, из которых около 300 относится к типичным минералам железа. В свободном состоянии железо находят только в метеоритах.

Промышленное значение как рудообразующие имеют, главным образом, кислородные соединения железа (оксиды) — безводные и водные, в меньшей степени — углекислые соединения (карбонаты) и, наконец, совсем небольшое — некоторые водные алюмосиликаты (железистые хлориты). Из безводных оксидов железа наиболее распространены в земной коре магнетит и гематит.

Магнетит, или магнитный железняк,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  — двойной оксид ( $\text{FeO}$  — 31 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 69 %) с общим содержанием железа в чистом минерале 72,4 %, относится к группе шпинели в силу аналогичной кристаллической структуры. Магнетит встречается в самых различных генетических типах железорудных месторождений, а также в изверженных, осадочных и метаморфических горных породах. Широко представлены также магнетиты с изоморфными примесями титана или магния, реже хрома, марганца, ванадия, алюминия или никеля.

Гематит, или красный железняк,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  содержит до 70 % железа и по одноптипности кристаллической решетки относится к группе корунда. Полная псевдоморфоза гематита по магнетиту называется мартитом, частичная — полумартитом. Гематит образуется в окислительных условиях при относительно невысоких температурах и очень широко распространен в различных генетических типах месторождений и горных пород. При воздействии восстановительной среды гематит нередко превращается в магнетит.

Бурый железняк ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) — природная смесь гётита с лимонитом, гидроксидами кремния и глинистым материалом. Содержание железа в нем достигает 60 %, содержание воды — 12—14 %, а гигроскопической — 8 %.

Из углекислых соединений железа ценным сырьем для выплавки чугуна является только сидерит, или шпатовый железняк,  $\text{FeCO}_3$ , содержащий железа 48 % и  $\text{CO}_2$  37,9 %. В виде изоморфной примеси в сидерите присутствует магний, марганец, кальций, а также кремнезем и глинозем. Сидерит образуется в восстановительных условиях и часто встречается в гидротермальных, осадочных и метаморфизованных месторождениях железных руд.

Из водных алюмосиликатов железа практическое значение имеют шамозит и тюрингит, которые в крупных залежах при выветривании легко окисляются с образованием гидроксидов железа. Эти минералы самые бедные кремнеземом из всех силикатов; они характеризуются повышенным, но непостоянным содержанием железа (27—38 %) и относятся к подгруппе лептохлоритов.

Другие железосодержащие минералы редко используют как металлургическое сырье. Встречающийся в больших количествах пирит  $\text{FeS}_2$  служит исходным сырьем для получения серной кислоты.

По содержанию промышленно-ценных минералов железа и сопутствующих элементов, составу вмещающих пород и генетическим особенностям железные руды подразделяют на 11 основных промышленных типов (табл. 1).

Железо Fe — химический элемент восьмой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 26, атомная масса 55,85. Железо имеет четыре изотопа:  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Fe}$ , содержание которых соответственно равно 5,84; 91,68; 2,17; 0,31 %.

Нейтральный атом железа имеет электронную структуру  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ . Атом должен потерять три наименее прочно связанных электрона, чтобы превратиться в ион  $\text{Fe}^{3+}$ , который имеет структуру  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ . Атом железа во внешнем слое имеет два электрона и, отдавая их, а также электрон из предыдущего слоя, проявляет степень окисления +2 и +3. Железо образует два ряда соединений, отвечающих двум оксидам:  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кроме того, известны соли железной кислоты  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ , в которых железо играет роль металлоида (степень окисления +6).

На свойствах атома железа проявлять степень окисления +2 или +3 в зависимости от условий реакции основаны титриметрические методы его определения. Гидроксид железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  осаждается при действии едких щелочей на растворы солей железа (II).  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  на воздухе быстро окисляется и переходит в гидроксид железа (III). При действии щелочей на растворы солей железа (III) выпадает гидроксид железа (III) красно-бурого цвета. Полное осаждение  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  происходит при pH 4,1—5,0. В результате осаждения гидроксида железа (III) едкой щелочью железо отделяется от ванадия, вольфрама, молибдена, мышьяка, алюминия, фосфора. При осаждении  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  аммиаком, взятым в избытке, железо отделяется от меди, молибдена, никеля и других элементов.

Гидроксид железа (III) — более слабое основание, чем гидроксид железа (II). Это выражается в том, что соли железа (III) сильно гидролизуются, а со слабыми кислотами (угольной, сероводородной)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  солей не образует. Желто-бурый цвет растворов солей железа (III) объясняется присутствием гидроксионов железа или молекул  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , которые образуются в результате гидролиза.

Из солей железа (II) важнейшей является сульфат железа (II), или железный купорос,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , образующий светло-зе-

## Промышленные типы железных руд (по В. М. Григорьеву [33])

Типы руд	Минералы	Элементы-примеси
Титаномагнетитовые и ильменит-титаномагнетитовые руды в ультраосновных и основных породах	<b>Титаномагнетит, ильменит, магнетит, самородная платина и платиноиды</b>	<b>Ti, V, Sc, Cu, Co, Ni, S, Pt</b> и платиноиды
Апатит-магнетитовые руды в ультраосновных щелочных породах	<b>Магнетит, апатит, пирохлор, бабделейт</b>	<b>P, Na, Ta, Zr, TR</b>
Магнетитовые руды в осадочных и вулканогенно-осадочных породах	<b>Магнетит, гематит, мартит, пирротин, пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, арсенопирит, висмутин, молибденит, кобальтин, линнеит, самородное золото и серебро</b>	<b>S, As, Co, Mn, Cu, Se, Te, Pb, Zn, Cd, In, Bi, Mo, Ag, Au, Ge, P</b>
Магно-магнетитовые руды в осадочных и пирокластических трапповых породах	<b>Магномагнетит, магнетит, гематит, пирит, халькопирит, сфалерит, галенит</b>	<b>Mg, S, Cu, Zn, Pb, V, Cr, Ni</b>
Магнетит-гематитовые руды в вулканогенно-осадочных породах	<b>Гематит, магнетит, псиломелан, сидерит, пирит, сфалерит, галенит, браунит, гаусманит</b>	<b>Ge, Mn, Mo, Zn, Pb, Ba, B, F</b>
Железистые кварциты в осадочных и вулканогенно-осадочных породах	<b>Магнетит, гематит, сидерит, пирит, сфалерит, галенит</b>	<b>Ge, Mo, Zn, Pb, Au</b>
Мартитовые, мартит-гидрогематитовые, гидрогематит-мартитовые и гидрогематитовые руды, образованные по железистым кварцитам	<b>Мартит, гидрогематит, гётит, гидрогётит, магнетит, гематит, сидерит, пирит</b>	<b>Ge</b>
Сидеритовые руды в осадочных породах	<b>Сидерит</b>	<b>Mg</b>
Бурые железняки, образованные по сидеритам	<b>Гидрогётит, гётит, сидерит</b>	—
Лептохлоритовые и гидрогётитовые оолитовые руды в осадочных породах	<b>Гидрогётит, лептохлориты, псиломелан, пиролюзит, вивинит, вернадит, пирит</b>	<b>P, Mn, As, V, Ni, TR</b>
Хром-никелевые гётит-гидрогётитовые руды кор выветривания ультраосновных пород	<b>Гётит, гидрогётит, сидерит, нонтронит, пирит, хромшпинелиды, полнанит, пиролюзит, вады, псиломелан</b>	<b>Cr, Co, Ni, V, Mn, Sc, Ga</b>

Примечание. Жирным шрифтом выделены главные минералы и элементы-примеси, содержащиеся в рудах в количестве: минералы — более 10 %, элементы-примеси — более 10 кларков.

ленные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Соли железа (II) могут быть легко переведены в соли железа (III) действием различных окислителей, благодаря чему их часто используют в качестве восстановителей. В практике аналитической химии наибольшее применение как восстановитель получил двойной сульфат  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соль Мора), хорошо растворимый в воде.

Из солей железа (III) в практике аналитической химии чаще всего применяют двойную соль — железоаммонийные квасцы  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — хорошо растворимые в воде светло-фиолетовые кристаллы. Характерной реакцией, отличающей соли железа (III) от солей железа (II), служит реакция роданида калия  $\text{KSCN}$  или роданида аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . При взаимодействии  $\text{SCN}$ -ионов с ионами  $\text{Fe}(\text{III})$  образуется кроваво-красный, слабодиссоциированный роданид железа (III)  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . Соли железа (II) с роданид-ионами не дают цветной реакции.

Ионы железа проявляют склонность к комплексообразованию, например комплексы железа с сульфосалициловой кислотой  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридилем, солями роданистого аммония или калия, комплексом III и др. На способности ионов железа образовывать комплексные соединения с органическими и неорганическими реагентами основаны фотометрические и комплексометрические методы определения железа.

При испарении и возбуждении нейтральных или ионизированных атомов железа в угольной дуге или искре электрического тока возникают линейчатые спектры, состоящие из большого числа линий. Наиболее интенсивные из них следующие: II 258,588; II 259,837; II 259,940; II 260,710; II 263,105; I 301,763; I 301,899; I 302,064; I 302,107 нм [37]. Железо по скорости испарения приближается к никелю и кобальту и занимает среднее положение в ряду летучести свободных элементов в угольной дуге. В ряду летучести оксидов железо находится рядом с никелем, кобальтом и марганцем. Оксиды железа быстро восстанавливаются в угольной дуге до свободного железа. Потенциал ионизации  $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  соответственно равен 7,89, 16,2, 30,6 эВ.

При атомизации соединений железа в высокотемпературном пламени атомы железа поглощают свет характерной длины волны. На измерении интенсивности излучения или поглощения света основаны эмиссионный и атомно-абсорбционный методы определения железа. Атомно-абсорбционный метод получил широкое распространение при определении железа в различных материалах: сплавах, чистых металлах, цементе, каменноугольной смоле, геохимических пробах, промышленных и естественных водах, морской воде и т. д. Определение железа проводят в стехиометрическом пламени воздух — ацетилен. Для определения железа пригодны различные аналитические линии: 248,33; 250,11; 252,28; 302,06 [39].

При облучении железосодержащего материала рентгеновскими лучами или возбуждении электронами высокой энергии возникает рентгеновское излучение  $K$ ,  $L$ -серий атома железа, на измерении

интенсивности которого основан рентгеноспектральный флуоресцентный метод определения железа. Определение железа этим методом проводят только при выполнении многокомпонентного анализа.

Из ядерно-физических методов определения железа наиболее применимы в анализе минерального сырья рентгенорадиометрический и нейтронно-активационный методы. При определении железа рентгенорадиометрическим методом атомы железа возбуждают с помощью первичного ионизирующего излучения от радиоактивного изотопа, а затем регистрируют характеристическое рентгеновское излучение специальной радиометрической аппаратурой [47]. Метод отличается экспрессностью и предназначен для анализа руд и продуктов их технологической переработки. Нейтронно-активационный метод основан на облучении пробы, содержащей железо, потоком нейтронов ядерного реактора. При этом стабильный изотоп  $^{58}\text{Fe}$  переходит в радиоактивный  $^{59}\text{Fe}$ . По реакции  $^{58}\text{Fe}(n, \gamma)^{59}\text{Fe}$  ( $T_{1/2}=44,6$  сут, энергия излучения  $E_{\gamma}=1292$  кэВ). Метод позволяет определять от 0,002 до 40 % железа.

## 1.1. Химические методы определения железа

### 1.1.1. Разложение железосодержащих пород, руд и минералов

Минералы, содержащие железо, настолько разнообразны, что к ним применимы почти все методы разложения. Многие минералы разлагают кислотами: соляной, азотной или царской водкой. Для разложения кислотоупорных минералов производят сплавление с различными плавнями (пиросульфатами, кислыми фторидами), а также щелочно-окислительными смесями (карбонаты Na и K + нитраты; карбонаты + пероксиды щелочных металлов). Выбор плавня зависит от природы анализируемого материала. При анализе сульфидов и арсенидов лучше применять щелочное сплавление, так как при выщелачивании плава водой достигается количественное отделение серы, мышьяка, фосфора, ванадия, молибдена от многих основных металлов [32].

Железные руды разлагают также спеканием со смесью безводного углекислого натрия, щавелевой кислоты и азотнокислого калия в соотношении 10:4:1. Возможен комбинированный способ разложения: кислотное с доплавлением остатка с пиросульфатом калия, карбонатом натрия или калия. Соляная кислота — лучший растворитель минералов железа и гораздо менее других кислот мешает при последующем определении железа.

Силикатные породы, содержащие железо, разлагают смесь фтористоводородной и серной кислот с последующим доплавлением остатка с пиросульфатом калия или карбонатом натрия (калия).

## 1.1.2. Титриметрическое определение общего железа

Существующие методики титриметрического определения железа основаны на предварительном восстановлении железа (III) до железа (II) и последующем титровании Fe (II) раствором окислителя.

При выборе методики определения железа следует учитывать возможность присутствия в подготовленном растворе помимо ионов железа (III) и других ионов, способных к восстановлению и последующему окислению при титровании (медь, титан, ванадий, уран, молибден, мышьяк (III), сурьма (III) и др.), что может привести к получению завышенных или заниженных результатов определения железа.

Железо (III) до железа (II) может быть восстановлено как растворами соединений низшей степени окисления, так и твердыми восстановителями — металлами, которые, восстанавливая соединения железа (III), окисляются сами и переходят в раствор в виде ионов. Восстановителями служат хлористое олово, титан (III), соединения хрома (II), металлические цинк, кадмий, висмут, ртуть и жидкие амальгамы. Лучшие из них — хлористое олово и металлический висмут, которые не восстанавливают титан, а ванадий восстанавливают только до ванадия (IV) [1, 2, 41]. Следует отметить, что восстановление ванадия неизбежно при применении любого восстановителя, обеспечивающего восстановление железа.

Для титрования железа (II) используют главным образом бихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  и перманганат калия  $KMnO_4$ . Первому следует отдать предпочтение, так как титр его растворов стойкий и неизменный. Применяя бихромат высокой чистоты, можно готовить титрованные растворы с любым заданным титром по железу. Бихромат калия в большинстве случаев не действует на те органические вещества, которые находятся в железных рудах, и, следовательно, отпадает необходимость в их предварительном обжиге. Титрование железа бихроматом калия можно проводить как в серноокислых, так и серноокислых растворах.

Перманганатометрический метод определения железа основан на окислении железа (II) раствором перманганата калия. Этот метод дает точные результаты, если титрование проводят в сернокислой среде в отсутствие органических и других веществ, способных окисляться перманганатом калия [1].

Для определения железа при его содержании от 1 до 20 % применяют комплексонометрический метод, при котором железо (III) титруют раствором динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты (комплексон III). Следует отметить, что окисление железа и нагревание раствора перед титрованием по сравнению с восстановлением железа не дает значительного выигрыша во времени, а переход окраски в конце титрования железа (III) комплексом III менее четок, чем при бихроматном методе [1].

### 1.1.2.1. Бихроматометрическое определение железа

#### Восстановление железа металлическим висмутом

Методика рекомендована для определения железа в железных рудах, бокситах, силикатных породах и других материалах при содержании железа от 3 до 50 % (Инструкция НСАМ № 4-X [27]).

Методика определения железа основана на восстановлении железа (III) до железа (II) металлическим висмутом в 5 %-ном растворе  $H_2SO_4$  с последующим его титрованием раствором  $K_2Cr_2O_7$ . В качестве индикаторов применяют дифениламиносульфонат бария и фенилантраниливовую кислоту. Висмут удобен тем, что позволяет производить восстановление железа как в солянокислых, так и сернокислых растворах. Реакция восстановления металлическим висмутом протекает по уравнению  $3Fe^{3+} + Bi^0 = 3Fe^{2+} + Bi^{3+}$ .

Определению железа мешают Mo, V, U, As (III), Sb (III) при содержании их в титруемом растворе более 0,5 мг, а также Cu, Sb (V), W (VI). Медь сильно занижает результаты. Сурьма при указанной кислотности гидролизует. Вольфрам (VI) в кислых растворах выпадает в осадок в виде вольфрамовой кислоты. Определению не мешают присутствие в растворе 10 мг As (V), Cr (III), Mn (VII), 30 мг Ti, 20 мг Co. Платина, переходящая в раствор при работе в платиновой посуде, цементируется на металлическом висмуте и определению железа не мешает.

Определение железа может быть выполнено из отдельной навески, а также в ходе полного анализа из осадка гидроксидов металлов в степени окисления +3 [29, 32]. При определении железа из отдельной навески применяют разложение соляной, серной и фтористоводородной кислотами и другие способы, обеспечивающие полное переведение железа в раствор.

*Реактивы.* 1. 0,1 %-ный раствор фенилантраниливовую кислоту в 0,1 %-ном растворе безводного карбоната натрия.

2. 0,5 %-ный раствор дифениламиносульфоната бария, 0,5 г соли растворяют в 100 мл 1 М  $H_2SO_4$  и оставляют стоять в течение суток, а затем фильтруют.

Разложение фтористоводородной и серной кислотами. Навеску 0,2—0,5 г в платиновой чашке разлагают 15 мл HF, 5 мл  $H_2SO_4$  (1 : 1). Раствор упаривают до густых паров серной кислоты, охлаждают, обмывают стенки чашки водой и вновь упаривают до полного удаления серной кислоты. Сухой остаток сплавляют с 2—3 г  $K_2S_2O_7$ , плав охлаждают, растворяют в 50 мл горячей  $H_2SO_4$  (1 : 19), переносят в стакан вместимостью 100 мл и нагревают до полного растворения.

Разложение соляной кислотой и фтористым аммонием. Навеску 0,2—0,5 г помещают в стакан вместимостью 100—250 мл (если руда содержит сульфиды, особенно сульфиды железа, то навеску в фарфоровом тигле прокалывают в муфеле при 550—600 °С в течение 2 ч), приливают 25—30 мл HCl

(1,19)\*, 1 мл 30 %-ного раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  и умеренно нагревают (не доводя до кипения) в течение 30 мин. К полученному раствору прибавляют 40 мл горячей воды и отфильтровывают нерастворимый остаток через фильтр средней плотности с небольшим количеством фильтробумажной массы. Осадок на фильтре промывают 4—5 раз горячим раствором  $\text{HCl}$  (1:50) и затем 2—3 раза горячей водой. Фильтр с осадком озоляют в платиновом тигле при 600—650 °С, приливают 0,5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), 3—5 мл  $\text{HF}$  и выпаривают досуха. Остаток сплавляют с 0,7—1,0 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , плав выщелачивают горячим раствором  $\text{HCl}$  (1:50) и раствор присоединяют к основному фильтрату. К солянокислому раствору прибавляют 3—4 капли пергидроля и кипятят 5—10 мин.

Горячий раствор нейтрализуют 25 %-ным аммиаком до явного запаха (в случае присутствия меди дают избыток аммиака 3 мл на 100 мл раствора) и дают осадку скоагулироваться на водяной бане (см. примечание 1). Раствор фильтруют через фильтр средней плотности и промывают осадок 2—3 раза горячим 1 %-ным раствором аммиака. Осадок гидроксида железа (III) смывают с фильтра 50—70 мл горячей (70—80 °С)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:10) в стакан, в котором проводилось осаждение (см. примечание 2).

Горячий раствор (60—70 °С), полученный одним из указанных выше способов, вливают в редуктор, заполненный металлическим висмутом с крупностью зерна 1—3 мм (перед началом работы металлический висмут активируют, пропуская через редуктор 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:19), нагретой до 40—50 °С). Раствор пропускают со скоростью 2—3 капли в секунду и собирают в коническую колбу вместимостью 300 мл. При этом необходимо следить, чтобы уровень раствора не опускался ниже поверхности висмута. В случае высокого содержания железа в растворе (более 25 мг) раствор возвращают обратно в редуктор и операцию восстановления железа повторяют.

Редуктор промывают 4—5 раз (по 20—30 мл)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:19), собирая промывные воды в колбу с основным раствором. К восстановленному раствору прибавляют 2 капли фенилантраниловой кислоты и 1 каплю дифиниламиносульфоната бария и титруют 0,1 н. или 0,05 н. раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до перехода цвета раствора из светло-зеленого в фиолетовый с розовым оттенком.

Примечания. 1. В присутствии ванадия, вольфрама, молибдена и мышьяка осаждение гидроксида железа (III) проводят едкой щелочью. К солянокислому раствору прибавляют 3—4 капли пергидроля, кипятят 5—10 мин и упаривают до 50—60 мл. К раствору прибавляют 10—20 %-ный раствор  $\text{NaOH}$  до начала выпадения гидроксида железа, который растворяют 1—2 каплями  $\text{HCl}$ . Раствор снова нагревают до кипения и при постоянном перемешивании медленно вливают в 60—70 мл горячего свежеприготовленного 5 %-ного раствора  $\text{NaOH}$  (концентрация  $\text{NaOH}$  в конечном объеме должна быть 2,5—3 %-ной). Кипятят смесь 2—3 мин, слегка перемешивая, дают осадку скоагулироваться и фильтруют через фильтр средней плотности. Осадок промывают 5—6 раз 2 %-ным раствором  $\text{NaOH}$  и смывают с развернутого фильтра 50—

\* Здесь и далее в аналогичных случаях в скобках указана плотность (в  $\text{г/см}^3$ ).

70 мл горячей (70—80 °С)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:19) в стакан, в котором проводилось осаждение и продолжают анализ, как описано выше.

2. В присутствии хрома осадок смывают с фильтра 50 мл горячей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:19), а затем горячей водой, доводят объем до 120—150 мл и окисляют хром 1—1,5 г  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Раствор кипятят 10—15 мин и из горячего раствора осаждают гидроксид железа аммиаком.

В присутствии сурьмы осадок смывают с фильтра 100 мл 2 М  $\text{HCl}$ , нагретой до 50—60 °С. К холодному раствору прибавляют 0,1—0,2 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  для восстановления сурьмы до сурьмы (III) и доводят раствор до кипения.

Раствор охлаждают и пропускают через колонку с 2 г анионита АВ-17 со скоростью 1 капля в секунду (перед началом работы колонку с анионитом активируют, пропуская 50 мл 2 М  $\text{HCl}$ ). Колонку промывают 2 М  $\text{HCl}$  до полного вымывания железа (реакция с роданид-ионом). Раствор упаривают до 150 мл, прибавляют 5—6 капель пергидроля, кипятят 5—10 мин и осаждают гидроксид железа аммиаком.

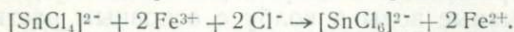
В присутствии урана осадок смывают с фильтра горячей водой. Фильтр обрабатывают несколькими каплями  $\text{HCl}$  (1,19) и снова смывают водой. Раствор упаривают до влажных солей, осадок обрабатывают 50 мл 5 %-ного раствора соды, кипятят 10—15 мин и фильтруют через фильтр, промытый раствором соды, осадок промывают 4—5 раз 2 %-ным раствором соды и смывают с фильтра 50—70 мл горячей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:19) в стакан, в котором проводилось осаждение.

### Восстановление железа хлористым оловом

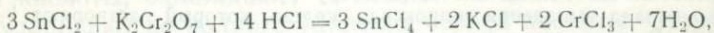
Методика рекомендована для определения железа в железных рудах, концентратах и других материалах при его содержании 20 % и более.

Методика основана на восстановлении железа (III) до железа (II) хлористым оловом в солянокислом растворе с последующим титрованием железа (II) раствором бихромата калия.

Хлористое олово в крепкой соляной кислоте наиболее часто употребляется в качестве восстановителя железа. В таком растворе олово присутствует в виде комплексных ионов  $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ , которые обладают тем большей восстановительной силой, чем больше концентрация соляной кислоты в растворе [41]. Реакция восстановления железа хлористым оловом протекает по уравнению



Восстановление железа проводят в горячих растворах при высокой концентрации ионов хлора. Переход желтого цвета раствора, содержащего ионы железа (III), в бесцветный, характерный для ионов железа (II), нечеток, поэтому приходится вводить небольшой избыток хлористого олова для обеспечения полноты восстановления. Так как хлористое олово окисляется бихроматом калия по уравнению



то введенный избыток олова окисляют раствором хлорной ртути (сулемой), образующей нерастворимый осадок каломели, который не окисляется бихроматом калия:  $[\text{SnCl}_4]^{2-} + 2 \text{HgCl}_2 = [\text{SnCl}_6]^{2-} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Избыток хлористого олова не должен быть большим, так как в этом случае при восстановлении образуется серый или черный осадок металлической ртути (при правильно проведенном восстановлении должна получиться только легкая муть или не-

большой белый осадок чистой каломели), которая окисляется бихроматом калия, и тогда результаты определения железа получаются завышенными. В таком случае анализ следует повторить заново.

При восстановлении железа хлористым оловом результаты определения железа завышают молибден, ванадий, сурьма (III) и (V), мышьяк (III) при содержании их в растворе более 0,5 мг, титан при содержании 1 мг и более, медь при содержании 5 мг и более. Процессу восстановления мешают вольфрам, так как он выпадает в осадок в виде вольфрамовой кислоты, и хром своей окраской. В присутствии платины, которая восстанавливается хлористым оловом до металла, образуются устойчивые коллоидные растворы, окрашенные в коричневый или темно-желтый цвет, вследствие чего невозможно установить конец восстановления. В этом случае прибегают к другому восстановителю [41]. Отделение мешающих элементов (Mo, V, Cr, Cu, Sb, As) проводят так, как при восстановлении железа металлическим висмутом.

Восстановление железа хлористым оловом может быть проведено без применения соединений ртути. В этом случае избыток введенного хлористого олова удаляют раствором бихромата калия в присутствии внутреннего индикатора — метиленовой сини или кремнемолибденовой кислоты [2,43].

Метрологическая оценка метода определения железа, основанного на восстановлении железа хлористым оловом с удалением его избытка сулемой или бихроматом калия, показала, что второй способ менее точный и может быть рекомендован только для анализа рядовых проб.

*Реактивы.* 1. Хлористое олово, 10 %-ный раствор. 100 г кристаллического хлористого олова  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , соответствующее 84 г  $\text{SnCl}_2$ , растворяют в 200 мл  $\text{HCl}$  (1,19), если требуется, нагревают и разбавляют водой до 1 л, прибавляют несколько гранул металлического олова для предотвращения окисления  $\text{Sn}^{2+}$  и перемешивают. Раствор хранят в закрытой склянке.

2. Смесь кислот. 150 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) осторожно приливают небольшими порциями в 300 мл дистиллированной воды при перемешивании. После охлаждения смеси приливают 150 мл фосфорной кислоты (1,70) и перемешивают.

Навеску 0,5 г разлагают соляной кислотой в присутствии фтористого аммония (как описано выше). Фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 250 мл. К остатку после озоления прибавляют 0,5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), 3—5 мл  $\text{HF}$  и выпаривают до суха. Остаток в тигле сплавляют с 0,7—1,0 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , плав выщелачивают в стакан на 100 мл 20—30 мл горячей  $\text{HCl}$  (1:4) и раствор присоединяют к основному фильтрату. Объединенный раствор выпаривают до 30—40 мл. К раствору, нагретому до 80—90 °С, по каплям прибавляют раствор хлористого олова до обесцвечивания и избыток его 1—2 капли. После восстановления раствор охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до 100—120 мл, быстро прибавляют 5 мл 5 %-ного раствора хлорной ртути и дают стоять 5—7 мин. После выпадения осадка  $\text{HgCl}_2$  раствор разбавляют дистиллированной водой до 200 мл, прибавляют 10 мл

смеси серной и фосфорной кислот и в присутствии 2—3 капель дифениламиносульфоната бария титруют 0,05 или 0,1 н. раствором  $K_2Cr_2O_7$  до появления устойчивой сине-фиолетовой окраски.

### 1.1.2.2. Комплексометрическое определение железа

Методика рекомендована для определения железа при содержании от 2 до 20 % в силикатных горных породах, содержащих не более 1 %  $P_2O_5$  и 3—5 % Ni и Cu (Инструкции НСАМ № 69-X и 138-X [27]).

Методика основана на способности комплексона III взаимодействовать с железом (III) с образованием устойчивого растворимого внутрикомплексного соединения. Это дает возможность в присутствии индикатора титровать железо без его предварительного восстановления.

Ионы железа (II) не титруются комплексоном III, поэтому железо в анализируемом растворе должно быть предварительно окислено. Титрование железа проводят в солянокислом растворе ( $pH=1,0-1,5$ ) с сульфосалициловой кислотой в качестве металлоиндикатора [27], образующей с железом (III) окрашенное комплексное соединение, менее прочное, чем комплексонат железа. В эквивалентной точке комплекс железа с индикатором, который окрашивает раствор в лиловый цвет, полностью разрушается, и раствор приобретает желтую окраску, свойственную комплексонату железа (III). Верхний предел величины  $pH$  ограничивается присутствием алюминия и титана. При температуре 50—60 °C и  $pH$  более 1,5 алюминий и титан могут частично связываться комплексоном III. При  $pH$  менее 1 железо не полностью связывается комплексоном III. Растворы с высоким содержанием титана следует нейтрализовать осторожно, так как гидроксид титана может не раствориться при последующем подкислении раствора до  $pH$  1—1,5, необходимого при титровании железа. Определению железа не мешают ионы кальция, магния, марганца, алюминия, кремния.

Железо определяют как из отдельной навески, так и в ходе полного анализа после отделения кремниевой кислоты и предварительного выделения железа гидролизом в присутствии уротропина [27, 40].

Навеску 0,1—0,5 г обжигают в фарфоровом тигле при 600 °C и переносят в стакан вместимостью 250 мл, прибавляют 20—30 мл  $HCl$  (1,19), 5 мл  $HNO_3$  (1,40) и проводят разложение при нагревании. После окончания разложения раствор выпаривают досуха. К остатку прибавляют 8—10 мл  $HCl$  (1,19) и снова выпаривают досуха. Остаток смачивают 2—3 мл  $HCl$  (1,19) и растворяют в горячей воде. Отфильтровывают от нерастворимого остатка, промывают фильтр сначала  $HCl$  (1:50), а потом водой. Фильтр с осадком озоляют в платиновом тигле, приливают 1 мл  $H_2SO_4$  (1:1), 3—5 мл  $HF$  и выпаривают досуха. Остаток сплавляют с 0,7—1,0 г пиросульфата калия, плав выщелачивают соляной кис-

лотой (1:50) и присоединяют к основному фильтрату. Солянокислый раствор выпаривают до 70—80 мл и осаждают железо (III) в виде гидроксида аммиаком. Если в руде присутствует медь, которая мешает определению, то при осаждении дают избыток аммиака 2—3 мл на 100 мл раствора.

Осадок гидроксида железа (III) смывают горячей водой в стакан, в котором проводилось осаждение, фильтр обрабатывают небольшим количеством соляной кислоты и промывают горячей водой. После полного растворения осадка гидроксида в соляной кислоте раствор нейтрализуют аммиаком до бурого окрашивания бумаги конго, добавляют 5 мл HCl (1:4), разбавляют горячей водой до 100—150 мл, чтобы температура раствора была 40—50 °С. Прибавляют 5 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют железо 0,02—0,05M раствором комплексона III до перехода лилово-красной окраски сульфосалицилового железа в зеленовато-желтую, характерную для комплексоната железа. Титр раствора комплексона III по железу устанавливают по стандартному образцу силикатной породы с установленным содержанием оксида железа (III) в ходе анализа. Теоретический титр 0,05M раствора комплексона III по оксиду железа (III) равен 0,00399 г/мл.

При определении железа в ходе полного анализа к фильтрату после отделения кремниевой кислоты добавляют 1 мл HNO<sub>3</sub> (1,4) и кипятят 5—10 мин для окисления железа (II). Остывший раствор нейтрализуют аммиаком (1:1) до появления легкой мути (побурение индикаторной бумаги конго), которую растворяют в нескольких каплях HCl (1:1). Осаждают гидроксиды, прибавляя 15 мл 25 %-ного раствора уротропина, и нагревают раствор до начала кипения (не кипятить!). Раствор оставляют на 15—20 мин на водяной бане для коагуляции осадка. В контрольном опыте раствор нейтрализуют аммиаком до побурения бумаги конго (рН 2—3) и добавляют 15 мл 25 %-ного раствора уротропина.

Осадок гидроксидов отфильтровывают (фильтр «красная лента»), промывают 6—8 раз теплым 0,5 %-ным раствором уротропина и смывают с фильтра в стакан, в котором проводилось осаждение. Оставшиеся на фильтре частицы осадка растворяют, промывая фильтр 3—4 раза горячей HCl (1:6). Добавляют 20—30 мл HCl (1:1), нагревают до растворения осадка и количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл. Отбирают пипеткой аликвотную часть 50—100 мл (в зависимости от содержания железа) и помещают в стакан вместимостью 250 мл. Раствор нейтрализуют аммиаком до бурого окрашивания бумаги конго, добавляют 5 мл HCl (1:4) и разбавляют приблизительно вдвое кипящей водой, чтобы температура раствора была 40—50 °С (в холодных растворах переход окраски в точке эквивалентности растянут, а при температуре выше 60 °С может частично титроваться титан и алюминий). К раствору добавляют 5 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют железо 0,05 или 0,02M раствором комплексона III так, как описано выше.

### 1.1.3. Фотометрическое определение общего железа

Для определения малых количеств железа широко применяют фотометрические методы, основанные на измерении абсорбции растворов комплексов железа с различными реагентами. Эти методы целесообразны и при определении относительно высоких содержаний железа. Так, в массовых анализах с сульфосалициловой кислотой определяют до 10—15 % железа при соответствующем разведении.

Из фотометрических методов определения железа наиболее употребимы методы с использованием сульфосалициловой кислоты,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридила (о-фенантролина) и роданистого аммония (калия).

#### 1.1.3.1. Определение железа с сульфосалициловой кислотой

Методика рекомендована для определения железа в силикатных горных породах при содержании от 0,05 до 8,0 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Инструкция ИСАМ № 5-X [27]).

Методика основана на способности железа (III) образовывать с сульфосалициловой кислотой в аммиачном растворе при pH 8,5—11,5 внутрикомплексное соединение, окрашенное в желтый цвет. Если в растворе присутствует железо (II), то оно, по-видимому, окисляется в щелочной среде кислородом воздуха и интенсивность окраски комплекса будет пропорциональна общему содержанию железа. Окраска возникает практически мгновенно и остается устойчивой в течение двух-трех месяцев. Максимум абсорбции раствора сульфосалицилового комплекса железа находится при  $\lambda$ -424 нм. Линейная зависимость окраски комплекса сохраняется в нешироком интервале концентраций железа.

Определению железа не мешают ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$ . Для подавления диссоциации окрашенного комплекса и исключения влияния ионов Al, Ca, Mg, Be, Th, PЗЭ, уменьшающих концентрацию свободной сульфосалициловой кислоты в растворе [45], необходим не менее чем 50-кратный ее избыток.

Определению мешают уран (VI), хром (III) и хром (VI), сурьма (III) и сурьма (V), кобальт при содержании в фотометрируемом растворе 0,5 мг и выше; медь, ванадий — при содержании 5 мг и выше; никель и молибден — при содержании соответственно 15 и 20 мг. Перечисленные элементы завышают результаты определения железа. В присутствии диоксида титана (более 5 %) в растворе возникает желтая окраска, которая устраняется при добавлении избытка аммиака. Наоборот, в присутствии 10—15 % кальция или магния следует воздерживаться от прибавления большого избытка аммиака во избежание ослабления окраски. При анализе материалов, содержащих значительные количества кальция, магния и меди, необходимо предварительно выделить гидроксид железа (III) аммиаком. Марганец и церий в аммиачных растворах окисляются кислородом воздуха, образуя бурые гидроксиды.

ды. При небольших количествах их в раствор прибавляют соли гидроксилamina. Большие количества марганца необходимо предварительно отделять [45].

Недопустимо присутствие в растворе пероксида водорода и персульфата, так как они влияют на окраску растворов.

*Реактив.* Стандартный раствор железа. 0,1 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  х. ч. (для титра) растворяют при слабом нагревании в 20 мл  $\text{HCl}$  (разбавленной в соотношении 1:1 или перегнанной). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доливают водой до метки; 1 мл раствора содержит 0,1 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Для приготовления стандартного раствора железа из железо-аммонийных квасцов навеску 0,6039 г неветрившихся кристаллов железо-аммонийных квасцов х. ч. растворяют в 100—150 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:19) и доводят объем до 1 л водой.

Для установления титра раствора отбирают две аликвотные части по 25 мл, переносят их в стаканы, прибавляют немного обеззоленной бумажной массы, нагревают до кипения и приливают аммиак до явного запаха. Осадки отфильтровывают, промывают горячим 2 %-ным нейтральным раствором азотнокислого аммония, помещают во взвешенные тигли, высушивают, озоляют, прокалывают в муфельной печи при 950—1000 °С до постоянной массы и рассчитывают содержание оксида железа (III) в 1 мл стандартного раствора.

Разложение соляной и азотной кислотами. Навеску 0,1—1,0 г в стакане разлагают 10—20 мл  $\text{HCl}$  (1,19) при слабом кипячении. Если порода при этом не разлагается, то добавляют 5—7 мл  $\text{HNO}_3$  (1,4) и продолжают кипячение до полного разложения материала. В случае неполного разложения осадок отфильтровывают, промывают 3—4 раза горячей водой, фильтр озоляют и остаток сплавляют в платиновом тигле с 0,5—1,0 г соды. Сплав растворяют в  $\text{HCl}$  (1:4) и присоединяют к основному раствору. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

Разложение фтористоводородной и серной кислотами. Навеску 0,1—1,0 г в платиновой чашке разлагают 10 мл  $\text{HF}$  и 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) при нагревании на плитке. Раствор изредка перемешивают и упаривают до густых паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В случае неполного разложения прибавляют еще 5 мл  $\text{HF}$  и снова упаривают. После охлаждения обмывают стенки чашки водой и упаривают до полного удаления  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Остаток сплавляют с 2—4 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . После охлаждения сплав извлекают в стакан горячей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:19), нагревают до растворения, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Из раствора, полученного одним из указанных способов, отбирают аликвотную часть и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Прибавляют 0,5—1,0 г сернокислого гидроксилamina (при незначительном содержании марганца гидроксилamin можно не добавлять) и выдерживают 30 мин. Прибавляют 10 мл 25 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты (или 15 мл 15 %-ного раствора сульфосалицилового натрия), перемешивают, приливают 25 %-ный аммиак до появления желтого окрашивания и, затем 5 мл его избытка. Раствор охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.



Одновременно готовят нулевой раствор. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 мл прибавляют гидросилиламин (если он прибавлялся в испытуемый раствор), сульфосалициловую кислоту и аммиак в количествах, указанных выше, раствор охлаждают, доводят до метки водой и перемешивают.

Абсорбцию испытуемого раствора измеряют при  $\lambda=424$  нм в кювете с толщиной слоя 10 мм по отношению к нулевому раствору. Параллельно анализу ведут контрольный опыт с теми же реактивами. Содержание железа рассчитывают по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают стандартный раствор оксида железа (III) в количестве 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,40; 0,50 мг, прибавляют по 10 мл 25 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты (или по 15 мл 15 %-ного раствора сульфосалицилового натрия), аммиак до появления желтой окраски и по 5 мл его избытка. Раствор охлаждают, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют абсорбцию растворов по отношению к нулевому раствору.

#### 1.1.3.2. Определение железа с $\alpha$ , $\alpha'$ -дипиридиллом

Методика рекомендована для определения железа в силикатных горных породах при содержании 0,02—4,0 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и основана на восстановлении железа солянокислым гидросилиламином до железа (II), которое образует с органическим основанием  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридиллом растворимое комплексное соединение, окрашенное в интенсивный красный цвет [29]. Комплексное соединение образуется в интервале pH 3—9, устойчиво по отношению к кислороду воздуха. Окраска развивается быстро и не изменяется в течение длительного времени. Линейная зависимость окраски комплексного соединения сохраняется в широком интервале концентраций железа. Максимум абсорбции раствора окрашенного комплексного соединения лежит в интервале длин волн 524—526 нм.

Большинство элементов, входящих в состав силикатных пород (Са, Mg, Al, Ti и др.), дает с  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридиллом неокрашенные соединения и поэтому не оказывает влияния на определение железа, но так как на них расходуется реактив, количество его соответственно увеличивают.

Определению железа мешают элементы, имеющие собственную окраску. Серебро и висмут образуют с  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридиллом осадки. Кадмий, ртуть, цинк образуют с  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридиллом малорастворимые комплексы, что уменьшает интенсивность окраски комплекса железа. Влияние этих элементов можно устранить добавлением большого избытка реактива. Могут мешать большие количества меди, марганца, кобальта, никеля, хрома, а также бериллий, молибден, вольфрам [27]. Фосфаты при содержании до 20 мкг/мл  $\text{P}_2\text{O}_5$  и фториды при содержании до 500 мкг/мл не мешают определению. При очень высокой концентрации сульфат- и хлорид-

ионов уменьшается растворимость комплексного соединения железа (II) с  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилем в воде и в таких случаях наблюдается выделение красного осадка.

Определение содержания железа может быть выполнено из отдельной навески, а также в ходе полного анализа из осадка полуторных оксидов после отделения кремниевой кислоты.

*Реактив.*  $\alpha, \alpha'$ -дипиридил, 0,5 %-ный раствор. 0,5 г реактива растворяют при нагревании в нескольких каплях разбавленной серной кислоты и затем добавляют 100 мл свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды. Раствор хранят в посуде из полиэтилена (во избежание выщелачивания железа из стекла).

Разложение фтористоводородной и серной кислотами. Навеску 0,2—0,5 г в платиновой чашке разлагают смесью фтористоводородной и серной кислот с последующим сплавлением сухого остатка с 2—3 г пиросульфата калия. Сплав растворяют в 15—20 мл горячей HCl (1:2) и раствор переводят в колбу вместимостью 100 мл, доливая до метки водой.

Разложение спеканием с содой. Навеску 0,2—0,5 г тщательно смешивают в платиновом тигле при помощи стеклянной палочки, не касаясь дна и стенок тигля, с шестикратным количеством безводного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{KNaCO}_3$  и проводят спекание в муфеле при 1000 °C в течение 2—3 мин. По охлаждении спек выщелачивают 50 мл горячей воды. К раствору приливают 10 мл HCl (1:1), нагревают и кипятят до удаления  $\text{CO}_2$ . Остывший раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят водой до метки.

Для определения железа из раствора, полученного одним из указанных способов, отбирают аликвотную часть 2—5 мл, переносят в мерную колбу 50 мл, разбавляют водой, приливают 2—3 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидросиламина для восстановления железа (III) до железа (II) и по индикаторной бумаге конго устанавливают pH в интервале 3—6, нейтрализуя 50 %-ным раствором уксуснокислого натрия до перехода окраски бумаги конго в красный цвет. Если растворы сильно кислые, то их сначала нейтрализуют несколькими каплями раствора аммиака, а затем раствором уксуснокислого натрия. Нейтрализованный раствор разбавляют дистиллированной водой до 60—70 мл, прибавляют 2 мл  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила, доливают водой до метки и перемешивают. Через 30—40 мин измеряют абсорбцию растворов при  $\lambda = 508\text{—}526$  нм в кювете с толщиной слоя 20 мм по отношению к нулевому раствору.

Для приготовления нулевого раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл приливают 1 мл HCl (1:1), разбавляют немного водой, приливают 2—3 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидросиламина и по индикаторной бумаге конго устанавливают pH в интервале 3—6, нейтрализуя 50 %-ным раствором уксуснокислого натрия, затем прибавляют 2 мл  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила, перемешивают, доливают до метки водой и снова перемешивают.

По ходу анализа ведут контрольный опыт на реактивах. Содержание железа в растворе определяют по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают стандартный раствор оксида железа (III) в количестве 0,02; 0,04; 0,06; 0,07; 0,10; 0,12; 0,15 мг, приливают 1 мл HCl (1 : 1), разбавляют немного водой и далее продолжают, как описано в ходе анализа.

#### 1.1.4. Титриметрическое определение железа (II)

Для характеристики железной руды, кроме определения общего содержания железа, требуется определение железа (II) и железа (III) в отдельности. Железо (II) определяют из отдельной навески пробы. Правильное количественное определение железа (II) в рудах, минералах, горных породах и других материалах связано с некоторыми затруднениями, которые начинаются с подготовки пробы к анализу. Измельчение на воздухе проб, содержащих железо (II), уменьшает в них его количество и увеличивает содержание железа (III). Окисление железа кислородом воздуха возможно при разложении пробы и титровании раствора. Поэтому при этих операциях применяют меры, исключая возможность его окисления кислородом воздуха. Источником ошибок при определении железа (II) может быть также присутствие в пробе органических веществ, растворимых сульфидов, пероксидных соединений, металлического железа и т. п.

Определение железа (II) практически невозможно, если в анализируемом материале содержатся соединения марганца (III) и марганца (IV), соединения урана (IV) и ванадия (V), а также в сульфидных минералах — пирите, халькопирите, пирротине.

Способ разложения зависит от того, насколько легко или трудно разлагается анализируемый материал. Для определения железа (II) в минералах и рудах разложение проводят:

соляной кислотой — в магнетите, сидерите;

соляной кислотой в присутствии фторидов — в рудах, содержащих небольшое количество силикатов [2];

смесью фтористоводородной и серной кислот — в силикатных породах. Титрование проводят в растворе, содержащем HF. Для устранения возможности окисления железа (II) фтор-ион связывают в слабодиссоциированную фтороборную кислоту;

сплавлением с метафторборатом натрия в кварцевых лодочках или пробирках при 900 °C — в турмалине, сподумене, топазе, ставролите и др. [11];

смесью фосфорной и серной кислот в присутствии устойчивого окисления  $V_2O_5$  — в хромитах [30].

Все варианты методики определения оксида железа (II), связанные с различным вскрытием пробы, позволяют определять его содержание 0,25 % и более (Инструкция НСАМ № 50-X [27]).

Разложение соляной кислотой в присутствии фторидов. Навеску 0,25—0,5 г помещают в сухую коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 0,5 г NaF, 2—3 г NaHCO<sub>3</sub> и 30—40 мл HCl (1,19). Колбу быстро закрывают пробкой с отводной трубкой, нагревают до кипения и кипятят 15—20 мин до полного разложения. При растворении не допускается прекращения кипения во избежание попадания в колбу воздуха и окисления железа (II).

По окончании разложения конец отводной трубки погружают в стакан с раствором NaHCO<sub>3</sub>. Колбу с раствором охлаждают в холодной воде, не вынимая трубки из раствора двууглекислого натрия. Затем открывают колбу, разбавляют до 100—130 мл свежeproкипяченной и охлажденной водой, прибавляют 2—3 мл насыщенного раствора борной кислоты, 5 мл фосфорной кислоты (1:2), 3—4 капли раствора дифениламиносульфоната бария и титруют раствором бихромата калия до появления темно-фиолетовой окраски.

Разложение фтористоводородной и серной кислотами. Навеску 0,25—0,5 г помещают в платиновый тигель вместимостью 70—80 мл, смачивают 5 мл свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды, приливают 20 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3), тигель закрывают плотно крышкой и осторожно нагревают на маленьком пламени газовой горелки до кипения. Как только из-под крышки начнут выделяться пары, крышку сдвигают и приливают в один прием 7 мл HF. Снова плотно прикрывают тигель крышкой, нагревают содержимое тигля до слабого кипения и кипятят в течение 10 мин. При этом пары жидкости, наполняющие тигель, предохраняют железо (II) от окисления (при анализах с повышенной точностью навеску разлагают в платиновой колбочке с платиновой пробкой с двумя трубочками, из которых одна доходит почти до дна колбы и служит для пропускания углекислого газа, другая короткая трубочка газоотводящая). Длительное и сильное кипячение жидкости недопустимо, так как при этом концентрируется серная кислота, окисляющая сульфат железа (II), и результаты определения сильно занижаются. Снимают крышку с тигля и быстро обмывают ее холодной прокипяченной дистиллированной водой в фарфоровую чашку, в которую предварительно налито 100 мл дистиллированной воды и 10 мл насыщенного раствора борной кислоты, и выливают содержимое тигля в чашку. Тигель обмывают 3 раза водой, сливая жидкость в ту же чашку.

К раствору прибавляют 10 мл фосфорной кислоты, 2—3 капли раствора дифениламиносульфоната бария и титруют 0,05 или 0,025 н. раствором K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> до розовато-фиолетовой окраски раствора.

Параллельно анализу ведут контрольный опыт на реактивах.

## Разложение сплавлением с метафторборатом натрия

*Реактив.* Метафторборат натрия  $(\text{NaF})_2\text{B}_2\text{O}_3$ . Смешивают в платиновой чашке 84 г  $\text{NaF}$  с 124 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Осторожно нагревают до удаления влаги, затем повышают температуру до получения прозрачного сплава. После охлаждения сплав измельчают в ступке и хранят в хорошо закрытой полиэтиленовой посуде.

Навеску 0,1—0,2 г смешивают в кварцевой лодочке (или небольшой кварцевой пробирке) с 6-кратным количеством метафторбората натрия. Лодочку помещают в кварцевую трубку, вставленную в трубчатую печь с электрическим нагревом. Из трубки вытесняют воздух, пропуская ток  $\text{CO}_2$ , доводят температуру до  $900^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре 15 мин. После сплавления кварцевую лодочку постепенно выдвигают из печи и охлаждают, не прекращая тока  $\text{CO}_2$ . После охлаждения лодочку со сплавом помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, в которую наливают смесь кислот (150 мл насыщенного раствора  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 10 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), пропускают ток  $\text{CO}_2$  и кипятят до растворения сплава около 30 мин. Раствор охлаждают в кристаллизаторе с холодной водой, пропуская ток  $\text{CO}_2$ . Затем железо (II) титруют 0,05 или 0,1 н. раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в присутствии индикатора дифениламиносульфоната бария.

Сплавление с метафторборатом натрия в кварцевых пробирках можно проводить и на газовой горелке. Сплавление проводят в токе  $\text{CO}_2$  до получения прозрачного сплава. Не прекращая тока  $\text{CO}_2$ , пробирку удаляют от горелки и в течение нескольких секунд дают сплаву затвердеть. Для дальнейшего остывания пробирку помещают в фарфоровый тигель, прикрывают его, так как при остывании сплав растрескивается и может разорвать пробирку. Сплавленная проба может храниться несколько дней, что удобно для работы. Затем пробирку со сплавом осторожно разбивают пестиком в ступке. Размельченный плав помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, в которую предварительно наливают смесь кислот, и продолжают анализ, как описано выше.

## Разложение фосфорной и серной кислотами в присутствии оксида ванадия (V)

*Реактивы.* 1. Раствор оксида ванадия (V). 100 мл смеси кислот (реактив 3) наливают в стакан вместимостью 600 мл, нагревают и при перемешивании небольшими порциями добавляют 7 г  $\text{V}_2\text{O}_5$ . После полного растворения  $\text{V}_2\text{O}_5$  раствор охлаждают, переводят в стакан вместимостью 1 л, в который предварительно наливают 400—500 мл воды, доводят объем до 800 мл водой и нагревают до исчезновения твердых частиц и легкой мути. Прозрачный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливая до метки водой.

2. Соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,035 н. раствор. 13,72 г соли Мора растворяют в 1 л 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Титр раствора соли Мора устанавливают по 0,035 н. раствору  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Для этого 1,7162 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  х. ч., дважды перекристаллизованного и высушенного при  $130\text{--}150^\circ\text{C}$ , растворяют в 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в мерной колбе вместимостью 1 л. Отбирают пипеткой 25 мл раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в коническую колбу вместимостью 500 мл, разбавляют 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 100—

125 мл, прибавляют 2—3 капли фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора до исчезновения окраски индикатора. Титруют две-три пробы и берут среднее значение. 1 мл 0,1 н. раствора соли Мора соответствует 0,007185 г FeO.

3. Смесь кислот. Для растворения навески хромита готовят следующую смесь: 100 мл  $H_3PO_4$  (1,7) и 200 мл  $H_2SO_4$  (1,84). Затем приливают по каплям для окисления примесей крепкий раствор  $KMnO_4$  до появления бледно-розового окрашивания и нагревают в течение 30 мин при слабом выделении паров  $SO_3$ . Охлаждают, отбирают пипеткой 25 мл смеси, разбавляют водой до 300 мл и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до слабо-розового окрашивания. Если на титрование расходуется более чем 0,2 мл 0,1 н. раствора  $KMnO_4$ , то прибавляют еще некоторое количество  $KMnO_4$  и снова нагревают до выделения паров  $SO_3$ .

Навеску хромита 0,25 г помещают в сухую коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 25 мл смеси кислот, 10 мл точно отмеренного бюреткой раствора оксида ванадия (V) и ставят на горячую (360—380 °C) электрическую плитку с открытой спиралью. Температура разложения имеет существенное значение: при более низкой температуре (300 °C) разложение происходит медленно и часто не доходит до конца, а перегрев нередко приводит к выпадению осадка, что также нежелательно.

С момента начала выделения паров серной кислоты (при 360—380 °C) для полного растворения хромита (отсутствие на дне колбы темных частиц) требуется 10—12 мин нагревания. Для ускорения разложения и предупреждения прилипания частичек хромита ко дну колбы содержимое ее время от времени осторожно помешивают вращательным движением. После растворения навески содержимое колбы охлаждают в проточной воде, приливают 100 мл свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды и вновь охлаждают. К раствору прибавляют 3—4 капли дифениламиносульфоната натрия (бария) или фенилантраниловой кислоты и титруют избыток оксида ванадия (V) 0,035 н. раствором соли Мора до исчезновения синей окраски. К концу титрования раствор соли Мора приливают по каплям, каждый раз взбалтывая раствор, так как исчезновение синей окраски наступает внезапно.

Одновременно с разложением навески хромита проводят контрольный опыт с тем же количеством смеси кислот и раствора оксида ванадия (V), строго соблюдая те же условия разложения.

Для определения железа (II) в мономинеральных фракциях ильменита и титаномагнетита, а также в железных, титаномагнетитовых и ильменитовых рудах рекомендуется следующая методика: навеску ильменита разлагают смесью кислот (1 часть HF и 4 части  $H_2SO_4$ ) в платиновой чашке при нагревании на водяной бане в токе  $CO_2$ . По окончании разложения, не прерывая тока  $CO_2$ , прибавляют смесь кислот (реактив 3) и точно отмеренный объем раствора оксида ванадия (V) и продолжают нагревать еще 2—3 мин. Затем раствор переносят в коническую колбу и избыток оксида ванадия (V) оттитровывают 0,05 н. раствором соли Мора в присутствии дифениламиносульфоната бария. Кроме описанных выше методов определения оксида железа (II), следует указать также на методы определения оксидов железа (II) и железа (III)

в присутствии оксидов марганца (III) и марганца (IV) и при высоких содержаниях серы [9, 25].

Для определения  $\text{FeO}$  в присутствии оксидов марганца к навеске 0,2 г прибавляют 10 мл 20 %-ного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и 30 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1) и нагревают на водяной бане, пропуская ток  $\text{CO}_2$ . После растворения удаляют избыток  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  кипячением (около 10 мин), охлаждают и титруют 0,02 н. раствором  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , используя в качестве индикатора дифениламин.

В отдельной пробе определяют общее содержание Fe титрованием раствором  $\text{KMnO}_4$  после восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  хлористым оловом. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  определяют по разности.

Однако метод имеет ограниченное применение, так как не обеспечивает полного вскрытия пробы. Рудные минералы железа — магнетит и сидерит — разлагаются на 95—96 %. Железосодержащие силикаты (например, амфибол) практически не вскрываются фосфорной кислотой. Следует также отметить, что в случае неполного разрушения сульфата натрия результаты определения железа (II) получаются завышенными.

Для определения оксидов железа в железных рудах с высоким содержанием серы навеску руды обрабатывают 20 мл метанола и 2 мл брома в течение часа при комнатной температуре. Раствор фильтруют через тигель Гуча, нерастворимый остаток тщательно промывают сначала метанолом, а затем водой и обрабатывают 40 мл  $\text{HCl}$  (1:1) в течение 40 мин при непрерывном пропускании  $\text{CO}_2$ . В полученном растворе определяют содержание железа (II) перманганатометрическим титрованием. Оттитрованный раствор выпаривают почти досуха и обрабатывают 20 мл  $\text{HCl}$  (1:1). В полученном растворе после обработки его растворами  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{MnSO}_4$  определяют перманганатометрическим методом общее содержание железа. По разности между общим содержанием железа и содержанием железа (II) находят содержание железа (III).

В метанольном растворе брома растворяются не все сульфиды, которые могут присутствовать в железных рудах. Так, пирит растворяется лишь на 17,4 %, пирротин — на 76,7 %. Эти минералы, довольно часто присутствующие в железных рудах, влияют на правильность результатов определения оксидов железа. Кроме того, в метанольном растворе брома частично растворяются магнетит и сидерит и легко растворимые железосодержащие силикаты, что также является причиной получения неправильных результатов определения  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 1.1.5. Титриметрическое определение металлического железа

В железных рудах металлическое железо присутствует в основном в виде примеси, попадая в руду в результате промышленного дробления руд или при их измельчении. При дроблении исходного продукта для магнитного обогащения на обогатительных фабриках вносится до 0,3 %, а при измельчении проб железистых кварцитов

и некоторых руд — до 1,0 % металлического железа [1]. Если руда не содержит сильномагнитных минералов — магнетита, маггемита, пирротина — или других минералов, обладающих магнитными свойствами, металлическое железо может быть отделено магнитом. Однако в большинстве случаев этот способ непригоден для железных руд.

Металлическое железо обычно определяют химическими методами, используя для его извлечения избирательные растворители.

#### 1.1.5.1. Определение металлического железа после растворения его в хлорной ртути

Методика основана на избирательном растворении металлического железа в растворе хлорной ртути с последующим титрованием железа (II) бихроматом калия.

Навеску 0,5—10 г помещают в сухую коническую колбу вместимостью 100—150 мл, из которой вытесняют воздух, пропуская углекислый газ в течение 10 мин. Затем, не прекращая тока углекислого газа, приливают 40 мл 5 %-ного раствора  $\text{HgCl}_2$  и слабо кипятят в течение 10 мин. Раствор охлаждают при непрерывном пропускании углекислого газа и быстро фильтруют через плотный фильтр в коническую колбу вместимостью 250 мл, в которую предварительно наливают 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1). Фильтр с осадком промывают 4 раза свежeproкипяченной и охлажденной водой, прибавляют 2—3 капли дифениламиносульфоната бария и титруют раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Этот метод дает завышенные результаты, если проба содержит сульфиды железа и заметные количества органических веществ, а также за счет частичного перехода в раствор железа (II) при обработке хлорной ртутью [30].

#### 1.1.5.2. Определение металлического железа после растворения его в серноокислой меди

Методика основана на избирательном растворении металлического железа в нейтральном растворе серноокислой меди с последующим титрованием сульфата оксида железа (II) бихроматом калия.

*Реактив.* Серноокислая медь — 15 %-ный нейтральный раствор. 150 г  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем до 1 м.

Навеску 0,5—2 г помещают в сухую коническую колбу вместимостью 150—250 мл, приливают 15 мл раствора  $\text{CuSO}_4$ , 45 мл свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды и слабо кипятят 15—20 мин, пропуская углекислый газ. Горячий раствор быстро фильтруют под вакуумом через небольшую воронку Бюхнера с двойным бумажным фильтром в коническую колбу вместимостью 500 мл, в которую предварительно наливают 15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), осадок на фильтре промывают 5—6 раз свежeproкипячен-

ной и охлажденной дистиллированной водой. К фильтрату объемом 250—300 мл прибавляют 2—3 мл  $H_3PO_4$  и титруют железо (II) 0,05 или 0,1 н. раствором  $K_2Cr_2O_7$  в присутствии 2—3 капель индикатора — дифениламиносульфоната бария — до перехода голубой окраски раствора в грязно-зеленую с фиолетовым оттенком.

### 1.1.6. Фотометрическое определение металлического железа

Методика основана на избирательном растворении металлического железа в метанольном растворе хлорной ртути и салициловокислого натрия, который препятствует образованию нерастворимой основной соли железа (III). Метанол предупреждает растворение минералов, содержащих железо (II). В растворе железо определяют фотометрическим методом в виде сульфосалицилового комплекса в присутствии ацетатного буфера [1].

*Реактивы.* 1. Смесь для растворения: 2,6 г хлорной ртути (сулемы) и 3 г салициловкислого натрия растворяют в 100 мл метилового спирта (метанола).

2. Уксуснокислый натрий — 50 %-ный раствор, содержащий 12 % (по объему)  $HCl$  (1.19), — буферный раствор.

Навеску 0,5—1 г помещают в сухую коническую колбу вместимостью 100 мл, приливают 20 мл смеси для растворения и нагревают при слабом кипении 5—10 мин, периодически перемешивая раствор. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Отстоявшийся раствор фильтруют в сухой стакан и первые порции фильтрата отбрасывают. Отбирают аликвотную часть раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 2 капли  $HCl$  (1:1), 10 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты (или 15 мл сульфосалицилового аммония), нейтрализованной аммиаком, 10 мл буферного раствора, перемешивая раствор после прибавления каждого реактива, доливают водой до метки и перемешивают.

Абсорбцию растворов комплексного соединения железа с сульфосалициловой кислотой измеряют при  $\lambda = 420—430$  нм в кювете с толщиной слоя 10 или 50 мм по отношению к нулевому раствору, содержащему, кроме железа, те же реактивы, что и испытуемый раствор. Содержание металлического железа находят по градуировочному графику, для построения которого используют раствор контрольного опыта, проведенного через все стадии анализа. Отбирают аликвотные части такие же, как и от раствора пробы.

При анализе материалов с высоким содержанием металлического железа берут навеску, содержащую не более 50 мг металлического железа, добавляют 2 г  $HgCl_2$ , 3,5 г салициловкислого натрия, приливают 50 мл метанола и нагревают, как описано выше. После отделения осадка определение может быть закончено титрованием комплексом III. Присутствие ртути, салицилата и метилового спирта не мешает определению [1].

## 1.2. Оптические спектральные методы определения железа

Эмиссионным спектральным методом железо определяют в силикатных горных породах при содержаниях от 0,1 до 30 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Метод основан на испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком из канала угольного электрода в дуге переменного тока и измерении интенсивности спектральных линий фотографическим методом с использованием спектрографа или на возбуждении спектра железа в электрической дуге переменного тока при введении в нее пробы способом воздушного дутья и измерении интенсивности спектральных линий фотоэлектрическим методом с применением квантометра [27]. Для устранения влияния состава пробы на результаты анализа применяют различные буферные смеси: из угольного порошка, углекислого стронция и оксида меди или углекислого натрия, диоксида кремния и графитового порошка. Определение железа ведут по наиболее чувствительным линиям спектра железа: Fe II 259,940 и Fe I 302,064 нм. Методики многокомпонентны. Методика с использованием квантометра предусматривает также определение Co, Ni, Cr, V, Ti, Mn, Ga, Sr, Ba, Cu, Be, Sn, Sc. Описание методики приведено в разделе 7.2.2.

Атомно-абсорбционный метод пригоден для определения различных содержаний железа. Железо атомизируется в пламени воздух — ацетилен. Для определения используют наиболее чувствительную линию Fe I 248,3 нм.

Методика рекомендована для определения железа в силикатных горных породах и рудах при содержании от 0,05 до 40 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [3]. Методика является многокомпонентной: помимо железа из навески образца определяют Si, Ti, Ca, Mg, Al и Mn. Кроме перечисленных элементов, в подготовленном к анализу растворе можно определять цветные металлы, Co, Ni [4], а также Sn, Cr и др.

При определении повышенных содержаний железа (15 мкг/мл) раствор разбавляют или используют пламя оксид азота (I) — ацетилен. Описание методики атомно-абсорбционного определения железа и других элементов приведено в главе 2.

В данном разделе рассмотрена только методика спектрографического определения железа.

Методика рекомендована для определения железа в силикатных горных породах и минералах при содержании от 0,2 до 20 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Инструкции НСАМ № 62-С и 125-С [27]). Методика многокомпонентна, из одной навески наряду с железом определяют Si, Ti, Al, Mn, Ca, Mg.

При спектрографическом определении железа навеску 0,05 г смешивают с 1 г буферной смеси, состоящей из 65 % угольного порошка, 32,5 % углекислого стронция и 2,5 % оксида меди. Аналогично смешивают эталоны с буфером. Готовой смесью наполняют три угольных электрода: длина проточенной части 4,5 мм, глу-

бина канала 3,0 мм, внутренний диаметр 2,0 мм, внешний диаметр 2,5 мм.

Спектр железа получают в дуге переменного тока силой 10 А. Для этого электроды устанавливают в дуговой штатив и при помощи световой проекции выводят дуговой промежутки на оптическую ось спектрографа. Условия получения спектрограмм: стандартная трехлинзовая система освещения; высота выреза в промежуточной диафрагме 3,2 мм; ширина щели 0,02 мм. Перед щелью устанавливают трехступенчатый кварцевый ослабитель. После обработки фотопластинок в стандартном проявителе фотометрируют выбранные аналитические линии Fe I 271,902, Fe I 302,403 и по результатам находят разность почернений ( $\Delta S$ ) линии железа и линии сравнения меди Cu I 301,084. Значения  $\Delta S$  для трех параллельных спектров усредняют. Содержание  $Fe_2O_3$  рассчитывают по градуировочному графику, построенному в координатах [ $\Delta S$ ; lg C], где C — содержание  $Fe_2O_3$  в эталонах.

### 1.3. Рентгеноспектральный метод определения железа

Методика рекомендована для определения железа рентгеноспектральным флуоресцентным методом в силикатных горных породах при содержании от 0,02 до 20 %  $Fe_2O_3$ . Рентгеноспектральным флуоресцентным методом железо общее определяют только при проведении полного анализа. Одновременно с железом из той же навески образца определяют Mg, Al, Si, P, K, Ti и Mn. Для расчета содержания железа необходимо также для каждой пробы знать содержания  $Na_2O$ , FeO и потерю при прокаливании, которые определяют химическими или другими методами.

Для учета влияния валового состава пробы на результаты определения железа используют упрощенный способ фундаментальных параметров. Методика неприменима к объектам, содержащим более 1,5 % F или общей S (или такого же их суммарного количества), а также более 10 % FeO, так как в этих случаях потери при прокаливании не соответствуют изменению массы пробы при сплавлении ее с флюсом.

Аналитической линией для определения железа служит  $K\alpha$ -линия Fe ( $\lambda = 0,194$  нм). Это предъявляет особые требования к подготовке проб для анализа. Образец-излучатель не должен иметь кристаллической структуры, должен быть однороден по химическому составу и размеру составляющих его частиц. Это достигается томогенизацией навески пробы путем ее сплавления с металлом тетраборатом лития в соотношении соответственно 1:3 и 1:5. Готовый излучатель (в виде литых дисков) помещают в держатель спектрометра для проведения измерений. Интенсивность флуоресценции излучателей измеряют на многоканальном рентгеновском спектрометре типа КРФ-11, СРМ-2, СРМ-18, СРМ-20. (Методика разработана И. В. Сорокиным, В. А. Симаковым, Л. И. Земцовой, Б. А. Цимошенко.)

## 1.4. Рентгенорадиометрический метод определения железа

Для определения железа в железных рудах (не содержащих марганца) и продуктах их обогащения применяют флуоресцентный рентгенорадиометрический метод, основанный на регистрации интенсивности характеристического излучения железа, возбуждаемого в пробе радиоактивным источником  $^{170}\text{Tm}$ .

Методические приемы выделения анализируемого излучения, учета влияния мешающих элементов зависят от объекта определения.

Железо в отсутствие марганца определяют рентгенорадиометрическим методом с двухступенчатым возбуждением характеристического излучения железа, выделением его с помощью дифференциальных фильтров и регистрацией интенсивности излучения пропорциональным детектором. Влияние вещественного состава проб учитывают путем измерения интенсивности отраженного бета-излучения. Для анализа используют прибор «Феррит» или другой двухканальный анализатор, позволяющий определять интенсивность рентгеновского и отраженного бета-излучения. Все большее применение в практике аналитических работ находят полупроводниковые детекторы, обладающие по сравнению с пропорциональными детекторами значительно лучшим энергетическим разрешением. Для определения содержания железа целесообразно использовать спектрометр с  $\text{Si}(\text{Li})$ -детектором и многоканальным анализатором, что позволяет проводить определения в присутствии других элементов, даже близких по атомному номеру, снизить предел обнаружения и проводить одновременно определение содержания ряда сопутствующих элементов.

Рентгенорадиометрические методы определения содержания железа основаны на относительных измерениях, т. е. предусматривают наличие аналогичных анализируемым продуктам образцов сравнения с достоверно установленными в них содержаниями железа для выявления функциональных зависимостей аналитических параметров от концентрации железа.

Методика рекомендована для определения общего железа в железных рудах, не содержащих марганца, железосодержащих горных породах и продуктах обогащения железных руд при содержании его от 2 до 70 %.

Методика разработана Г. В. Остроумовым, Д. В. Токаревой, А. А. Архиповым, Е. А. Кирьяновым (Инструкция ИСАМ № 126-ЯФ [27]).

Исследуемый материал не должен содержать более 0,  $n$  % суммы марганца и элементов с атомным номером более 26. Методика предусматривает использование прибора «Феррит», позволяющего одновременно определять интенсивности характеристического излучения железа и отраженного бета-излучения.

Характеристическое излучение железа возбуждают с помощью радиоизотопа  $^{170}\text{Tm}$  (20—10 ГБк) двухступенчатым способом с ис-

пользованием кадмиевой мишени. Аналитические  $K_{\alpha_{1,2}}$ -линии железа выделяют дифференциальными фильтрами из марганца и хрома с поверхностной плотностью  $10 \text{ мг/см}^2$ . Интенсивность характеристического излучения регистрируется пропорциональным детектором СИ-6Р. Влияние на анализ вещественного состава проб учитывают путем измерения интенсивности отраженного бета-излучения, возникающего при облучении пробы бета-источником  $^{90}\text{Sr}$  (БИС-1). Регистрируется бета-излучение газоразрядным счетчиком СБТ-11.

Измерения проводят в насыщенном слое с поверхностной плотностью более  $0,5 \text{ г/см}^2$ . Аналитическим параметром является зависимость

$$C = C_x (C_\beta + \delta) / (C_x + \delta), \quad (1)$$

где  $C$  — достоверно известное содержание железа, %;  $C_x$  — содержание железа, вычисленное по результатам измерения интенсивности характеристического излучения, %;  $C_\beta$  — содержание железа, вычисленное по результатам измерения интенсивности отраженного бета-излучения, %;

$\delta$  — постоянная величина, определяемая экспериментально.

Предварительно по результатам измерения образцов сравнения строят градуировочные графики функциональной зависимости интенсивностей характеристического и отраженного бета-излучения от концентрации железа в образцах сравнения.

Соответствующим приготовлением образцов сравнения путем разбавления исходной пробы с максимальным содержанием железа легкой фракцией вмещающих пород и фильтрованием отраженного бета-излучения медной фольгой, помещаемой перед окном детектора, добиваются линейности обоих графиков.

Константу  $\delta$  определяют как средний результат измерений нескольких проб с достоверно известным содержанием железа  $C$  и различным вещественным составом:

$$\delta = C (C_\beta - C) / (C - C_x). \quad (2)$$

Для определения содержания железа по градуировочным графикам для анализируемой пробы находят величины  $C_x$  и  $C_\beta$ , соответствующие измеренным значениям  $I_x$  и  $I_\beta$ , и рассчитывают содержание железа по формуле (1).

### 1.5. Нейтронно-активационный метод определения железа

Методика рекомендована для определения железа в горных породах, полиметаллических и железных рудах и порообразующих минералах в интервале содержаниям  $0,002 - 40 \%$ . Она разработана М. Б. Ширяевой, Л. Н. Любимовой, Ю. П. Салминным, К. Н. Рюминой, М. А. Татаркиным и Н. А. Левиной (ВИМС).

Методика является многокомпонентной, одновременно с железом возможно определение большой группы элементов (Na, K, Rb,

Cs, Ca, Sr, Ba, Se, La, Ce, Nd, Eu, Sm, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu, Hf, Th, U, Cr, Co). Из элементов, рассматриваемых в этой книге, кроме железа, определяют также хром и кобальт (см. разделы 5.3.2 и 9.3.1).

Определение железа основано на образовании под действием тепловых нейтронов ядерного реактора радиоактивного изотопа  $^{59}\text{Fe}$  по реакции  $^{58}\text{Fe} (n, \gamma) \rightarrow ^{59}\text{Fe}$  ( $T_{1/2} = 44,6$  сут). Измерения проводят по наиболее интенсивной энергии гамма-излучения 1292 кэВ. При облучении пробы нейтронами образуется большое число изотопов других элементов, энергия излучения которых близка к энергии излучения железа и других определяемых элементов. Последние также мешают друг другу. Помехи обусловлены, во-первых, прямым вкладом фотопика мешающего изотопа в аналитический пик и, во-вторых, увеличением фона под фотопиком за счет комптоновского распределения от гамма-излучения большой энергии. В первом случае происходит завышение содержания элемента, во втором — изменяется предел обнаружения в зависимости от соотношения содержания различных элементов в пробе или выделенной фракции. Мешающее влияние радиоизотопов в значительной мере устраняется применением группового радиохимического выделения элементов и гамма-спектрометров высокого разрешения на основе Ge(Li)-детекторов и многоканальных анализаторов.

С целью повышения избирательности определения железа и снижения предела его обнаружения железо вместе со скандием, гафнием и протактинием экстрагируют вначале 30 %-ным ТБФ в бензоле из 10М НСl с последующей реэкстракцией 0,1М НСl, а затем отделяют от Hf и Pa, осаждая последние в виде фениларсонатов из 3М НСl.

Навески проб и образцов сравнения, упакованные в алюминиевую фольгу или кварцевые боксы, облучают в потоке нейтронов ядерного реактора плотностью  $1,2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$  в течение 22 ч. Радиохимическое выделение железа проводят не ранее чем через 5 дней после облучения. Пробу сплавляют в железном или никелевом тигле с 1,5—2 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$  в муфельной печи при 650—700 °C. Плав выщелачивают водой в стакан, содержимое кипятят до разрушения  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Осадок гидроксидов отфильтровывают, промывают горячим 1 %-ным раствором NaCl и растворяют на фильтре горячей НСl (1 : 1). Раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 25 мл 10М НСl, кислоту прибавляют порциями в три приема, каждый раз кипятят раствор в течение 1 мин. Содержимое переносят в делительную воронку и экстрагируют 1 мин Fe, Se, Pa и Hf 35 мл 30 %-ного раствора ТБФ в бензоле. Элементы реэкстрагируют 35 мл 0,1М НСl в течение 1 мин. К реэкстракту прибавляют 1 мл раствора, содержащего 5 мг/мл циркония (8,8 г хлороксида циркония  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  растворяют при слабом нагревании в 500 мл 2М НСl), нагревают до кипения и приливают 35 мл 3 %-ного раствора фениларсоновой кислоты (ФАК) в НСl (1 : 1). Осадок отфильтровывают, промывают раствором, содержащим в 500 мл воды 5 мл 5 %-ного раствора ФАК в НСl (1 : 1). Фильтрат, содержащий

железо и скандий, упаривают в стакане вместимостью 300 мл до объема 7—10 мл.

Интенсивность гамма-излучения изотопа  $^{59}\text{Fe}$  измеряют на многоканальном гамма-спектрометре любой марки, но при числе каналов не менее 256, с использованием коаксиальных  $\text{Ge}(\text{Li})$ -детекторов объемом 20—100 см<sup>3</sup>. Измерения проводят на таком расстоянии от детектора, чтобы «мертвое» время анализатора не превышало 25 % при измерении самых активных проб. Содержание элемента в пробе, в частности железа, рассчитывают по отношению к его содержанию в образце сравнения. Радиохимическая подготовка образца и измерение в нем железа аналогичны таковым для проб. В качестве образцов сравнения, как правило, используют стандартные образцы состава с аттестованным содержанием в них железа.

## 2. АНАЛИЗ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

Анализ железных руд занимает значительное место в аналитической практике лабораторий геологической службы СССР. Железные руды — основное сырье для металлургической промышленности страны. В связи с поисками, открытием и разработкой новых комплексных месторождений расширяются требования, предъявляемые геологами, металлургами к анализу железорудного сырья. Определение таких элементов, как медь, хром, марганец, ванадий, титан, никель, кобальт и др., стало обязательным при комплексном изучении железных руд.

Металлургическая ценность железных руд в значительной степени определяется наличием в них полезных и вредных примесей. К полезным и ценным примесям относятся марганец, никель, кобальт, ванадий, а также титан, хром, медь и другие элементы. Примесь этих элементов в определенных количествах улучшает качество чугуна и стали. Однако повышенное содержание в рудах некоторых из них (например, меди 0,2—0,5 %, хрома более 0,4—0,6 %) отрицательно влияет на качество выплавляемого металла.

К вредным примесям в железных рудах относятся фосфор, сера, мышьяк, цинк, свинец. Фосфор всегда присутствует в железных рудах. В зависимости от металлургического процесса и требований к качеству металла фосфор может быть полезным или вредным элементом. В качественных бессемеровских и мартеновских рудах содержание фосфора не должно превышать соответственно 0,03 и 0,15 %. В некоторых рудах допускается до 0,8—1,2 % фосфора. Сера встречается во всех типах железных руд. Содержание серы в товарных железных рудах допускается не более 0,2—0,3 %. Мышьяк встречается чаще в бурых железняках, образуя самостоятельные минералы. Его содержание в рудах не должно превышать 0,07 %, а в рудах, используемых для выплавки высококачественных чугунов, мышьяк практически отсутствует. Цинк, свинец, олово встречаются, главным образом, в магнетитовых рудах. Со-

держание свинца и цинка в рудах не должно превышать 0,1 %, а олово 0,07—0,08 %.

При изучении вещественного состава руд новых месторождений, разработке схем обогащения, а также для установления наличия и извлечения попутных ценных компонентов в железных рудах проводят полный химический анализ, который включает определение  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , S, As,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ ,  $\text{CO}_2$  и др. В большинстве случаев ограничиваются определением  $\text{SiO}_2$  (или нерастворимого остатка),  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ , P, S, As,  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Схема анализа железных и титаномагнетитовых руд близка к схеме анализа силикатных горных пород. Отличие заключается в том, что при анализе железорудного сырья предусматривается предварительная обработка навески соляной кислотой. В кислотную вытяжку переходят основное количество железа и элементы группы цветных металлов (Cu, Ni, Zn, Pb и др.), присутствие которых при сплавлении с содой ведет к порче платиновых изделий.

Из основной навески 0,5 г определяют нерастворимый остаток,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Если в пробе по данным спектрального анализа присутствуют значительные количества Cu, Ni, Co, Mn, Cr, Pb, то необходимо из отдельных навесок определить их содержание и после этого наметить рациональную схему определения основных компонентов пробы.

## 2.1. Определение компонентов железных руд химическими методами

Железо в железных рудах находится в различной степени окисления в виде оксидов Fe (II) и Fe (III). В зависимости от целей анализа определяют железо общее, оксид железа (II) и железо металлическое. Общее железо определяют или по ходу полного анализа, или из отдельной навески титриметрическими или фотометрическими методами (см. раздел 1.1); оксид железа (II)—из отдельной навески титриметрическим методом (см. раздел 1.1.4); металлическое железо — титриметрическим или фотометрическими методами (см. раздел 1.1.5 и 1.1.6).

Диоксид кремния при содержании его менее 40 % определяют фотометрическим методом, основанным на образовании желтого кремнемолибденового комплекса с последующим восстановлением его до соединения, окрашенного в синий цвет. При содержании диоксида кремния более 40 % определение проводят гравиметрическим методом с применением желатины в качестве коагулянта.

Оксид алюминия определяют фотометрическим методом с использованием двух реагентов (антразохрома и ксиленолового оранжевого). Алюминий с реагентом (антразохромом) образует в слабокислой среде (pH 4,7—4,9) комплексное соединение, окрашенное в красно-оранжевый цвет. Определению алюминия с антразохромом мешают бериллий, фтор. Хром, висмут, титан, желе-

зо (III), ванадий и фосфор завышают результаты определения алюминия, если присутствуют в больших количествах (1:1 или более).

Алюминий с ксиленоловым оранжевым образует в интервале рН 2,5—5,0 комплексное соединение, интенсивность окраски которого изменяется в зависимости от содержания алюминия от бледно-оранжевого до ярко-красного цвета.

Титан определяют фотометрическим методом по реакции с диантипирилметаном. Для титаномагнетитов и других титаносодержащих материалов применяют более концентрированный раствор диантипирилметана.

Оксид кальция определяют комплексометрическим методом, если его содержание не менее 0,2%. Для получения достаточно точных результатов определение проводят из отдельной навески 0,5 г и при титровании применяют разбавленные растворы комплекса III. В качестве индикатора используют смесь флуорексона с тимолфталеином.

Марганец при содержании менее 0,5% можно определять фотометрическим методом с титановым желтым в фильтрате после уротропинового отделения суммы полуторных оксидов. При анализе руд, содержащих большие количества марганца (5% и более), его отделяют вместе с железом и алюминием при осаждении аммиаком в присутствии надсернистого аммония. Если содержание марганца менее 3—4%, его удаляют из уротропинового фильтрата диэтилдитиокарбаматом натрия. Малые количества марганца (менее 0,1%) можно не отделять, а внести поправку.

Марганец определяют фотометрическими методами. Метод по реакции образования комплекса марганца с формальдоксимом применяют для определения марганца при полном анализе в фильтрате после уротропинового осаждения. Фотометрический периодатный метод рационален для определения марганца из отдельной навески. Большие количества марганца определяют потенциометрическим методом.

Хром в зависимости от его содержания в рудах определяют фотометрическим или титриметрическим методами из отдельной навески. Описание методик приведено в разделах 5.1.2 и 5.1.3.

Фосфор определяют фотометрическим методом, основанным на взаимодействии иона фосфорной кислоты с ионами молибдата в присутствии восстановителя (аскорбиновой кислоты) с образованием фосфорномолибденового комплекса, окрашенного в синий цвет. Для ускорения развития окраски в раствор добавляют сурьмяновиннокислый калий. Метод обладает высокой чувствительностью и дает хорошие результаты определения фосфора при анализе различных типов железных руд.

Сера в железных рудах может находиться в нескольких формах. Для практических целей не имеет существенного значения, в какой форме присутствует сера в железной руде, поэтому определяют общее ее содержание гравиметрическим или титриметрическим методами. Гравиметрический метод основан на осаждении

серы в виде сернокислого бария. Разложение навески железной руды проводят спеканием с окислительно-щелочной смесью или кислотным разложением. Титриметрический йодометрический метод основан на прокаливании навески образца в токе кислорода или углекислого газа при 1300 °С, поглощении выделяющегося диоксида серы водой и титровании образовавшейся сернистой кислоты раствором йода в присутствии крахмала. Метод применим при содержании серы от тысячных долей процента до 3,5 %. По опыту работы центральной лаборатории Уральского геологического управления данным методом можно определять более высокие содержания серы, проводя сжигание навески в токе кислорода при 1300—1400 °С.

В последнее время для определения низких содержаний серы находят применение методы, основанные на использовании ионселективных электродов на основе сульфида серебра. Так, методика, разработанная Г. И. Бебешко и О. Н. Олешко (ВИМС), предназначена для определения серы в горных породах, рудах и минералах при содержании от 0,002 до 10 %. Методика основана на переводе серы в сероводород и последующем измерении концентрации сульфид-иона сульфидселективным электродом.

Определению мешают более чем 5-кратный избыток Ag, Cu и 7-кратный избыток Hg (I).

Навеску 0,01—0,5 г разлагают в установке (рис. 1) 8 мл восстановительной смеси Ti (III)—H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>—SnCl<sub>2</sub> в токе азота при нагревании до 220—260 °С в течение 10—15 мин. (Смесь готовят растворением 5 г титановой стружки в 100 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1,7) и в теплый раствор добавляют 2,5 г SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.) Образующийся при разложении пробы сероводород поглощают 25 мл сульфидного антиокислительного буфера (САОБ) и измеряют в нем концентрацию сульфид-иона. Состав САОБ: 1M NaOH и 0,05M аскорбиновая кислота. Содержание серы находят по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам сульфата натрия.

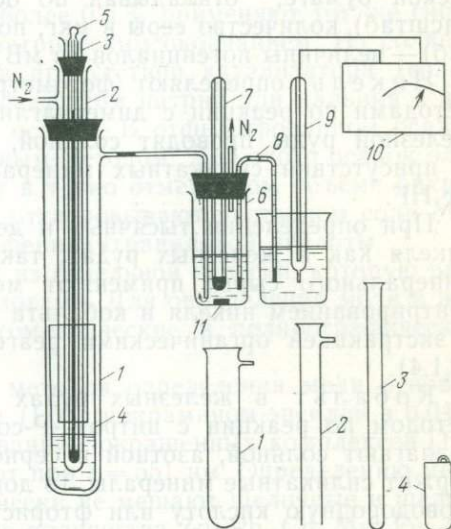


Рис. 1. Схема установки для определения серы:

1 — реакционный сосуд; 2 — трубка для подведения азота; 3 — карман для термометра; 4 — патрон для анализируемой пробы; 5 — термометр; 6 — поглотительный сосуд; 7 — переходный мостик; 8 — сульфидный электрод; 9 — электрод сравнения; 10 — измерительный прибор; 11 — магнитная мешалка

Градуировочный график строят каждый раз, когда проводят определение серы. Для этого берут по 1 мл стандартных растворов сульфата натрия с содержанием 10, 100, 1000, 10 000 мкг серы в 1 мл, помещают в кварцевый патрон, приливают восстановительную смесь и продолжают анализ аналогично определению серы в пробе. Градуировочный график вычерчивают на полулогарифмической бумаге, откладывая по оси ординат (логарифмический масштаб) количество серы в мкг, по оси абсцисс (линейный масштаб) — величины потенциалов (в мВ).

Никель определяют фотометрическим и гравиметрическим методами по реакции с диметилглиоксимом. Разложение навески железной руды проводят соляной, азотной и серной кислотами. В присутствии силикатных минералов дополнительно добавляют HF.

При определении тысячных и десятитысячных долей процента никеля как в железных рудах, так и при анализе других видов минерального сырья применяют метод с предварительным концентрированием никеля и кобальта в виде дитизонатов или метод с экстракцией органическими реагентами (см. разделы 10.1.2 и 10.1.4).

Кобальт в железных рудах определяют фотометрическим методом по реакции с нитрозо-Р-солью. Навеску железной руды разлагают соляной, азотной и серной кислотами. Если проба содержит силикатные минералы, то дополнительно добавляют фтористоводородную кислоту или фтористый аммоний. Материалы, содержащие более 0,5 % ванадия, 1—2 % хрома и 3 % молибдена, разлагают сплавлением с пероксидом натрия. В зависимости от содержания меди, никеля и марганца, определение которых следует провести ранее, выбирают один из двух вариантов фотометрического метода, которые различаются между собой способом устранения мешающих элементов (см. раздел 9.1.4).

Мышьяк летуч, поэтому прокаливанию навески и разложение ее соляной кислотой недопустимо. Разложение железных руд для определения мышьяка проводят сплавлением со щелочными плавнями в присутствии окислителя или спеканием со смесями соды и оксида магния или соды и оксида цинка. Для определения мышьяка в железных рудах применяют в основном фотометрические методы. Наиболее распространенным методом определения малых количеств мышьяка является метод, основанный на восстановлении соединений мышьяка гипофосфитом натрия или кальция в солянокислой среде и последующем фотометрировании окрашенного коллоидного раствора мышьяка. При анализе железных руд этот метод позволяет определять содержание мышьяка 0,01 % и более.

Другой фотометрический метод определения мышьяка основан на образовании желтого мышьякомolibденового комплекса с последующим восстановлением его серноокислым гидразином в серноокислом растворе до соединения синего цвета после предварительного отделения мышьяка от мешающих элементов дистилля-

цией. Максимум абсорбции синего мышьяковомолибденового комплекса находится в интервале 660—680 нм. Оптимальные концентрации реактивов — серная кислота 0,125M, молибдат аммония 0,041 % (20 мг в 50 мл), гидразин сернокислый 0,0006 % (0,3 мг в 50 мл) — обеспечивают воспроизводимые результаты при содержании в фотометрируемом растворе от 0,005 до 0,1 мг мышьяка [45].

При содержании мышьяка более 0,5 % применяют тот же гипофосфитный метод, но с титриметрическим окончанием. Из солянокислого раствора (6M HCl) в присутствии катализатора (солей меди) мышьяк осаждают гипофосфитом натрия или кальция в виде элементного хлопьевидного осадка. В отфильтрованном осадке мышьяк определяют бихроматным методом. Для этого осадок элементного мышьяка растворяют в точно отмеренном объеме бихромата калия, избыток которого оттитровывают раствором соли Мора в присутствии индикатора фенолантраниловой кислоты.

Медь обычно определяют из отдельной навески, которую разлагают соляной и азотной кислотами. Для определения меди в железных рудах применяют фотометрические и полярографические методы.

Один из фотометрических методов определения меди основан на взаимодействии ионов меди (II) с пикрамином-эпсилон в 0,04—0,2M HCl или HNO<sub>3</sub> с образованием окрашенных комплексов [12]. Абсорбцию растворов измеряют при  $\lambda = 551$  нм. Определению меди с пикрамином-эпсилон практически не мешают щелочные и щелочноземельные металлы, большие количества Zn, Pb, Cd, Mn, Fe, Ag, 2000—10 000-кратные количества Ge, Bi, Te, Al, PЗЭ, Th, Nb, Ni, Sb, 1000-кратные количества As, Be, 500-кратные количества Co, Mo, Zr, 50—100-кратные количества W, V, Cr, Ga.

Для полярографического определения меди применяют хлоридно-аммиачный фон. Аммиакат меди (II) в хлоридно-аммиачном фоне восстанавливается на капаящем ртутном электроде в две стадии, отвечающие двум электрохимическим процессам [26]. Потенциал пика первой волны меди на фоне 1M раствора NH<sub>4</sub>Cl и 1M раствора NH<sub>4</sub>OH равен 0,25 В, второй — 0,54 В (нас. к. э.). Для устранения сорбции меди осадком гидроксидов в качестве фона используют 1M раствор по NH<sub>4</sub>Cl и 2M NH<sub>4</sub>OH. Содержание меди определяют по высоте пика второй волны.

Разложение навески пробы проводят смесью кислот: соляной и азотной или чаще соляной, азотной и серной, обращая внимание на полное вскрытие труднорастворяемых темных частиц сульфидов меди.

Определение потери при прокаливании. Потерей при прокаливании (п. п. п.) в аналитике принято считать уменьшение массы пробы при прокаливании за счет удаления летучих компонентов — воды, диоксида углерода, органических веществ, серы сульфидов и др.

При прокаливании железных руд получаемая величина п. п. п. практически не соответствует суммарному содержанию летучих

компонентов, так как в процессе нагревания проб наряду с удалением летучих компонентов происходят побочные реакции окисления оксида железа (II) и сульфидного железа до оксида железа (III). Процесс окисления соединений железа низкой степени окисления не всегда идет до конца — наряду с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  возможно образование  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , причем соотношение оксидов зависит как от температуры, так и от присутствия элементов с переменной валентностью. Не всегда удается рассчитать количество кислорода, заместившего серу в прокаленном остатке, так как неизвестно, чем она представлена — пиритом или пиротином.

Кроме того, в процессе прокаливания проб, содержащих сульфидные минералы железа и соединения кальция и магния, возможно образование их сульфатов. Если в пробе присутствует диоксид марганца, то при нагревании до  $600\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$  он разлагается в соответствии с реакцией  $4\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ , при дальнейшем повышении температуры до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  происходит дальнейшее разложение.

Таким образом, при анализе железных руд величина п. п. п. не дает точного представления о содержании летучих компонентов в пробе. Если необходимо знать п. п. п., то следует определять отдельно все летучие компоненты по соответствующим методикам.

Определение гигроскопической и связанной воды. Вода в железных рудах может присутствовать в двух формах: а) гигроскопическая (адсорбированная поверхностью вещества) вода, которая может быть определена высушиванием навески пробы при  $105\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы; б) химически связанная вода, которая может быть определена путем прокаливания навески пробы при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и поглощения ее в трубке, наполненной поглотителем — перхлоратом магния (ангидроном) [27].

Связанная вода  $\text{H}_2\text{O}^+$  является составной частью вещества. Различают две формы связанной воды: а) кристаллизационная вода, входящая в кристаллическую решетку вещества в виде молекул воды, например в мелантерите  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , скородите  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , вивианите  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; б) конституционная вода, присутствующая в веществе в виде химически связанного водорода или гидроксила. При нагревании такие вещества разлагаются с выделением воды, например гётит  $\text{HFeO}_2$  ( $2\text{HFeO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ).

Общее содержание воды устанавливают гравиметрическим методом с термическим разложением в трубках Пенфильда [29].

Определение углерода. В состав железных руд углерод может входить в виде карбонатов различных металлов ( $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и др.), поэтому его содержание выражают в виде диоксида углерода. Определение карбонатного углерода проводят гравиметрическим методом (Инструкция НСАМ № 14-X [27]), основанным на поглощении диоксида углерода, выделяющегося при разложении пробы соляной кислотой, аскаритом (натронный асбест). Содержание  $\text{CO}_2$  в пробе определяют по увеличению

массы поглотителя. В присутствии сульфидов, разлагаемых соляной кислотой, выделяется сероводород, который удерживают в растворе пробы добавлением сульфата меди (в виде пемзы).

Методика рекомендована для определения  $\text{CO}_2$  в горных породах при содержании сотые доли процента и более.

Нередко железные руды содержат органические вещества. Поскольку для определения углерода органического вещества нет прямого метода, то его содержание определяют по разности между общим содержанием углерода и углеродом, связанным в виде карбонатов.

Сначала гравиметрическим методом определяют общее содержание углерода (органического и карбонатного) прокаливанием навески при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в токе кислорода [30]. Для пересчета на углерод найденное количество  $\text{CO}_2$  умножают на коэффициент 0,2729. Из отдельной навески определяют содержание карбонатного углерода.

## 2.2. Определение компонентов железных руд атомно-абсорбционным методом

Методика рекомендована для определения породообразующих элементов в силикатных горных породах при содержании  $\text{SiO}_2$  0,5—50,0 %;  $\text{TiO}_2$  0,2—5,0 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,1—20 %;  $\text{CaO}$  0,1—30 %;  $\text{MgO}$  0,1—40 % и  $\text{MnO}$  0,005—1,0 %. Она опробована также при анализе железных, марганцевых руд, хромитов и др. Методика разработана М. А. Воронковой, В. Н. Пятовой, В. С. Воробьевым, Н. А. Степановой, Л. М. Костюковой, Т. А. Буткиной и В. С. Воскресенской (Инструкция № 172-ХС НСАМ).

Атомно-абсорбционное определение кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния и марганца основано на распылении анализируемого раствора в пламени воздух — ацетилен или оксида азота (I) — ацетилен и измерении величины атомного поглощения резонансного излучения нейтральными атомами определяемых элементов, образующихся в процессе атомизации пробы. Источником резонансного излучения служат спектральные лампы с полым катодом или двухрядные лампы ЛК (или ТДС). В качестве аналитических линий использованы наиболее чувствительные в атомной абсорбции резонансные линии определяемых элементов.

Абсорбцию элементов измеряют с помощью атомно-абсорбционных спектрофотометров любой модели после проверки и уточнения некоторых аналитических параметров и уточнения влияния мешающих элементов. Основные условия атомно-абсорбционного определения элементов на спектрофотометре фирмы «Перкин — Элмер» приведены в табл. 2.

Взаимное влияние определяемых элементов, а также влияние со стороны других элементов, присутствующих в анализируемом растворе (после разложения навески), устраняется введением 1 % лантана и 0,1—0,3 % натрия.

Таблица 2

## Оптимальные условия анализа

Аналитическая линия, нм	Ширина щели спектрофотометра, нм	Тип пламени	Высота зоны наблюдения*, мм	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Линейность графика до содержаний, мкг/мл**	Скорость потока, л/мин	
						окислитель	горючее
Si I 251,6	0,2	N <sub>2</sub> O—C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> обогащенное ***	10	1,8	150	13,3	8,3—8,5
Ti I 364,3	0,2	То же	5—10	1,9	200	13,3	8,3—8,5
Al I 309,3	0,7	То же	5—10	1,0	50	13,3	8,3—8,5
Fe I 248,3	0,2	Воздух — C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> стехиометрическое	5—10	0,1	5	19,5	4,7
Ca I 422,7	1,4	N <sub>2</sub> O—C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> обедненное	5	0,05		13,3	7,4—7,6
		Воздух — C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> стехиометрическое	10	0,08	7	19,5	4,7—5,2
Mg I 285,2	0,7	N <sub>2</sub> O—C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> обедненное	5—10	0,02		13,3	7,4—7,6
		Воздух — C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> стехиометрическое	10	0,007	0,5	19,5	4,7—5,2
Mn I 279,5	0,2	То же	5—10	0,055	3	19,5	4,7

\* Высота зоны наблюдения — расстояние по вертикали между верхним торцом горелки и оптической осью зондирующего пучка света.

\*\* Без поворота горелки.

\*\*\* Пламя, обогащенное ацетиленом («Красная корона» высотой 2—4 см).

На величину атомной абсорбции в значительной степени влияет состав анализируемых растворов. Солевой состав анализируемых и стандартных растворов уравнивают по содержанию компонентов, которые вводят при подготовке пробы, в соответствии с выбранным ходом анализа.

*Реактивы.* 1. Лантан хлористый, 10 %-ный раствор в расчете на лантан. Навеску 156 г ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) растворяют в 200—250 мл 0,7M HCl, переносят в колбу вместимостью 500 мл (если нужно, фильтруют), доливают той же кислотой до метки и перемешивают. Для приготовления 10 %-ного раствора из оксида лантана навеску 59 г чистого  $\text{La}_2\text{O}_3$  помещают в стакан вместимостью 100 мл, смачивают водой и постепенно, небольшими порциями, приливают 278 мл HCl (1:1). После растворения лантана раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Для приготовления 2 %-ного раствора лантана разбавляют 10 %-ный раствор лантана в пять раз 0,7M HCl.

2. Смесь соды и буры (2:1). Обезвоженную при 300—400 °C буру (х. ч.) тщательно растирают с безводной содой (х. ч.) в агатовой ступке. На 300 г смеси добавляют 0,5—1,0 г  $\text{KNO}_3$ . Смесь хранят в банке с притертой пробкой.

3. Раствор фона № 1 для уравнивания солевого состава испытуемых и стандартных растворов. 15 г смеси соды и буры (2:1) помещают в стакан вместимостью 250 мл, приливают 70 мл воды, накрывают стеклом и постепенно, порциями, приливают 40 мл HCl (1:1). Раствор переводят в колбу вместимостью 1 л, приливают 120 мл HCl (1:1), воды до метки и перемешивают. Полученный 0,7M по HCl раствор содержит в 1 мл 5,4 г натрия.

4. Раствор фона № 2 для приготовления стандартных растворов и дополнительного разбавления испытуемых растворов. 7,5 г смеси соды и буры (2:1) помещают в стакан вместимостью 250 мл, приливают 50 мл воды, накрывают стеклом и постепенно, порциями, приливают 20 мл HCl (1:1). Раствор переводят в колбу вместимостью 1 л, приливают 110 мл HCl (1:1), 100 мл 10 %-ного раствора лантана, воды до метки и перемешивают. Полученный 0,7M по HCl раствор содержит в 1 мл 10 мг (1 %) лантана и 2,7 мг натрия.

5. Стандартные растворы кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния и марганца. Для каждого определяемого элемента готовят исходный 0,7M по HCl раствор, содержащий 1 мг оксида элемента в 1 мл.

Раствор  $\text{SiO}_2$ . Навеску 0,5 г  $\text{SiO}_2$ , свежепрокаленной при 1100—1200 °C до постоянной массы, сплавляют в платиновом тигле с 0,3 г смеси соды и буры (2:1). Плав растворяют в воде (см. ход анализа) и переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл. Для удержания кремнекислоты в растворе следует соблюдать особую осторожность при переведении раствора кремнекислоты в мерную колбу и его разбавлении. Для этого в мерную колбу предварительно помещают 4,5 г смеси соды и буры (2:1), доливают 13 мл HCl (1:1) и 100 мл воды, небольшими порциями при непрерывном перемешивании круговыми движениями вводят раствор кремнекислоты, полученный при растворении плава в воде. Доливают 130 мл HCl (1:3) небольшими порциями при перемешивании и водой до метки. Раствор должен быть прозрачный. 1 мл раствора содержит 1 мг  $\text{SiO}_2$ , 5,4 натрия. Раствор хранят в полиэтиленовом плотно закрытом сосуде.

Раствор  $\text{TiO}_2$ . Навеску 0,1 г  $\text{TiO}_2$ , прокаленной при 850—900 °C до постоянной массы, сплавляют в платиновом тигле с 1,5 г смеси соды и буры (2:1). Плав растворяют в воде (см. ход анализа) и переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл.

Раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Навеску 0,5291 г металлического алюминия обрабатывают 30 мл HCl (1:1) при нагревании. Приливают 90 мл HCl (1:1) и переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливая до метки водой.

Раствор  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Навеску 0,6984 г металлического железа осторожно обрабатывают 40 мл HCl (1:1) при нагревании. Приливают 80 мл HCl (1:1) и переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливая до метки водой.

Раствор  $MgO$ . Навеску 1,0 г  $MgCO_3$ , прокаленного при  $900^\circ C$  до постоянной массы, смачивают водой и осторожно растворяют в  $0,7M$   $HCl$ . Нагревают до кипения, охлаждают и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л, доливая до метки  $0,7M$   $HCl$ .

Раствор  $CaO$ . Навеску 1,7846 г  $CaCO_3$ , высушенного при  $105^\circ C$  до постоянной массы, смачивают водой, растворяют осторожно в  $0,7M$   $HCl$ , переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливая до метки  $0,7M$   $HCl$ .

Раствор  $MnO$ . Навеску 0,7744 г металлического электролитического марганца обрабатывают 30 мл  $HNO_3$  (1:1) при нагревании. Удаляют  $HNO_3$  двукратной обработкой  $HCl$  (1:1), упаривая раствор досуха. Остаток растворяют в 20 мл  $HCl$  (1:1) в присутствии нескольких капель  $H_2O_2$ , приливают 100 мл  $HCl$  (1:1) и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л, доливая до метки водой.

6. Рабочие стандартные растворы. Шкалу стандартных растворов готовят на несколько элементов вместе (комбинированную)  $0,7M$  по  $HCl$  и 1 % по лантану. Исходные растворы предварительно проверяют на чистоту по отношению к остальным элементам. В случае загрязнения раствора какого-либо элемента реактив очищают или для этого элемента готовят отдельную серию рабочих растворов. Для приготовления первого раствора шкалы в колбу вместимостью 1 л помешают исходные стандартные растворы: 200 мл раствора кремниевой кислоты, 200 мл раствора алюминия, 50 мл раствора титана, 50 мл раствора железа, 10 мл раствора марганца, 20 мл раствора кальция, 20 мл раствора магния, 250 мл раствора фона № 1, 100 мл 10 %-ного раствора лантана, доливают до метки водой и перемешивают. Полученный  $0,7M$  по  $HCl$  раствор содержит 10 мг (1 %) лантана и 2,7 мг натрия в 1 мл.

Последующие растворы шкалы готовят в мерных колбах вместимостью 100 мл разбавлением первого раствора в 1,25; 2,5; 5,0; 12,5; 25; 50; 100 и 200 раз раствором фона № 2. Растворы с разбавлением в 12,5 раз и более готовят в день их применения, растворы с разбавлением в 1,25—5 раз устойчивы в течение месяца, первый раствор шкалы устойчив в течение нескольких месяцев. Нулевым раствором служит раствор фона № 2.

Правильность приготовления шкалы стандартных растворов контролируется для каждого элемента по стандартным образцам состава, близким по составу к анализируемому пробам.

Спекание со смесью соды и буры. Навеску 0,1 г, измельченную до 0,074 мм и высушенную при  $105$ — $110^\circ C$  до постоянной массы, сплавляют в платиновом тигле с 1,5 г смеси соды и буры (2:1) при  $900^\circ C$  в течение 10—20 мин. Остывший тигель вместе с крышкой переносят в полиэтиленовый стакан вместимостью 250 мл, добавляют 30 мл горячей воды и оставляют на ночь. После полного распада плава при постоянном перемешивании приливают 16 мл  $HCl$  (1:1)\*. Прозрачный раствор сразу переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл\*\*, доливают водой до метки и перемешивают. Полученный раствор  $0,7M$  по  $HCl$  содер-

\* Если в осадок выпадает диоксид марганца, добавляют в раствор несколько капель пергидроля и перемешивают. Если осадок полностью не растворился, содержимое переносят в стеклянный стакан и растворяют осадок, осторожно нагревая, но не доводя до кипения.

\*\* Чтобы дополнительно не разбавлять раствор в случае высоких содержаний определяемых элементов, переносят в колбу вместимостью 200 мл и удаляют количество  $HCl$  (32 мл). Содержание натрия в таком растворе составляет 2,7 мг в 1 мл.

жит 5,4 мг натрия в 1 мл\*. По ходу анализа ведут контрольный опыт.

Разложение смесью кислот. Навеску 0,1—0,5 г в платиновой чашке разлагают смесью кислот: 10—20 мл HF, 1—2 мл HNO<sub>3</sub> (1,40) и 10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1). Остаток дважды обрабатывают водой, упаривают почти досуха. Затем приливают 6 мл HCl (1:1) и 10 мл воды, нагревают, переносят содержимое чашки в стакан и кипятят раствор в течение 2—3 мин.

Если проба разложилась полностью, добавляют еще 6 мл HCl (1:1) и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают. Если проба разложилась не полностью, раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл, фильтр с нерастворимым остатком промывают 3 раза водой, помещают в платиновый тигель и после озоления сплавляют с 0,5 г смеси соды и буры. Сплав растворяют в 6 мл HCl (1:1) и присоединяют к основному раствору. Тигель обмывают водой, раствор разбавляют водой до метки, перемешивают, получают раствор 0,7M по HCl. По ходу анализа ведут контрольный опыт.

Подготовка анализируемых растворов к измерению\*\*. В мерную колбу вместимостью 25 мл отбирают 2—5 или 10 мл\*\*\* раствора, полученного одним из указанных способов. К раствору, полученному после спекания, добавляют раствор фона № 1 до объема 12,5 мл. К раствору, полученному при кислотном разложении, добавляют 12,5 мл раствора фона № 1 независимо от объема aliquотной части. Затем приливают 2,5 мл 10 %-ного раствора лантана, до метки доливают 0,7M HCl и перемешивают. Полученный раствор 0,7M HCl 1 %-ный по лантану и содержит в 1 мл 2,7 мг натрия. Если возникает необходимость в разведении раствора, то для разбавления используют раствор фона № 2.

В растворе, полученном при разложении пробы спеканием со смесью соды и буры, определяют Si, Ti, Al, Fe, Ca, Mg и Mn, в растворе, полученном при кислотном разложении, — все указанные элементы, кроме Si.

Величину атомной абсорбции резонансного излучения Si, Ti, Al, Fe, Ca, Mg и Mn измеряют непосредственно в подготовленном растворе, если их содержания соответствуют линейной области градуировочного графика. При содержаниях больших, чем указанные в табл. 2, раствор разбавляют раствором фона № 1, поворачивают горелку или дифференциально фотометрируют, принимая за ноль отсчет одного из стандартных растворов.

\* В образцах с большим содержанием кремнекислоты может произойти частичная полимеризация кремнекислоты до β-формы (раствор прозрачный), что практически не сказывается на результатах атомно-абсорбционного определения.

\*\* В растворе, кроме порообразующих, можно определять цветные металлы Co, Ni, Mo, Sn, Cr и другие элементы.

\*\*\* Aliquotная часть может быть увеличена до 20 мл, в этом случае соответственно уравнивают содержание солей в анализируемых и стандартных растворах.

Скорость распыления раствора должна составлять 4,5—5 мл в минуту.

Величину атомной абсорбции определяют методом градуировочного графика или методом ограничивающих растворов. Первый метод используют при определении содержания элемента не более 5,0 %, второй — при определении содержания элемента более 5,0 %.

### 2.3. Определение компонентов железных руд рентгенорадиометрическим методом

Методика может рассматриваться как частный случай методики комплексного исследования руд и горных пород на содержание ряда элементов, определяемых одновременно из одной навески. Она разработана С. М. Пржиялговским, Г. Н. Цамеряном, В. Е. Кованцевым (ВИМС).

Анализируемые элементы определяют флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом по интенсивности их характеристического излучения ( $K_{\alpha, \beta}$ -линии), возбуждаемого с помощью радиоизотопного источника  $^{109}\text{Cd}$  активностью 80—300 МБк.

Регистрацию характеристического излучения элементов осуществляют многоканальным спектрометром с Si(Li)-детектором. Измерения проб проводят в насыщенном слое.

Влияние матричных эффектов исследуемых проб учитывают по интенсивности некогерентно рассеянного первичного излучения и концентрациям элементов, края поглощения которых лежат в интервале энергий между аналитической линией определяемого элемента и первичным излучением. Интенсивность аналитической линии  $i$ -го элемента ( $I_i$ ) находят по коэффициентам вкладов ( $a_i$  и  $b_i$ ) некогерентно ( $I^{\text{нк}}$ ) и когерентно ( $I^{\text{к}}$ ) рассеянного излучения и коэффициентам наложения ( $k_{ij}$ ) характеристического излучения  $j$ -х элементов в участок спектра аналитической линии  $i$ -го элемента:

$$I_i = I_{i\Sigma} - a_i I^{\text{нк}} - b_i I^{\text{к}} - \sum_{j \neq i} k_{ij} I_j, \quad (3)$$

где  $I_{i\Sigma}$  — суммарная интенсивность излучения, регистрируемого в участке спектра аналитической линии  $i$ -го элемента;  $I_j$  — интенсивности аналитических линий элементов  $j$  ( $j > i$ ) с краями поглощения, расположенными между аналитической линией элемента  $i$  и первичным излучением источника.

Концентрацию  $i$ -го элемента ( $C_i$ ) находят из выражения

$$C_i = \frac{I_i}{I^{\text{нк}}} \frac{M_p - I^{\text{нк}} \sum_{j < i} M_{ij} C_j}{k_i + M_{ij} I_i + \sum_{j > i} M'_{ij} I_j}, \quad (4)$$

где  $M_p$  — величина, пропорциональная массовому коэффициенту некогерентного рассеяния излучения источника материалом исследуемой пробы;  $C_j$  — концентрации элементов  $j$  ( $j < i$ ) с краями поглощения, расположенными между аналитической линией эле-

мента и первичным излучением источника. Концентрации этих элементов находят перед расчетом концентрации  $i$ -го элемента;  $M_{ij}$  и  $M'_{ij}$  — коэффициенты, характеризующие абсорбционные свойства проб (определяются экспериментально);  $k_i$  — коэффициент, определяемый по результатам анализа образца сравнения с известной концентрацией  $i$ -го элемента.

При использовании методики для анализа железных руд и продуктов их переработки, кроме железа, можно определять следующие элементы: Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, As. Содержания этих элементов в рудах колеблются от тысячных или сотых долей процента до десятых долей или нескольких процентов. Верхний предел обнаружения элементов в данном случае не имеет ограничения и определяется концентрацией элементов. Верхний предел обнаружения для железа 60—70 %. Нижний предел обнаружения элементов увеличивается, если в пробе присутствуют другие элементы, которые дают заметный вклад в суммарную интенсивность излучения, регистрируемую в участке спектра аналитической линии элемента (табл. 3).

Анализирующую аппаратуру настраивают в соответствии с прилагаемой к ней инструкцией таким образом, чтобы полный амплитудный диапазон импульсов на входе многоканального анализатора соответствовал энергетическому интервалу регистрируемого излучения от 2 до 25 кэВ. Для каждого анализируемого элемента определяют участок спектра, соответствующий фотопику аналитической линии. Положение максимумов фотопиков находят путем регистрации спектров излучения от образцов сравнения проб, содержащих определяемые элементы. Для когерентно и некогерентно рассеянного излучения протяженность участков спектра выбирают в 2,5—3 раза больше величины энергетического разрешения спектрометра.

Навеску исследуемой пробы ( $8,0 \pm 0,1$  г), растертой до 0,074 мм, насыпают в плексигласовую тарелочку с донышком из тонкой конденсаторной бумаги или лавсановой пленки, уплотняют насыпанный материал металлическим цилиндрическим вкладышем и устанавливают тарелочку с пробой в блок возбуждения. Регистрируют спектр излучения с экспозицией 400 с. В зависимости от аппаратуры полученную информацию выводят в виде полного спектра или по выбранным участкам спектра, соответствующим аналитическим линиям элементов и линиям рассеянного излучения.

Интенсивности аналитических линий элементов определяют в соответствии с выражением (3). Величины  $I_i$ ,  $I^{нк}$ ,  $I^к$  находят путем суммирования числа импульсов, зарегистрированных в участках спектра, соответствующих аналитической линии  $i$ -го элемента, некогерентно и когерентно рассеянного излучения. При известных значениях коэффициентов  $a_i$ ,  $b_i$  и  $k_{ij}$  интенсивности аналитических линий Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, а также Ca находят путем решения системы из девяти уравнений вида (3). Решение такой системы можно осуществить методом итераций.

Концентрации элементов по найденным интенсивностям их аналитических линий рассчитывают по формуле (4), предварительно определив величины  $M_p$ ,  $k_i$ ,  $M_{ij}$  и  $M'_{ij}$ . Определяют постоянные величины, входящие в выражения (3) и (4):

Таблица 3

Нижние пределы обнаружения элементов

Определяемый элемент	Нижний предел обнаружения, %	Мешающие элементы	Допустимые соотношения $C_j/C_i$
Ca	0,2	K	10
Ti	0,07	Ca	40
V	0,05	Ti	10
Cr	0,03	V	10
		Mn	40
Mn	0,5—2	Cr	10
		Fe	40
Fe	0,1	Mn	10
Cu	0,01	Zn	60
Zn	0,01	Cu	20
As	0,002	Pb	0,1

а) коэффициенты вкладов  $a_i$  и  $b_i$  некогерентно и когерентно рассеянного излучения в участки спектра аналитических линий элементов  $i$  находят экспериментальным путем, регистрируя спектры двух проб, не содержащих определяемого и мешающих элементов и характеризующихся различными соотношениями между интенсивностями некогерентно и когерентно рассеянного излучения;

б) коэффициенты наложения характеристического излучения элементов  $j$  в участки спектра аналитических линий элементов  $i$  ( $k_{ij}$ ) находят по результатам измерений спектров искусственных проб, приготовленных в виде смеси элементов  $j$  с разбавителем  $SiO_2$  или  $Al_2O_3$ . Значения коэффициентов  $k_{ij}$  находят по формуле

$$k_{ij} = \frac{I_{i\Sigma} - a_i I^{нк} - b_i I^{к}}{I_{j\Sigma} - a_j I^{нк} - b_j I^{к}}, \quad (5)$$

где  $I_{i\Sigma}$  — суммарная интенсивность, зарегистрированная в участках спектра элементов  $j$ ;  $a_j$ ;  $b_j$  — коэффициенты вкладов некогерентно и когерентно рассеянного излучения в участки спектра аналитической линии элемента  $j$ ;

в) величину  $M_p$ , пропорциональную массовому коэффициенту некогерентно рассеянного излучения источника материалом пробы, определяют по зависимости  $M_p = f(I^{нк})$ . При анализе горных по-

род и руд эта зависимость достаточно точно описывается выражением:

$$M_p = 2,02 I_{\text{SiO}_2}^{\text{нк}} \left[ 1 - e^{-6,95 \left( \frac{I^{\text{нк}}}{I_{\text{SiO}_2}^{\text{нк}}} + 0,14 \right)} \right] \quad (6)$$

где  $I_{\text{SiO}_2}^{\text{нк}}$  — некогерентно рассеянное излучение источника диоксидом кремния;

г) коэффициенты  $k_i$  находят по результатам анализа одного или более образцов сравнения с известными содержаниями  $i$ -го элемента (например, стандартных образцов состава). Рассчитывают  $k_i$  в соответствии с выражением (4). Если измеряют несколько образцов сравнения, то для последующих расчетов используют среднее значение. Определение  $k_i$  для различных элементов проводят в последовательности уменьшения энергий аналитических линий (сначала для As, затем Zn и т. д.);

д) коэффициенты  $M_{ij}$ ,  $M'_{ij}$  находят по результатам измерения проб с известными содержаниями  $i$ -го элемента, не содержащих мешающих элементов и содержащих мешающие элементы в разных соотношениях с анализируемым элементом. Рассчитывают  $M_{ij}$ ,  $M'_{ij}$  в соответствии с выражением (4).

Повторные определения постоянных величин практически осуществляются только при изменении параметров спектрометра или условий измерения.

Данную методику можно использовать для определения более узкого круга элементов или отдельных элементов. Например, если в железных рудах содержание элементов с атомными номерами меньше 22 и больше 30 незначительно, можно определять железо, в железомарганцевых рудах можно определять марганец и железо. Измерения и обработка результатов значительно упрощаются. Так, для случая железомарганцевых руд ( $C_{\text{г}}$  не более 0,  $n$  %) интенсивности аналитических линий ( $I_i$ ) принимают вид:

$$\left. \begin{aligned} I_{\text{Mn}} &= I_{\text{Mn}\Sigma} - a_{\text{Mn}} I^{\text{нк}} - b_{\text{Mn}} I^{\text{к}} - k_{\text{Fe}} I_{\text{Fe}} \\ I_{\text{Fe}} &= I_{\text{Fe}\Sigma} - a_{\text{Fe}} I^{\text{нк}} - b_{\text{Fe}} I^{\text{к}} - k_{\text{Mn}} I_{\text{Mn}} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

и для расчета концентраций марганца ( $C_{\text{Mn}}$ , %) и железа ( $C_{\text{Fe}}$ , %) используют выражения

$$\left. \begin{aligned} C_{\text{Mn}} &= \frac{I_{\text{Mn}}}{I^{\text{нк}}} \frac{M_p}{k_{\text{Mn}} + M_{\text{Fe}} I_{\text{Mn}}} \\ C_{\text{Fe}} &= \frac{I_{\text{Fe}}}{I^{\text{нк}}} \frac{M_p - I^{\text{нк}} M_{\text{Mn}} C_{\text{Mn}}}{k_{\text{Fe}} + M_{\text{Mn}} I_{\text{Fe}}} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Использование полупроводниковых спектрометров для рентгено-радиометрического анализа позволяет при наличии источников возбуждения разных энергий выбирать оптимальные условия измерения, обеспечивающие высокую чувствительность, точность и избирательность метода.

## 2.4. Фазовый анализ железных руд

Существующие методы фазового анализа, применяемые при изучении вещественного состава железных руд, представляют собой совокупность химических, физико-химических и физических методов исследования. Так, магнитная сепарация сочетается с химической обработкой, избирательное восстановление рудных минералов железа — с последующим селективным растворением [42].

Химические методы основаны на избирательном растворении минералов. Учитывая, что все минералы в большей или меньшей степени растворимы, в каждом конкретном случае их растворимость определяется в зависимости от условий опыта, т. е. от концентрации растворителя, его температуры, продолжительности обработки, отношения массы твердого вещества к массе жидкого (Т:Ж), в зависимости от крупности материала и других условий.

Фазовый анализ железных руд обычно усложняется различной химической активностью сопутствующих силикатных железосодержащих минералов. Вследствие этого подбор селективных растворителей при фазовом анализе — сложная задача, и методики, рекомендованные авторами для различных железорудных минералов, часто дают неточные результаты и являются специфическими лишь для минералов отдельных типов руд.

В фазовом анализе железных руд наряду с методами избирательного растворения применяются методы, основанные на различии физико-химических и физических свойств минералов. К физико-химическим методам относится термический анализ и метод избирательного восстановления [15], к физическим — магнитный, гравитационный и рентгенографический.

Магнитный метод основан на различии магнитной восприимчивости минералов (разделение в слабом или сильном магнитном поле), гравитационный — на различии их удельных весов (разделение в тяжелых жидкостях). Магнитным методом определяют содержание магнетита в железной руде.

Рентгенографический метод обеспечивает проведение как качественного фазового анализа пробы, т. е. диагностику всех минералов пробы, содержание которых находится в пределах чувствительности метода, так и количественного фазового анализа, позволяющего определить содержание всех фаз, выявленных при качественном фазовом анализе.

Фазовый анализ довольно широко применяют при изучении вещественного состава железных руд. Однако разработка универсальных методик, пригодных для различных типов руд, представляет большие трудности, которые часто возникают вследствие различного минерального состава руд.

Опубликованные работы по фазовому анализу железных руд посвящены методам определения рудного и силикатного железа, методам определения сидерита, магнетита, гидроксидов железа, металлического железа, сульфидов железа в рудах и продуктах

их обогащения, а также методам определения форм железа в продуктах металлургической переработки [15, 22, 42, 44].

Один из основных вопросов в фазовом анализе всех типов железных руд — установление характера распределения железа между рудными и нерудными минералами. Разработкой метода определения рудного железа в различных типах железных руд много лет занимались сотрудники института «Уралмеханобр». Так, в 1951 г. Ю. В. Клименко и М. Н. Федорова [15] разработали метод определения рудного железа. Позднее М. Н. Федорова и Т. И. Костоусова усовершенствовали метод определения рудного железа в рудах с высоким содержанием сульфидной серы, марганца, карбонатов кальция и магния, а также в рудах, содержащих легковосстановимые силикатные минералы типа лептохлоритов [42].

#### 2.4.1. Определение рудного железа

Метод основан на восстановлении железа рудных минералов в атмосфере водорода при температуре 600 °С в течение 1—4 ч. При восстановлении все оксиды и гидроксиды железа, а также сидерит полностью восстанавливаются до металлического железа, которое извлекают раствором серноуксислой меди.

В рудах, содержащих сульфиды железа более 2 %, а также значительные количества легковосстановимых силикатных минералов (типа лептохлоритов), результаты определения рудного железа получаются завышенными. В первом случае за счет того, что наряду с процессом восстановления минералов железа протекают побочные реакции между оксидами и сульфидами железа, во втором — за счет восстановления лептохлоритов.

В рудах с высоким содержанием карбонатов кальция и магния, оксидов кальция и магния, а также с высоким содержанием высших оксидов марганца результаты определения рудного железа получаются заниженными. В присутствии соединений кальция и магния повышается рН раствора серноуксислой меди, применяемой для растворения металлического железа в восстановленном продукте, за счет образования сульфатов кальция и магния и основной соли меди, которые, обволакивая частицы металлического железа, замедляют процесс его растворения. Кроме того, с повышением рН раствора уменьшается окислительно-восстановительный потенциал системы  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , в связи с чем повышается способность к окислению железа (II) в железо (III). В присутствии высших оксидов марганца происходит окисление металлического железа.

В целях устранения влияния высоких содержаний сульфидов железа, карбонатов кальция и магния, высших оксидов марганца, а также легковосстановимых силикатов перед восстановлением проводятся дополнительные обработки растворителями, которые способствуют получению более надежных результатов определения рудного железа.

### 2.4.1.1. Определение рудного железа в рудах простого состава

Навеску руды или продукта обогащения 0,1—0,5 г, измельченную до 0,074—0,053 мм, помещают в фарфоровой лодочке в реакционную трубку, вставленную в трубчатую печь с электрическим нагревом (рис. 2). Температура в трубке измеряется термопарой. В качестве восстановителя применяют водород, получаемый действием HCl (2:1) на металлический гранулированный цинк в аппарате Киппа. Водород очищают от посторонних газов и влаги,

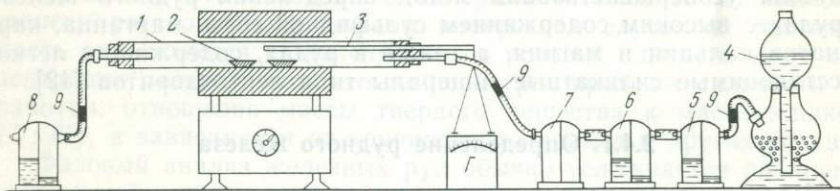


Рис. 2. Схема установки для восстановления руды:

1 — трубка; 2 — фарфоровая лодочка; 3 — термопара; 4 — аппарат Киппа; 5—8 — склянки Тищенко с раствором сернокислой меди (5); щелочным раствором пирогаллола (6), серной кислоты (1,84) (7, 8); 9 — медные сетчатые предохранители

пропуская его через последовательно установленные склянки с поглотителями. Первую склянку Тищенко заполняют 10 %-ным раствором сернокислой меди для поглощения сероводорода и паров соляной кислоты, вторую — щелочным раствором пирогаллола\* для поглощения кислорода и углекислого газа, третью — концентрированной серной кислотой для просушки газа. Для предотвращения возможности взрыва в нескольких местах в соединительные резиновые трубки вкладывают медную сетку. Вначале водородом вытесняют из реакционной трубки воздух, а затем включают электрическую печь и по достижении температуры 600 °С навеску выдерживают в печи в течение 1—4 ч в токе водорода\*\*. Затем печь выключают, выдвигают трубку и охлаждают до комнатной температуры в атмосфере водорода.

В условиях восстановления рудных минералов железа восстанавливается 2—5 % железосодержащих силикатных минералов.

Содержание металлического железа в восстановленном продукте определяют следующим образом: навеску после полного охлаждения высыпают в сухую коническую колбу вместимостью 150—250 мл, приливают 15 мл 15 %-ного раствора  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , если на стенках лодочки остались частички навески, то их смывают этим раствором, затем приливают 45 мл свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды, накрывают колбу воронкой

\* 13 г. пирогаллола растворяют в 25 мл горячей воды и тотчас приливают заранее приготовленный раствор щелочи, содержащий 34 г KOH или NaOH в 75 мл воды.

\*\* Время восстановления для руд того или иного месторождения устанавливают на мономинеральных фракциях.

с отрезанным концом и слабо кипятят в течение 20 мин. Горячий раствор быстро фильтруют (под вакуумом) в колбу вместимостью 500 мл, в которую предварительно наливают 15 мл  $H_2SO_4$  (1 : 1). Колбу 4—5 раз обмывают свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной водой и промывают фильтр. Фильтрат доводят до объема 300—350 мл, прибавляют 2—3 мл  $H_3PO_4$  и титруют 0,1 или 0,05 н. раствором  $K_2Cr_2O_7$  в присутствии индикатора дифениламиносульфоната бария или натрия. Ввиду возможного окисления железа (II) все аналитические операции следует проводить очень быстро.

При анализе продуктов, содержащих менее 1 % рудного железа, навеску увеличивают до 1 г. Для растворения восстановленного железа вместо 15 мл  $CuSO_4$  берут 5—6 мл и титрование железа (II) проводят более разбавленным раствором  $K_2Cr_2O_7$ .

#### 2.4.1.2. Определение рудного железа в рудах, содержащих сульфиды железа

Методика основана на растворении в водном растворе брома в присутствии четыреххлористого углерода и последующем восстановлении остатка при 600 °С. В водном растворе брома за одну обработку халькопирит растворяется полностью, растворимость пирита составляет 94 %, пирротина 86 %. Рудные и нерудные железосодержащие минералы практически не растворяются.

Навеску 0,25—0,5 г (в зависимости от содержания рудного железа) помещают в стакан вместимостью 250 мл, приливают 60 мл воды, 4 мл брома, помешивают при комнатной температуре 20 мин. Затем приливают 10 мл  $CCl_4$  для растворения образующейся элементной серы и помешивают еще 15 мин. Раствор нагревают на плитке до прекращения выделения бурых паров брома и фильтруют через плотный фильтр в стакан вместимостью 250—300 мл. Нерастворимый остаток полностью переносят на фильтр и промывают его горячей водой до исчезновения реакции на железо в промывных водах\*. В фильтрате определяют сульфидное железо фотометрическим или титриметрическим методом. Если в рудах присутствует металлическое железо, то оно извлекается на 81,4 % вместе с сульфидным.

Нерастворимый остаток вместе с фильтром помещают в фарфоровый тигель и озоляют при температуре 400—500 °С, так как при более высокой температуре происходит изменение свойств некоторых железосодержащих силикатных минералов, что может привести к завышенным результатам определения рудного железа. Озоленный остаток переносят в фарфоровую лодочку и проводят восстановление. Далее анализ проводят так, как описано в разделе 2.4.1.1.

\* При содержании в руде пирротина более 5 % проводится двухкратная обработка водным раствором брома в присутствии четыреххлористого углерода.

#### 2.4.1.3. Определение рудного железа в рудах, содержащих карбонаты кальция и магнезия

Методика определения рудного железа в присутствии больших количеств кальция и магнезия основана на их растворении в 2,5 %-ном растворе уксусной кислоты при перемешивании и нагревании на кипящей водяной бане в течение 30 мин. В этих условиях в раствор переходит до 30 % железа сидерита и до 8 % железа биотита, растворимость других рудных минералов железа составляет 0,3—1 %.

Если в руде содержатся только карбонаты кальция, то обработку 2,5 %-ным раствором уксусной кислоты проводят при перемешивании механической мешалкой в течение 10—15 мин при комнатной температуре.

Навеску 0,25—0,5 г в зависимости от содержания рудного железа помещают в стакан вместимостью 100 мл, приливают 40 мл 2,5 %-ного раствора уксусной кислоты и перемешивают механической мешалкой при нагревании на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Раствор фильтруют через плотный фильтр, нерастворимый остаток полностью переносят на фильтр и промывают его сначала 0,5 %-ным раствором уксусной кислоты, а затем горячей водой. В полученном фильтрате определяют железо, связанное с сидеритом и легкорастворимыми силикатами. Присутствие сидерита в руде устанавливают минералогическим анализом.

Нерастворимый остаток вместе с фильтром озоляют в фарфоровом тигле при 400—500 °С. Охлажденный остаток переносят в фарфоровую лодочку и проводят восстановление при 600 °С. Далее анализ продолжают так, как описано в разделе 2.4.1.1.

Содержание рудного железа равно сумме железа, перешедшего в раствор сидерита при обработке уксусной кислотой и найденного после восстановления в нерастворимом остатке.

#### 2.4.1.4. Определение рудного железа в рудах, содержащих оксиды марганца (IV)

Методика основана на растворении оксидов марганца в 5 %-ной сернистой кислоте при перемешивании механической мешалкой в течение 1 ч при комнатной температуре. В этих условиях полностью растворяются минералы марганца (III) и марганца (IV) (пирролюзит, псиломелан, браунит и др.), а растворимость рудных минералов железа составляет от 0,6 до 3 отн. %.

Навеску 0,25—0,5 г помещают в склянку вместимостью 500 мл, приливают 50—100 мл 5 %-ной  $H_2SO_3$ , закрывают пробкой и перемешивают на мешалке в течение 1 ч. Перемешивание на воздухе исключается ввиду окисления сернистой кислоты до серной, что может привести к значительному растворению рудных минералов железа. Раствор фильтруют через плотный фильтр, нерастворимый остаток полностью переносят на фильтр и промывают сначала 0,5 %-ной  $H_2SO_3$ , а затем холодной водой. Нерастворимый остаток

вместе с фильтром озоляют в фарфоровом тигле при 400—500 °С. Охлажденный остаток переносят в фарфоровую лодочку и проводят восстановление при 600 °С. Далее анализ продолжают так, как описано в разделе 2.4.1.1.

#### 2.4.1.5. Определение рудного железа в рудах, содержащих лептохлориты

Методика основана на предварительном растворении лептохлоритов в 2,5М растворе  $\text{HNO}_3$  с добавкой фтористого аммония и бихромата калия, последний является ингибитором, задерживающим растворение рудных минералов железа. При данной обработке сидерит полностью переходит в раствор. Методика применима главным образом для хвостов обогащения.

Навеску 0,25—0,5 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 20 мл 2,5М  $\text{HNO}_3$ , содержащей 1 %  $\text{NH}_4\text{F}$  и 2 %  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , и слабо кипятят в течение 3 мин. Раствор фильтруют через плотный фильтр, нерастворимый остаток полностью переносят на фильтр и промывают 2—3 раза 0,5М раствором  $\text{HNO}_3$ , а затем горячей водой до исчезновения окраски бихромата калия. Остаток вместе с фильтром озоляют в фарфоровом тигле при 400—500 °С, затем переносят в фарфоровую лодочку и проводят восстановление при 600 °С. Далее анализ продолжают так, как описано в разделе 2.4.1.1.

#### 2.4.1.6. Определение рудного железа в ильменит-магнетитовых и титаномагнетитовых рудах

В условиях определения рудного железа ильменитовая форма железа не восстанавливается. Наблюдаемое иногда повышенное восстановление железа в титаномагнетитовых рудах происходит не за счет ильменита, а за счет восстановления присутствующей в них титаномагнетитовой формы железа. Методика определения рудного железа в титаномагнетитовых рудах не отличается от вышерекондованной методики, только дополнительно производится расчет железа, связанного с ильменитом [22].

Навеску 0,25—0,5 г восстанавливают в токе водорода при 600 °С в течение 4 ч, как описано в разделе 2.4.1.1. Восстановленная часть железа представляет сумму магнетитовой и титаномагнетитовой формы, невосстановленная — сумму ильменитового и силикатного железа. Титаномагнетитовое и ильменитовое железо определяют из отдельной навески по методике фазового анализа титановых руд, разработанной М. Н. Федоровой и К. С. Криводубской [42].

Для определения железа, связанного с ильменитом и титаномагнетитом, навеску пробы 0,25—0,5 г растворяют в 20 мл 8М  $\text{HCl}$  в присутствии 0,4 г  $\text{NaF}$  при нагревании на кипящей водяной бане

в течение 1 ч при частом помешивании. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 5 %-ным раствором  $\text{HCl}$  во избежание гидролиза титана. В растворе определяют содержание диоксида титана, соответствующее ильмениту и титаномagnetиту, и рассчитывают связанное с ними железо: на 1 %  $\text{TiO}_2$  приходится 0,7 %  $\text{Fe}$ .

Для определения титаномagnetита навеску пробы обрабатывают 2,6M  $\text{HCl}$  ( $T:Ж = 1:100$ ) при нагревании на кипящей водяной бане в течение 6 ч. В растворе определяют содержание титана и рассчитывают связанное с ним железо.

По результатам исследований определяют количество железа, связанного с magnetитом, ильменитом и титаномagnetитом.

#### 2.4.2. Определение силикатного железа

I вариант. Силикатное железо определяют в нерастворимом остатке после извлечения рудного железа. Разложение остатка проводят смесью кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HF}$ . От меди, которая мешает определению, железо отделяют осаждением в виде гидроксида железа (III) в присутствии избытка аммиака.

Нерастворимый остаток после определения рудного железа переносят в платиновый тигель или платиновую чашку и озоляют. Остывший остаток смачивают водой, прибавляют 5—8 мл  $\text{HF}$ , 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и, изредка перемешивая, нагревают на плитке до полного разложения. Раствор упаривают до густых паров серной кислоты, охлаждают, обмывают водой и упаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 2—3 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  и после охлаждения плав выщелачивают горячей водой в стакан вместимостью 250 мл. К раствору прибавляют 5—7 мл  $\text{HCl}$  (1,19), нагревают до кипения и осаждают гидроксиды железа аммиаком, прибавляя еще избыток аммиака 4—5 мл для отделения меди. Осадок гидроксидов отфильтровывают, промывают 3 раза горячим 2 %-ным раствором хлористого аммония и растворяют 5 %-ным раствором соляной или серной кислоты. В полученном растворе определяют железо, соответствующее его силикатной форме.

II вариант. Нерастворимый остаток после определения рудного железа вместе с фильтром помещают в ту же колбу, в которой проводилась обработка восстановленного материала 15 %-ным раствором сернокислой меди. Для растворения металлической меди в колбу добавляют раствор аммиака (1:1), содержащего 2 %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Смесью перемешивают на агитаторе при комнатной температуре в течение 1 ч. После этого в колбу добавляют 15—20 мл раствора аммиака (1:4) и отфильтровывают под вакуумом. Осадок 3—4 раза промывают раствором аммиака (1:4) и затем горячей водой до исчезновения синей окраски. Промытый остаток с фильтром переносят в тигель, озоляют и определяют железо, которое переводят в раствор любым методом, пригодным для растворения силикатов.

### 2.4.3. Определение железа магнетита

В магнетитовых рудах различных генетических типов железо представлено основным рудным минералом — магнетитом. Однако наряду с магнетитом часто присутствуют гематит, гидроксиды железа, сидерит и как примесь сульфиды железа и железистые силикаты. Кроме того, магнетит может быть в разной степени затронут процессом мармитизации, что приводит к снижению его магнитных свойств. Поэтому определение магнетита в этих рудах является важной и часто сложной задачей.

#### 2.4.3.1. Определение магнетита химическим методом

Нахождение избирательных растворителей для магнетита представляет большие трудности, обусловленные близостью химических свойств как рудных минералов железа, так и нерудных (биотита, хлорита, серпентина и др.).

Из методов определения магнетита, основанных на избирательном растворении, заслуживает внимания метод, предложенный М. Н. Федоровой и К. С. Криводубской [42]. Метод основан на растворении магнетита в смеси фосфорной и серной кислот в атмосфере инертного газа и определении в растворе железа (II) с последующим пересчетом его на железо магнетита. При пересчете железа (II) на магнетит учитывают состав магнетита. Поскольку природный магнетит не всегда соответствует теоретической формуле  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , необходимо определять отношение  $\text{Fe}_{\text{общ}}/\text{Fe}^{2+} = K$ . Коэффициент  $K$  определяется на основании анализа мономинеральной фракции магнетита.

Влияние легкорастворимых силикатных минералов (хлорит, биотит и др.), а также сидерита и сульфидов железа, содержащих в своем составе железо (II), устраняется предварительной обработкой навески 2,5M  $\text{HNO}_3$ .

При проверке метода на мономинеральных фракциях магнетита и других минералов, содержащих железо (II), А. Б. Крошкиной и С. М. Бессоновой получены удовлетворительные результаты. Ошибка определения составляет 2—6 отн. %, для продуктов, более бедных магнетитом, она увеличивается.

*Реактивы.* 1. Смесь фосфорной и серной кислот. Для приготовления 1 л смеси берут 500 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1,70), 300 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и 200 мл воды.

2. Смесь Кноппа. К 750 мл воды осторожно приливают 250 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84), по охлаждению прибавляют 120 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1,70).

Для определения магнетита в рудах, не содержащих сидерита, легкорастворимых силикатных минералов и сульфидов железа навеску 0,1—0,5 г (в зависимости от содержания магнетита) помещают в стакан вместимостью 100 мл, приливают 40 мл смеси фосфорной и серной кислот и нагревают на водяной бане при температуре 50 °С в течение 1 ч при непрерывном помешивании механической мешалкой в токе углекислого газа.

При растворении магнетита в смеси фосфорной и серной кислот необходимо следить за тем, чтобы не происходило цементации навески.

После обработки содержимое стакана вместе с нерастворимым остатком переносят в коническую колбу вместимостью 500 мл, доводят объем раствора водой до 250—300 мл, добавляют 20 мл смеси Кноппа и титруют железо (II) 0,1 или 0,05 н. раствором  $K_2Cr_2O_7$  в присутствии индикатора дифениламиносульфоната бария.

Для определения магнетита в рудах в присутствии сидерита, легкорастворимых силикатных минералов и сульфидов железа навеску 0,1—0,5 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, приливают 20 мл 2,5М  $HNO_3$  и перемешивают механической мешалкой в течение 2 ч при температуре 50 °С\*. Отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его теплой водой до полного удаления азотной кислоты. Затем фильтр вместе с осадком (фильтр предварительно измельчают) переносят в тот же стакан, где проводилась обработка, добавляют 40 мл смеси фосфорной и серной кислот. Дальнейшее определение проводят так, как описано в первом варианте.

#### 2.4.3.2. Определение магнетита магнитно-химическим методом

Магнетит обладает высокой магнитной восприимчивостью. Это свойство используется для его количественного определения в железных рудах и продуктах их обогащения. Сростки магнетита с нерудными минералами, затрудняющими магнитную сепарацию, разрушают обработкой пробы соответствующими растворителями. Если в пробах присутствуют другие минералы с высокой магнитной восприимчивостью (маггемит, пирротин), то они извлекаются вместе с магнетитом. В этом случае при подсчете результатов анализа следует учитывать минеральный состав магнитной фракции.

В железных рудах типа железистых кварцитов (неокисленных и слабоокисленных) и продуктах их обогащения железо магнетита определяют по ГОСТу 16589—71.

Методика основана на количественном выделении магнетита из железистых кварцитов магнитной сепарацией пробы в водной среде. Последующая очистка полученной магнитной фракции от минералов, содержащих железо (II) (карбонаты, силикаты, сульфиды), и металлического железа, внесенного при подготовке проб, производится обработкой 0,3М раствором  $HNO_3$  на кипящей водяной бане в течение 30 мин при помешивании. В очищенной от примесей магнитной фракции определяют железо (II) магнетита и пересчитывают его на железо магнетита по формуле  $C_{Fe} = C_{Fe^{2+}} K$ , где  $K$  — отношение общего железа в магнетите к железу (II).

Методика определения магнетита в присутствии пирротина изложена в книге М. Н. Федоровой и др. [42]. Пирротин, обладая высокой магнитной восприимчивостью, увлекается вместе с магне-

\* Растворимость магнетита в 2,5М  $HNO_3$  составляет около 2 отн. %.

титом в магнитную фракцию, завышая результаты определения магнетита. Кроме того, при растворении магнитной фракции в соляной кислоте для определения железа (II) магнетита пирротин растворяется с образованием сероводорода, который восстанавливает железо (III) до железа (II), что также завышает результаты определения магнетита. Поэтому в магнитной фракции, содержащей пирротин, железо (II) магнетита переводят в раствор смесью серной и фосфорной кислот в присутствии сулемы, которая связывает  $S^{2-}$  в нерастворимый сульфид ртути.

#### 2.4.3.3. Определение магнетита магнитометрическим методом

Методика рекомендована для определения магнетита в железных рудах при его содержании от 0,1 до 100 % (разработана Г. М. Зайцевой, Н. Ю. Якубовской [21]). В зависимости от содержания магнетита в пробе ошибка определения составляет от 2 до 10 %.

Методика основана на измерении удельной намагниченности насыщения магнетита. Каждый ферромагнитный минерал характеризуется строго определенным значением удельной намагниченности насыщения ( $\sigma$ ) при 20 °С. Для чистого стехиометрического магнетита, не содержащего изоморфных примесей,  $\sigma$  составляет  $92 \cdot 10^{-7}$  Т·м<sup>3</sup>/кг. Удельная намагниченность насыщения пробы изменяется пропорционально содержанию в ней магнетита. Эта зависимость дает возможность по измеренной величине  $\sigma$  определить содержание магнетита в руде.

Процентное содержание магнетита  $C_m$  рассчитывают по формуле

$$C_m = \sigma_{обр} / \sigma_m \cdot 100, \quad (9)$$

где  $\sigma_{обр}$  — удельная намагниченность насыщения образца (определяется экспериментально);  $\sigma_m$  — удельная намагниченность чистого магнетита.

Для измерения  $\sigma$  используется вибрационный магнитометр, различные модификации которого описаны в литературе [21]. Измерение  $\sigma$  производится в сильном магнитном поле (не менее  $5 \times 10^5$  А/м), при этом могут быть использованы навески порошковой пробы 0,05—0,2 г, а также образцы пород и руд с линейными размерами от 1 до 4 мм. Измеренная величина намагниченности образца переводится в абсолютные единицы с помощью измерений эталонов, в качестве которых могут быть использованы электролитический никель или искусственный магнетит. Зная измеренные величины сигнала от эталона  $i_{эт}$  и от исследуемого образца  $i_{обр}$ , а также массы эталона ( $m_{эт}$ ) и образца ( $m_{обр}$ ), находят удельную намагниченность образца по формуле

$$\sigma_{обр} = \sigma_{эт} m_{эт} i_{обр} / (i_{эт} m_{обр}). \quad (10)$$

При неизменном режиме работы установки и одном эталоне величина  $\sigma_{эт} \cdot m_{эт} / i_{эт} = C$  является постоянной и формулу (10) можно записать:

$$\sigma_{обр} = i_{обр} C / m_{обр} \quad (11)$$

Формула (11) является основной рабочей формулой.

Присутствие изоморфных примесей в магнетите изменяет величину его удельной намагниченности насыщения. В этом случае необходимо сочетать определение намагниченности насыщения с определением точек Кюри, по значениям которых определяют содержание элемента, изоморфно входящего в магнетит, а затем рассчитывают теоретическое значение  $\sigma$  образца и после сопоставления с измеренной  $\sigma$  вычисляют содержание магнетита в пробе по формуле (9).

Точка Кюри ( $T_c$ ) чистого магнетита составляет 575 °С. Изоморфные примеси в магнетите, как правило, понижают точку Кюри.

Для некоторых изоморфных рядов магнетита установлен характер изменения  $T_c$  от содержания изоморфных элементов и выведены эмпирические формулы, по которым, зная  $T_c$ , можно определить количество этих элементов в структуре магнетита. Для ряда магномagnetитов содержание MgO (вес. %) равно  $(570 - T_c) / 6,7$ ; для ряда магнетит — яkobсит содержание MnO (вес. %) равно  $(570 - T_c) / 8,8$ ; для ряда магнетит — герцинит содержание  $Al_2O_3$  (вес. %) равно  $(570 - T_c) / 6,6$ .

#### 2.4.4. Определение железа сидерита

Для избирательного растворения сидерита предложены растворы уксусной кислоты и едкой щелочи [42]. При использовании в качестве растворителя 4—6 %-ного раствора уксусной кислоты проводят 2—4-кратную обработку при нагревании на кипящей водяной бане в течение 2 ч при периодическом перемешивании. Метод дает хорошую воспроизводимость результатов. Однако определению мешают лептохлориты, завышая результаты определения сидерита.

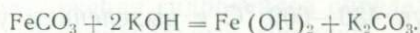
Метод определения сидерита путем избирательного разложения его раствором едкой щелочи проверен на образцах сидерита и рудах различных месторождений и показал вполне удовлетворительные результаты. Ошибка не превышает 5 отн. %. Необходимо отметить, что определение сидерита методом щелочного разложения требует большой тщательности в проведении анализа: необходимо следить, чтобы в процессе разложения не образовались комочки, при окислении гидроксида железа (II) до гидроксида железа (III) пергидроль следует добавлять в охлажденный раствор, в противном случае получаются заниженные результаты определения сидерита.

Наряду с методами избирательного растворения для определения сидерита применяют термический метод, основанный на тер-

мическом разложении сидерита в интервале температур 450—690 °С, количественном измерении выделяющегося углекислого газа и пересчете его на сидерит (Л. Г. Берг, 1952). Определению мешает магнезит, который диссоциирует в том же интервале температур, что и сидерит, завышая результаты определения сидерита на величину, пропорциональную содержанию магнезита в руде. Другие карбонаты диссоциируют при более высоких температурах: доломит — 740—900 °С, кальцит — 860—900 °С [46].

#### 2.4.4.1. Определение сидерита химическим методом

Методика определения сидерита основана на его селективном разложении едкой щелочью. Вследствие того, что произведение растворимости гидроксида железа (II) меньше, чем произведение растворимости карбоната железа, реакция происходит практически количественно в сторону образования гидроксида и начинается уже на холоде:



Аналогично углекислому железу едкий калий разлагает углекислые магний и марганец.

Образующийся в результате реакции коллоидный гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  обволакивает зерна кристаллического сидерита с поверхности, образуя флокулы, и тем самым прекращает доступ щелочи к поверхности кристалла сидерита. Вследствие этого при однократной обработке раствором едкого калия сидерит полностью не разлагается. Для разрушения флокул в реакционную смесь добавляют 10 %-ный раствор уксусной кислоты. В этих условиях гидроксид железа (II) легко растворяется. После этого обработку раствором едкого калия повторяют. Проводят это без фильтрования, добавляя в реакционную смесь 20 %-ный раствор едкого калия. В случае наличия легко растворимых силикатов получаются завышенные результаты (на 2—3 отн. %) за счет их растворения в едкой щелочи. Если в руде присутствует анкерит  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$ , то он определяется вместе с сидеритом.

Навеску 0,2—0,5 г помещают в сухую коническую колбу вместимостью 250 мл, приливают 10 мл 10 %-ного раствора KOH и содержимое колбы осторожно перемешивают так, чтобы частицы материала не прилипали к стеклу колбы выше уровня щелочи. Содержимое колбы при редком перемешивании кипятят 10 мин. Затем обмывают стенки колбы несколькими миллилитрами воды, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора уксусной кислоты (для разрушения флокул) и выдерживают на плитке при слабом кипячении 5 мин. Для повторной обработки в раствор добавляют 25 мл 20 %-ного раствора KOH и кипятят при редком помешивании 10 мин.

После охлаждения обильный осадок коллоидного гидроксида железа (II) окисляют, добавляя по каплям 2 мл пергидроля, обмывают стенки колбы несколькими миллилитрами воды и кипятят

5—7 мин для разрушения избыточного пероксида водорода. На этом заканчивается разложение карбонатов железа.

В окисленную реакционную смесь добавляют 1 г  $\text{NaHCO}_3$ , 0,5 г  $\text{NaF}$  и 65 мл  $\text{HCl}$  (1,19) (для создания кислотности 1:1) и кипятят в течение 20 мин. Затем раствор быстро охлаждают, доводят объем воды до 120—140 мл, добавляют 2—3 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и титруют остаточное железо (II) бихроматом калия в присутствии дифениламиносульфоната бария.

Из отдельной навески определяют общее содержание железа (II) в тех же условиях, что и остаточное. Расчет железа, связанного с сидеритом, производят по разности между общим и остаточным железом (II).

#### 2.4.4.2. Определение сидерита термовесовым методом

Методика основана на определении потери в массе ( $P$ ) при термическом разложении сидерита, который диссоциирует в интервале температур 430—600 °С с выделением углекислого газа.

Конечным продуктом разложения сидерита при нагревании в воздушной среде является  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

На определение сидерита термовесовым методом отрицательно могут влиять магнезит ( $\text{MgCO}_3$ ) и родохрозит ( $\text{MnCO}_3$ ), которые разлагаются в том же интервале температур, что и сидерит ( $\text{MgCO}_3$  при 470—580 °С,  $\text{MnCO}_3$  — при 450—650 °С).

Расчет содержания железа (в %), связанного с сидеритом, проводится по формуле

$$C = 1,555 \cdot P \cdot 100/m,$$

где 1,555 — пересчетный коэффициент с  $\text{FeCO}_3$  на железо.

В настоящее время для определения сидерита термовесовым методом применяются совершенные приборы — дериватографы.

#### 2.4.5. Определение гидроксидов железа

К гидроксидам железа относится группа минералов: гётит  $\text{HFeO}_2$ , гидрогётит  $\text{HFeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , лепидокрокит  $\text{FeO}(\text{OH})$ , гидролепидокрокит  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , гидрогематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Гидроксиды железа в основном характерны для бурожелезняковых руд, но вместе с тем присутствуют и в других типах железных руд. Вблизи поверхности земли гидроксиды железа распространены повсеместно. Они образуются преимущественно путем гидролиза солей, возникающих при окислении и разложении сульфидов, карбонатов, силикатов и других минералов, содержащих железо (II).

До настоящего времени для гидроксидов железа не найдены избирательные растворители, так как отношение этих минералов и других минералов железа к различным растворителям сходно. Для определения гидроксидов железа обычно применяют методы, основанные на их физико-химических свойствах.

Методика определения гидроксидов железа основана на ступенчатой термической диссоциации этих минералов: первая ступень 200—280 °С, вторая ступень 280—400 °С. Перед определением гидроксидов железа указанным методом необходимо определять на мономинеральных фракциях гидроксидов железа интервал температур их диссоциации, который для различных гидроксидов железа может несколько различаться. Все гидратированные формы железа при 180—200 °С обезвоживаются до гётита, обладающего постоянным химическим составом. Дальнейшее повышение температуры приводит к потере молекулы воды из гётита и превращению его в простой оксид железа (III). Вторая ступень диссоциации, протекающая при 280—400 °С, положена в основу весового и объемного методов определения содержания гидроксидов железа [42].

В прокаленный и предварительно взвешенный фарфоровый тигель помещают навеску руды 2—4 г, тигель нагревают в термостате при температуре 200—280 °С в течение 30 мин. Температуру начала и конца разложения гидроксидов определяют снятием кривых нагревания мономинеральных фракций. Тигель помещают в эксикатор, охлаждают и взвешивают. Убыль массы соответствует потере летучих веществ, гигроскопической воды и воды, адсорбированной гидратными формами гидроксидов. Эта вода не является стехиометрической. Тигель вторично прокаливают в муфеле с точно отрегулированной температурой 280—400 °С в течение 15—30 мин в зависимости от величины навески и крупности материала. Прокаливание рекомендуется вести на подставке, чтобы избежать перегрева рудных частиц, находящихся на дне тигля. Прокаливание по необходимости повторяют до постоянной массы. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Убыль массы точно соответствует потере стехиометрической конституционной воды гётитом или лепидокрокитом. Количество железа  $C$  (в %), связанного с гидроксидами, рассчитывают по формуле

$$C = 6,2007 \cdot B \cdot 100/m,$$

где 6,2007 — пересчетный коэффициент, равный отношению молекулярной массы железа в гидроксидах железа к молекулярной массе воды;  $B$  — разность в массе между вторым (280—400 °С) и первым (200—280 °С) прокаливанием, г;  $m$  — масса навески руды, г.

#### 2.4.6. Определение железа гематита в присутствии легкорастворимых силикатов

Навеску 0,2—0,5 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, прибавляют 20 мл 2,5М раствора  $\text{HNO}_3$ , содержащего 1 %  $\text{NH}_4\text{F}$  и 2 %  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ , и слабо кипятят в течение 3 мин. При этом легкорастворимые минералы переходят в раствор. Нерастворимый остаток сливают на фильтр, удерживая магнитную фракцию на дне стакана магнитом Сочнева. Для перечистки магнитную фракцию переносят на часовое стекло, дотирают пестиком и снова подвергают

ют тщательной магнитной сепарации. В полученной магнитной фракции определяют железо магнетита. Немагнитную фракцию собирают на фильтр, промывают 2—3 раза 0,5М HNO<sub>3</sub>, затем горячей водой до исчезновения желтой окраски бихромата калия. Фильтр вместе с остатком озоляют и определяют железо, соответствующее гематиту.

#### 2.4.7. Определение минералов железных руд рентгенодифрактометрическим методом

Методика рекомендована для количественного определения минералов в железных рудах разного типа при их содержании от 1 до 100 % (разработана И. В. Кириченко. Инструкция НСММИ № 10-Р). Она основана на индивидуальности дифракционных картин каждой кристаллической фазы и зависимости интенсивностей их дифракционных отражений от содержания фазы в пробе. Существуют два варианта количественного фазового анализа: а) полный — определяют все минералы железных руд; б) неполный (частичный) — проводят определение отдельных минералов.

Для определения содержания всех минералов железных руд используется методика полного расчета  $n$ -фазной системы. В общем случае наложение пиков в  $n$ -фазной системе рассеяние каждой фазы будет влиять на интенсивность выбранных аналитических пиков. Тогда концентрации и интенсивности дифракционных максимумов будут связаны между собой уравнениями вида:

$$C_1 \beta_1 (S_{1n} a_{1n} - 1) + C_2 \beta_2 (S_{1n} a_{1n} - a_{21}) + \dots + C_n \beta_n (S_{1n} - a_{n1}) = 0, \quad (12)$$

где  $S_{1n}$  — отношение интенсивностей фазы с номером 1—1<sub>1</sub> и фазы с номером  $n$ —1<sub>n</sub>;  $a_{1n}, \dots, a_{n1}$ ;  $\beta_1, \dots, \beta_n$  — коэффициенты пропорциональности, учитывающие взаимное влияние фаз, условия съемки дифрактограмм и физические свойства минералов.

Для определения  $n$ -концентраций получают  $n-1$  уравнение вида (12) и еще одно уравнение из условия:  $C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_n = 1$ . Это условие предполагает наличие в системе только кристаллических фаз, фиксируемых при качественном анализе. В случае отсутствия наложения пиков в интенсивность каждого из них вносит вклад лишь одна фаза. Тогда коэффициенты пропорциональности  $a_{ij} = 0$  при  $i \neq j$  и  $a_{ij} = 1$  при  $i = j$ , а система уравнений для определения концентрации будет иметь вид:

$$\left. \begin{aligned} S_{1n} \beta_n C_n - \beta_1 C_1 &= 0; \\ S_{2n} \beta_n C_n - \beta_2 C_2 &= 0; \\ \dots & \dots \dots \dots \\ S_{n-1, n} \beta_n C_n - \beta_{n-1} C_{n-1} &= 0; \\ C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_n &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Решая эту систему и вводя обозначения  $S_{ri} = I_r / I_i$ ;  $\beta_{ri} = \beta_r / \beta_i$ ;  $1/C_i - 1 = \bar{P}$ , получим

$$P_i = \sum_{r=i}^n \frac{S_{ri}}{\beta_{ri}}. \quad (14)$$

По найденным значениям интенсивности выбранных аналитических пиков и рассчитанным значениям коэффициентов  $\beta_{ri}$  по формуле (14) вычисляют содержание каждой фазы в пробе.

Для расчета коэффициентов  $\beta_{ri}$  необходимо иметь чистые минералы, входящие в состав данной руды.

$$\beta_{ri} = \beta_r / \beta_i = I_{r0} \mu_r^* / I_{i0} \mu_i^*,$$

где  $I_{r0}$ ,  $I_{i0}$ ,  $\mu_r^*$ ,  $\mu_i^*$  интегральные интенсивности и массовые коэффициенты поглощения минералов, входящих в пробу.

Для любых двух минералов значения коэффициентов  $\beta_{ri}$  можно определить, зная их концентрации  $C_r$  и  $C_i$  и отношение интенсивностей их аналитических пиков  $S_{ri}$ :

$$\beta_{ri} = S_{ri} C_i / C_r.$$

Анализ сводится к замеру интегральной интенсивности аналитических пиков, выбранных при проведении качественного фазового анализа проб. Постоянные коэффициенты рассчитываются по искусственным смесям. Значения интегральных интенсивностей и коэффициентов вводят в ЭВМ для получения рассчитанных значений концентраций минералов, входящих в пробу.

Для проведения количественного рентгенофазового анализа железных руд необходимы следующие условия: проба и искусственные смеси из чистых минералов должны быть измельчены до размера частиц 20 мкм и тщательно перемешаны. Все фазы, входящие в состав анализируемого вещества, должны быть кристаллическими и давать четкую дифракционную картину, чтобы можно было найти свободные от наложения аналитические пики. Сумма всех определяемых фаз должна быть равна 100 %. Величина навески для стандартной кварцевой кюветы приставки ГП-4 дифрактометра Дрон-2 составляет 0,8 г.

На практике чаще применяют частичный количественный рентгенографический фазовый анализ по методу внутреннего стандарта, основанному на введении в анализируемую пробу стандартного вещества ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и нахождении концентрации  $i$ -й фазы ( $C_i$ ) из формулы

$$C_i = K_i I_i / I_{st},$$

где  $I_i$  и  $I_{st}$  интенсивности аналитических дифракционных пиков  $i$ -й фазы и стандарта;  $K_i$  — коэффициент пропорциональности, который находят экспериментально по данным замеров  $I_i$  и  $I_{st}$  в реальных пробах или в искусственных смесях с известным содержанием  $i$ -й фазы и стандарта.

Вариантом метода внутреннего стандарта является метод Чанга, в котором матричный эффект снимается введением в  $K_i$  составляющей, равной соотношению интенсивностей аналитических рефлексов анализируемой фазы и стандарта в смесях (1:1), в случае использования в качестве стандарта корунда эта поправка носит название «корундового числа».

Метод внутреннего стандарта применим как для полного анализа, так и для определения содержания одной-двух фаз. При низких

содержаниях определяемой фазы (на пороге обнаружения) разбавление пробы стандартом нежелательно. В этом случае предпочтителен первый метод.

### 3. МАРГАНЕЦ

Марганец принадлежит к довольно распространенным элементам. После железа марганец самый распространенный из тяжелых металлов. По среднему содержанию в земной коре, которое составляет 0,1 %, марганец превосходит все тяжелые металлы, уступая только железу. Значительное количество марганца находится в горных породах в рассеянном состоянии. Известно около 150 минералов марганца, из которых лишь несколько имеют промышленное значение как рудообразующие. К таким минералам относятся пиролюзит  $\beta\text{-MnO}_2$ , браунит  $\text{Mn}(\text{Mn}, \text{Si})_2\text{O}_4$ , гаусманит  $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$ , манганит  $\text{MnOOH}$ , вернадит  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , псиломелан  $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ , родохрозит  $\text{MnCO}_3$ , родонит  $\text{MnSiO}_3$ , бустамит  $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$ . Наиболее распространены из этих минералов безводные и водные оксиды марганца и карбонаты.

В твердой фазе природных соединений марганца могут быть лишь ионы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , соединения же с  $\text{Mn}^{3+}$  крайне мало вероятны [7]. Этот вывод был сделан на основании обсуждения данных физических экспериментов и теоретических расчетов устойчивости различных валентных состояний марганца. Строение электронной оболочки атома марганца обуславливает то, что состояния марганца в степени окисления +2 и +4 энергетически более выгодны, чем в степени +3.

Марганцевые руды, добываемые в Советском Союзе, отличаются большим разнообразием минерального состава. Первый наиболее важный промышленный тип марганцевых руд — первичноокисные руды, в рудной части которых преобладают пиролюзит, манганит, псиломелан, реже браунит, гаусманит. Из окисных руд следует выделить высококачественные чисто пиролюзитовые руды. Второй тип — карбонатные руды, основными рудными минералами которых являются родохрозит, манганокальцит и олигонит. Третий тип — рыхлые фосфористые окисленные руды, содержащие преимущественно вернадит и псиломелан. Четвертый тип — силикатные марганцевые руды, в которых преобладают родонит, бустамит и марганцовистые гранаты. Силикатные руды не поддаются обогащению и находят в основном применение в промышленности строительных материалов.

Наряду с собственно марганцевыми рудами, в которых марганец преобладает над железом, существуют железо-марганцевые руды, содержание марганца в которых сильно колеблется [42].

Марганец  $\text{Mn}$  — химический элемент побочной подгруппы седьмой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 25, атомная масса 54.94.

Марганец имеет один стабильный природный изотоп  $^{55}\text{Mn}$ . Из радиоактивных изотопов наиболее часто используют  $^{56}\text{Mn}$ , который

образуется по реакции  $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$  в ядерном реакторе. Реакция образования изотопа  $^{56}\text{Mn}$  используется в нейтронно-активационном методе его определения.

Невозбужденный атом марганца обладает следующей электронной конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ .

Марганец проявляет максимальную степень окисления +7 и минимальную +2. Самым устойчивым валентным состоянием марганца является +2. На свойствах атома марганца проявлять переменную степень окисления в зависимости от условий реакции основаны титриметрические методы его определения.

Марганец образует четыре простых оксида ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) и один смешанный оксид ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , или  $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ ). Первые два оксида имеют основной характер, диоксид марганца  $\text{MnO}_2$  — амфотерный. Высшему оксиду марганца  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  соответствует марганцевая кислота  $\text{HMnO}_4$ , принадлежащая к числу сильных кислот. Известны также производные марганца (VI), но соответствующий оксид  $\text{MnO}_3$  не получен. В практическом отношении наиболее важны соединения  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Mn(VII)}$ .

Диоксид марганца  $\text{MnO}_2$  — наиболее устойчивое соединение марганца. Он легко образуется при окислении низших соединений марганца и при восстановлении высших его соединений. Гидроксид марганца (II)  $\text{Mn(OH)}_2$  осаждается при действии едких щелочей на растворы солей марганца (II). Осадок легко растворяется в кислотах, но не растворим в щелочах. На воздухе осадок быстро темнеет, окисляясь в бурый гидрат диоксида марганца  $\text{Mn(OH)}_4$ .

Произведение растворимости гидроксида марганца (II) равно  $1,9 \cdot 10^{-13}$ , полнота осаждения достигается при pH 10,4. Практически нерастворимый в воде  $\text{Mn(OH)}_2$  является основанием и при взаимодействии с кислотами легко дает соответствующие соли марганца (II), большинство которых хорошо растворимо в воде. Из труднорастворимых солей марганца (II) следует отметить  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnS}$ . Соли марганца (II) устойчивы в кислой среде.

Наилучшая весовая форма при определении марганца гравиметрическим методом — пирофосфат марганца  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , который получается при прокаливании двойного фосфата марганца и аммония  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 1000—1050 °C [32].

Из солей марганца (VII) наибольшее значение имеет перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ . Раствор перманганата калия темно-малиновый, а при больших концентрациях — фиолетовый. Перманганат калия — сильный окислитель (нормальный потенциал  $E_0$  равен 1,51 В). Он легко окисляет многие органические вещества, железо (II) окисляет до железа (III), сернистую кислоту в серную, из соляной кислоты выделяет хлор и т. д. Характер окисления зависит от среды, в которой оно протекает. В кислой среде марганец (VII) восстанавливается до марганца (II), в нейтральной или щелочной — до марганца (IV), а в присутствии комплексообразующих веществ, например пирофосфатов щелочных металлов, —

до марганца (III). Как энергичный окислитель перманганат калия широко применяется в химической практике.

Раздел аналитической химии, основанный на применении перманганата калия как титриметрического реагента, получил название перманганатометрии. Перманганат калия применяется для прямого и обратного титрования. Прямым титрованием перманганатом могут быть определены сурьма, марганец, ванадий, вольфрам, уран, таллий, хром, церий и другие элементы [20].

Марганец — хороший комплексообразователь. Для марганца известны комплексы, в которых он находится в степени окисления от Mn (VII) до Mn (I). От Mn (VII) и Mn (VI) образуются перманганаты и манганаты.

Характерным свойством марганца (VII) является фиолетово-красная окраска его ионов  $MnO_4^-$ . Это свойство лежит в основе фотометрического метода определения марганца в различных объектах.

Для Mn (III) известны комплексы  $Me_3[Mn(CN)_6]$ ,  $Me[Mn(C_2O_4)_3]$  и др. В химическом анализе чаще всего используются комплексные соединения ионов Mn (III) с фторидом Me ( $MnF_3$ ) (кислая среда), пирофосфатом  $Me [Mn(H_2P_2O_7)_2]^-$  (нейтральная среда). На реакции комплексообразования Mn (III) с фторид-ионом и пирофосфат-ионом основаны физико-химические методы определения марганца (потенциометрический, амперометрический, полярографический) в различных объектах.

Образование комплексных соединений ионов Mn (II) с комплексом III лежит в основе комплексонометрического метода определения марганца ( $pK$  комплекса  $[MnY]^{2-}$  равна 14,04). Определение проводят прямым титрованием комплексом III и обратным титрованием избытка комплексона III растворами солей Mg, Zn, Co (II), Hg (II).

Ионы марганца (II) образуют большое количество комплексных соединений с органическими реагентами, из которых наиболее применимы в аналитической химии комплексы марганца (II) с формальдоксимом и диэтилдитиокарбаминатом натрия.

При испарении и возбуждении нейтральных или ионизированных атомов марганца в угольной дуге или искре электрического тока возникают линейчатые спектры, состоящие из большого числа линий, из которых наиболее интенсивные расположены в ультрафиолетовой области ( $I$  279,48;  $I$  279,827;  $I$  280,106). В ряду летучести свободных элементов в угольной дуге марганец расположен после свинца и таллия и по скорости испарения близок к серебру, олову, меди и отчасти железу, кобальту, никелю и группе редких металлов: индию, германию и галлию. Оксиды и сульфиды марганца восстанавливаются в угольной дуге до металлического марганца, а карбонат марганца разлагается с образованием оксидов марганца. Потенциал однократной ионизации равен 7,43 эВ, двукратной ионизации — 15,64 эВ [37].

При атомизации соединений марганца в высокотемпературном пламени атомы марганца поглощают свет характерной длины вол-

ны. На измерении интенсивности излучения или поглощения света основаны эмиссионный спектральный и атомно-абсорбционный методы определения марганца.

При атомно-абсорбционном определении марганца используются наиболее интенсивные резонансные линии: 279,4; 279,8 нм [39]. Облучение марганецсодержащего материала рентгеновскими лучами или воздействие на него пучком электронов высокой энергии вызывает рентгеновское излучение. На измерении интенсивности характеристического излучения основан рентгеноспектральный метод определения марганца. Определение марганца этим методом проводят только при выполнении многокомпонентного анализа.

Из ядерно-физических методов определения марганца в анализе минерального сырья применяется флуоресцентный рентгенорадиометрический метод, основанный на регистрации интенсивности характеристического излучения, возбуждаемого с помощью первичного излучения от радиоактивного изотопа. Рентгенорадиометрический метод обладает низкой чувствительностью и зависит от химического состава пробы, поэтому может быть использован, в основном, для экспрессных определений марганца в однотипных продуктах.

Анализ природных объектов, содержащих марганец, и анализ продуктов технологической переработки марганцевых руд охватывают интервал содержаний марганца от  $n \cdot 10^{-3}$  до 60 %.

В настоящее время аналитическая химия марганца достаточно хорошо изучена и практически нет затруднений при его определении во всем интервале содержаний. Для этого могут быть использованы химические, физико-химические и физические методы.

### 3.1. Химические методы определения марганца

#### 3.1.1. Разложение марганецсодержащих пород, руд и минералов

Марганцевые минералы хорошо растворяются в концентрированной соляной кислоте, восстанавливающей соединения марганца более высокой степени окисления до марганца (II), при этом выделяется хлор, который из раствора удаляется кипячением. Соляная кислота одновременно является лучшим растворителем для минералов железа, часто сопутствующих оксидам марганца [2, 13].

Серная и азотная кислоты растворяют минералы, содержащие оксиды марганца, только в присутствии восстановителей — пероксида водорода или сернистой кислоты [2]. Полное разложение кислотами происходит только при анализе чистых минералов марганца. При анализе марганцевых руд нерастворившийся остаток после обработки кислотой отфильтровывают, промывают, прокалывают и сплавляют с содой. Плав растворяют и присоединяют к основному раствору.

В зависимости от метода, применяемого для конечного определения марганца в растворе, при разложении марганцевых руд не-

обходимо вводить окислитель для окисления железа и полного разрушения органических веществ или перед разложением навеску руды прокалывать при 600 °С. Руды, содержащие силикаты марганца, разлагают смесью кислот с добавлением фтористых солей или проводят сплавление навески с содой и сплав разлагают азотной кислотой в присутствии пероксида водорода.

Марганцевые руды очень гигроскопичны, поэтому результаты анализа нужно относить к навеске, высушенной при 105—110 °С. Для получения сопоставимых результатов следует одновременно с навеской для определения марганца брать навески (в трех параллельных) для определения гигроскопической влаги. Если берется несколько навесок для определения отдельных компонентов, то все они должны быть взяты одновременно с навесками для определения гигроскопической влаги.

### 3.1.2. Гравиметрическое определение марганца

Гравиметрические методы требуют предварительного отделения почти всех сопутствующих металлов и поэтому длительны и трудоемки. В настоящее время гравиметрические методы редко применяют для определения марганца в рудах.

Из гравиметрических методов определения марганца наиболее точным является пирофосфатный метод [2, 18, 32], основанный на осаждении марганца в виде фосфорнокислой соли состава  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4$  с последующим прокаливанием при 1050 °С до  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Осаждение проводят из нейтрального или слабоаммиачного раствора в присутствии избытка аммонийных солей, при этом требуется предварительное отделение марганца от сопутствующих элементов. Обычно марганец отделяют в виде диоксида марганца  $\text{MnO}_2$  и после его растворения осаждают двойной фосфат марганца и аммония.

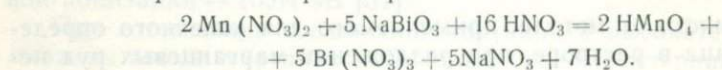
### 3.1.3. Титриметрическое определение марганца

Из титриметрических методов определения марганца наибольшее применение в анализе минерального сырья находят методы, основанные на окислении  $\text{Mn(II)}$  до  $\text{Mn(VII)}$  и  $\text{Mn(II)}$  до  $\text{Mn(III)}$ .

#### 3.1.3.1. Определение марганца, основанное на окислении марганца (II) до марганца (VII)

Здесь рассмотрены методы, которые в зависимости от применяемого окислителя получили названия висмутатный, персульфатно-серебряный, периодатный.

Висмутатный метод основан на окислении марганца (II) до марганцевой кислоты избытком висмутата натрия в азотнокислом или сернокислом растворе:

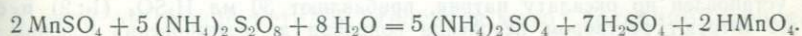


Избыток висмутата натрия, не вступившего в реакцию, отфильтровывают, промывают разбавленной азотной кислотой, прибавляют отмеренное количество раствора соли Мора (в избытке) и титруют избыток последнего перманганатом калия. Определению мешают кобальт, ванадий, хром, церий, азотистая кислота, хлорид-ион, органические вещества.

Висмутатный метод применяют редко, так как он является трудоемким ввиду длительного отмывания всего количества марганцевой кислоты от избытка висмутата натрия.

Персульфатно-серебряный метод основан на окислении марганца (II) до марганцевой кислоты персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра и титровании ее стандартным раствором подходящего восстановителя. Окисление проводят в горячем разбавленном азотнокислом или сернокислом растворе, содержащем фосфорную кислоту.

Реакция окисления может быть выражена следующим уравнением:



Окисление марганца в марганцевую кислоту персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра протекает ступенчато — Mn (III) и Mn (IV). Поэтому процесс окисления необходимо вести с такой скоростью, чтобы опасная зона образования Mn (III) и Mn (IV) была пройдена возможно скорее в условиях, при которых раскисление персульфата идет максимально быстро. Установлено, что реакция окисления приобретает максимальную скорость в 0,7—1,0M растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при концентрации серебра 0,05M и температуре 40—60 °C [29].

Для титрования марганцевой кислоты используют растворы различных восстановителей: соли Мора, арсенита натрия, смеси арсенита натрия с нитритом натрия, пероксида водорода.

Вариант персульфатно-серебряного метода, основанного на титровании марганцевой кислоты арсенитом натрия или смесью арсенита натрия с нитритом натрия, не применяется при массовых анализах ввиду существенных недостатков. Прежде всего метод позволяет определять содержание марганца не более 2—3 %. При более высоких концентрациях марганца конец титрования получается неотчетливым из-за окрашивания раствора промежуточными оксидами марганца (III) и (IV). Кроме того, титрование арсенитом натрия протекает не по стехиометрическому уравнению, вследствие чего приходится пользоваться эмпирическим титром.

Наибольшее применение находит вариант персульфатно-серебряного метода, основанного на титровании марганцевой кислоты раствором соли Мора или раствором пероксида водорода [2].

При титровании раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  определению мешает кобальт. Проверка этого метода, проведенная А. Б. Крошкиной и С. М. Бессоновой (ВИМС, 1969), показала, что, кроме кобальта, определению также мешают хром, ванадий, медь, вольфрам, железо (II). Метод может быть рекомендован для определения марган-

ца в рудах простого состава при его содержании от 3 % и более. При титровании марганцевой кислоты может быть использован также раствор соли Мора.

**Реактивы.** 1. Соль Мора, 0,1 н. раствор. 39,5 г х. ч.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л дистиллированной воды и 30 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84). Титр раствора соли Мора устанавливают по перманганату или бихромату калия. В коническую колбу отмеривают из бюретки 10—25 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , добавляют 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), 5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1,70), доводят объем раствора до 100 мл и титруют раствором соли Мора до бледно-розовой окраски. Затем прибавляют 3—5 капель фенилантрапиловой кислоты и титруют до перехода розовой окраски в светло-зеленую.

2. Титрованный раствор пероксида водорода. В мерную колбу вместимостью 1 л вливают 500 мл дистиллированной воды и 100 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и хорошо охлаждают. Затем небольшими порциями вносят 40 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; каждую следующую порцию  $\text{Na}_2\text{O}_2$  вносят после растворения предыдущей и охлаждения раствора. Содержимое переносят в склянку (бутыль) из темного стекла и разбавляют до 5 л дистиллированной водой. Титр раствора устойчив в течение 2—3 сут.

Для установки титра в коническую колбу вместимостью 250 мл отмеривают из бюретки 25 мл 0,05 или 0,1 н. раствора перманганата калия, титр которого установлен по оксалату натрия, прибавляют 30 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) и сейчас же титруют раствором пероксида водорода до исчезновения розовой окраски, не появляющейся в течение одной минуты, 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,0010986 г  $\text{MnK} = V_{\text{KMnO}_4} / V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ .

При титровании пробы количество миллилитров пероксида водорода, израсходованного на титрование, выражают в миллилитрах раствора перманганата калия:  $V_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot K$ .

Навеску 0,1—0,25 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, смачивают несколькими каплями воды, прибавляют 5 мл  $\text{HCl}$  (1,19), 3 мл  $\text{HNO}_3$  (1,40), 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) и нагревают до разложения навески. Если проба содержит значительное количество силикатов, то при разложении добавляют несколько капель  $\text{HF}$  или 0,3—0,5 г  $\text{NaF}$ . Раствор упаривают до обильного выделения паров серной кислоты. Охлаждают, обмывают стенки колбы водой и вновь упаривают до паров серной кислоты. После охлаждения к раствору прибавляют 80 мл воды (если вместо  $\text{H}_3\text{PO}_4$  берут раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , то прибавляют 50 мл воды), 7 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1,7)\*, 2,5 мл 5 %-ного раствора  $\text{AgNO}_3$  и 20—25 мл свежеприготовленного 30 %-ного раствора персульфата аммония. Раствор нагревают до появления на поверхности жидкости мелких пузырьков кислорода и поддерживают слабое кипение до прекращения выделения пузырьков. Затем раствор быстро охлаждают, прибавляют 30 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) и сейчас же титруют раствором пероксида водорода до исчезновения розовой окраски, не появляющейся в течение 1 мин. В правильно оттитрованных растворах розовая окраска может появиться через 2 мин после окончания титрования.

Периодатный метод основан на окислении марганца (II) до марганцевой кислоты избытком периодата калия при кипяче-

\* При отсутствии фосфорной кислоты применяют раствор соли: 120 г  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  растворяют в 200 мл дистиллированной воды и 50 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84). После растворения объем доводят водой до 300 мл и перемешивают. При замене фосфорной кислоты этого раствора добавляют 40 мл.

нии в сернофосфорнокислой среде. Для осаждения непрореагировавшего периодата калия прибавляют избыток раствора нитрата ртути (II). После отделения осадка марганцевую кислоту титруют раствором соли Мора методом обратного титрования.

### 3.1.3.2. Определение марганца, основанное на окислении марганца (II) до марганца (III)

К этой группе методов относятся методы амперометрического и кулонометрического титрования, а также полярографический метод. Первые два метода основаны на окислении марганца (II) до марганца (III) перманганатом калия в нейтральной пирофосфатной среде (амперометрический), в пирофосфатной среде при pH 2 (кулонометрический), третий — на окислении диоксидом свинца в пирофосфатной среде при pH 4. Все три метода сравнительно редко применяют в анализе минерального сырья.

К этой же группе методов относится метод потенциометрического титрования, основанный на окислении марганца (II) до марганца (III) перманганатом калия в минерально-кислой среде в присутствии фторидов, которые играют роль комплексообразователя. В литературе метод описан в трех вариантах, которые отличаются друг от друга условиями окисления марганца (II). Однако ни один из них не находит применения из-за целого ряда недостатков.

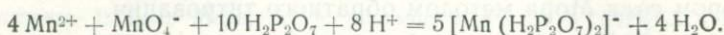
Широко применяют потенциометрический метод определения марганца в нейтральной среде в присутствии комплексообразователя — пирофосфата натрия [48].

Позднее А. И. Бусев применил метод для определения марганца в различных материалах [8].

Метрологическая оценка метода, проведенная на чистых растворах, стандартных образцах и рудах, показала, что метод позволяет определять содержание марганца в титруемом растворе от 1 до 25 мг при незначимой величине ошибки по  $t$ -критерию. При больших содержаниях марганца требуется соответствующее разбавление. Метод дает хорошую воспроизводимость при определении марганца в природных объектах.

А. Б. Крошкиной, Л. К. Шиловой и Г. И. Бебешко [17] при изучении комплексообразования марганца (III) с пирофосфатом при pH 0,8—8,0 установлено, что в области pH 5,3—8,0, наиболее благоприятной для потенциометрического титрования марганца (II) в растворах, соотношение  $[\text{Mn III}]:[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$  в образующемся комплексе равно 1:2. Методом ионного обмена найдено, что заряд пирофосфатного комплекса Mn (III) равен  $-1$ , а методом ИК-спектроскопии показано, что в состав комплекса входит анион  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ . Таким образом, состав пирофосфатного комплекса Mn (III) при pH 5,3—8,0 соответствует формуле  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2]^-$ . Максимум поглощения комплекса лежит при  $\lambda = 480$  нм, константа устойчивости равна  $1,62 (\pm 0,47) \cdot 10^8$ .

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что при потенциометрическом титровании марганца (II) перманганатом калия в присутствии пирофосфата натрия протекает следующая реакция:



Потенциометрический некомпенсационный метод

Методика рекомендована для определения марганца в марганцевых рудах и концентратах, в железных рудах и других объектах при содержании марганца 0,5 % и более.

Титрование марганца проводится с применением двух электродов — платинового и вольфрамового. Платиновый электрод является индикаторным, а вольфрамовый — электродом сравнения. Конец реакции фиксируется по изменению потенциала платинового электрода, реагирующего на присутствие в титруемом растворе избытка марганца (VII).

Определению марганца потенциометрическим методом не мешают 20 мг кобальта, никеля, меди, вольфрама, молибдена, урана, кальция, 30 мг титана; 50 мг мышьяка (V); 200 мг железа (III), магния, а также F-ион. Определению мешают ванадий (V) и (IV), хром (VI) и (III), мышьяк (III), сурьма (III), железо (II), а также кальций, если его в титруемом растворе более 20 мг.

В присутствии ванадия (V) по мере приближения к эквивалентной точке медленно устанавливается потенциал, поэтому титрованный раствор перманганата калия следует прибавлять по каплям до устойчивого положения стрелки гальванометра. Ванадий (IV) в условиях потенциометрического титрования марганца медленно окисляется перманганатом, что завышает результаты определения марганца. Для устранения мешающего влияния ванадия его окисляют при разложении пробы до ванадия (V) и титрование проводят при pH 8.

Хром (III) в присутствии марганца окисляется перманганатом калия, что вызывает завышение результатов. Устойчивое комплексное соединение хрома (III) с пирофосфатом не титруется перманганатом. Это соединение образуется во времени, поэтому для устранения мешающего влияния хрома (III) раствор, подготовленный для титрования, оставляют на ночь. При содержании хрома (III) в растворе более 15 мг добавляют углекислый аммоний, чтобы предотвратить выпадение осадка пирофосфата хрома, который адсорбирует Mn (II), что приводит к занижению результатов.

Хром (VI) занижает результаты определения марганца, окисляя частично марганец (II), а мышьяк (III) и железо (II) завышают их. Влияние этих элементов устраняют, окисляя их до высшей степени окисления азотной кислотой при разложении пробы. Влияние элементов, гидролизующих в нейтральной среде (Al, Cd, Zn, Bi и др.), устраняется переводением их в растворимые пирофосфатные комплексные соединения.

Сурьма (III) в условиях титрования марганца окисляется перманганатом калия и завышает результаты определения марганца.

Сурьма (V) при содержании ее в титруемом растворе более 2,5 мг пассивирует индикаторный электрод. Сопротивление на границе электрод — раствор резко повышается, что препятствует дальнейшему окислению марганца, и стрелка гальванометра не отклоняется в эквивалентной точке [27]. Сурьма редко встречается в марганцевых рудах, и в ходе анализа ее отделение не предусматривается.

При содержании кальция в титруемом растворе более 20 мг выпадает осадок пирофосфата кальция, который адсорбирует Mn (II), и результаты определения получаются заниженными. Для отделения кальция применяют метод осаждения марганца аммиаком в виде  $MnO(OH)_2$  в присутствии персульфата аммония.

Марганец обычно определяют из отдельной навески пробы, разложение которой проводят соляной, азотной кислотами с добавлением фтористого натрия. Соляная кислота является одновременно лучшим растворителем и для минералов железа, часто сопутствующих марганцевым оксидам.

Силикатные породы разлагают смесью фтористоводородной и серной кислот с растворением остатка в соляной кислоте.

Ниже приводится описание двух вариантов метода: для руд простого состава (в титруемом растворе содержится не более 0,5 мг ванадия и хрома и не более 20 мг кальция) и для руд сложного состава (в титруемом растворе содержится более 0,5 мг хрома и ванадия).

Схема установки для потенциометрического определения марганца приведена на рис. 3. Электроды — платиновый и вольфрамовый — изготавливаются из платиновой и вольфрамовой проволоки диаметром 0,5 мм и длиной 400 мм. Проволока наматывается в виде спирали на стеклянные палочки.

**Реактивы.** 1. Перманганат калия, титрованный 0,1 н. раствором. Титр его устанавливают по безводному щавелевокислому натрию и проверяют не реже одного раза в два месяца [29].

2. Растворы перманганата калия 0,05; 0,02 и 0,01 н., применяемые при потенциометрическом титровании марганца, готовят разбавлением 0,1 н. раствора перманганата калия прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой и устанавливают их титр по перманганату калия или по щавелевокислому марганцу ( $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) потенциометрическим методом.

**Установка титра по перманганату калия.** В три стакана вместимостью 300 мл отмеряют бюреткой по 10 или 15 мл 0,1 н. раствора  $KMnO_4$ , титр которого установлен по безводному щавелевокислому натрию, прибавляют 5 мл  $HCl$  (1,19) и упаривают на кипящей водяной бане досуха. Обработку соляной кислотой повторяют. Сухой раствор растворяют в 3—4 мл  $HCl$  (1:1) и 20 мл воды при нагревании. К остывшему раствору добавляют при перемешивании 120 мл насыщенного раствора  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ , по универсальной индикаторной бумаге устанавливают рН 7 и титруют раствором, как указано при определении марганца в рудах простого состава.

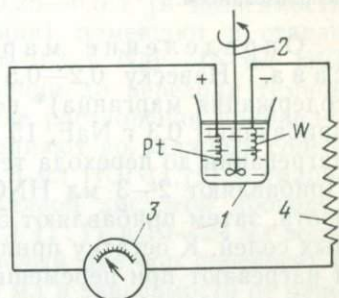


Рис. 3. Схема установки для потенциометрического определения марганца:

1 — стакан; 2 — мешалка; 3 — гальванометр; 4 — сопротивление; Pt — платиновый электрод; W — вольфрамовый электрод

Титр 0,01; 0,02 и 0,05 н. растворов перманганата калия ( $T$ ) (в г/мл марганца) вычисляют по формуле

$$T = 0,3476 m / (V - V_1),$$

где  $m$  — масса перманганата калия, соответствующая 10 или 15 мл 0,1 н. раствора, г;  $V$  — объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование, мл;  $V_1$  — объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование контрольного опыта, мл; 0,3476 — коэффициент пересчета перманганата калия на марганец.

Титр 0,05 н. раствора перманганата калия проверяют не реже одного раза в две недели, 0,02 н. раствора — через шесть дней, 0,01 н. раствора — перед его использованием.

Определение марганца в рудах простого состава. Навеску 0,2—0,5 г (в зависимости от предполагаемого содержания марганца)\* помещают в стакан вместимостью 300 мл, прибавляют 0,3 г NaF, 15 мл HCl (1,19) и растворяют при слабом нагревании до перехода темной окраски раствора в светло-желтую. Прибавляют 2—3 мл HNO<sub>3</sub> (1,40), кипятят до удаления оксидов азота, затем прибавляют 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и упаривают до влажных солей. К остатку приливают 20 мл HCl (1:1), 10—15 мл воды и нагревают при перемешивании до растворения солей. Остывший раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доливают до метки водой и перемешивают.

В стакан вместимостью 300—400 мл наливают 120 мл насыщенного раствора Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O (120 г соли растворяют в 1 л воды при перемешивании в течение 1 ч), включают мешалку с такой скоростью, чтобы не было разбрызгивания, и вносят пипеткой аликвотную часть раствора (25 мл). По универсальной индикаторной бумаге устанавливают pH раствора. Раствор должен быть нейтральным (pH 7). Если pH ниже 7, то прибавляют по каплям раствор аммиака (1:1), если выше 7, то прибавляют по каплям HCl (1:1).

В подготовительный раствор опускают электроды, увеличивают скорость вращения мешалки, при помощи магазина сопротивлений устанавливают стрелку гальванометра в левой части шкалы на деление 3 или 4 мВ и титруют в зависимости от ожидаемого содержания марганца 0,01; 0,02 или 0,05 н. раствором перманганата калия. В начале титрования стрелка гальванометра несколько отклоняется влево от установленного положения. К концу титрования, когда стрелка гальванометра начинает заметно колебаться, перманганат калия добавляют осторожно по каплям до отклонения стрелки на 3 мВ от первоначально установленного положения, т. е. до деления 6 или 7 мВ. Такое положение стрелки должно со-

\* При содержании марганца 10 % и более берут навеску 0,5 г и определяют марганец из аликвотной части раствора, полученного при разложении навески. При содержании марганца 2,5—5 % берут 0,25 г; при содержании 5—10 % — 0,2 г. В обоих случаях марганец определяют в растворе всей навески. Остаток после разложения навески растворяют при нагревании в 3—4 мл HCl (1:1) и 20 мл воды. К остывшему раствору приливают при перемешивании магнитной мешалкой 120 мл насыщенного раствора Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, устанавливают pH раствора и далее — по ходу анализа.

таваться постоянным в течение 1 мин, что служит признаком окончания титрования. В таких же точно условиях титрования устанавливают титр раствора перманганата калия.

Перед титрованием необходимо погрузить платиновый электрод на 1—2 мин в концентрированную  $H_2SO_4$ , а затем промыть водой.

По ходу анализа проводят контрольный опыт со всеми реактивами. Раствор контрольного опыта титруют в тех же условиях, что и анализируемый раствор.

Определение марганца в рудах сложного состава. В присутствии хрома навеску 0,25—0,5 г (в зависимости от предполагаемого содержания марганца) помещают в стакан вместимостью 250—300 мл, прибавляют 0,3 г  $NaF$ , 15 мл  $HCl$  (1,19), растворяют при слабом нагревании до перехода темной окраски раствора в светло-желтую. После растворения прибавляют 2—3 мл  $HNO_3$  (1,40), кипятят и упаривают до влажных солей. Для удаления оксидов азота добавляют 5 мл  $HCl$  (1,19) и упаривают до влажных солей. Обработку соляной кислотой проводят дважды. Остаток растворяют в 20 мл  $HCl$  (1:1) и 10—20 мл воды при нагревании. Охлажденный солянокислый раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 или 250 мл в зависимости от ожидаемого содержания марганца, доливают до метки водой и перемешивают. Для определения марганца отбирают аликвотную часть раствора (25 мл). В стакан вместимостью 300—400 мл наливают 150 мл насыщенного раствора  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ , включают мешалку с небольшой скоростью и переносят аликвотную часть, прибавляют 10 мл 10 %-ного раствора  $(NH_4)_2CO_3$ , по универсальной бумаге устанавливают рН 7, прибавляя по каплям раствор аммиака (1:1) или  $HCl$  (1:1), и оставляют раствор на ночь для образования устойчивого хром-пирофосфатного комплекса. На следующий день титруют, как при определении марганца в рудах простого состава.

В присутствии ванадия разложение навески проводят соляной кислотой, как указано выше. После разложения пробы прибавляют 3 мл  $HNO_3$  (1,40) и упаривают до влажных солей. Обработку азотной кислотой повторяют. Остаток растворяют в 2—3 мл  $HNO_3$  (1:1) и 20 мл воды при нагревании. Раствор тщательно кипятят для удаления оксидов азота и сразу после этого титруют. К охлажденному азотнокислому раствору при перемешивании на магнитной мешалке прибавляют 120 мл насыщенного раствора  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ , устанавливают рН 8, добавляя  $HNO_3$  (1:1) или аммиак (1:1), и раствор титруют перманганатом калия так, как при определении марганца в рудах простого состава.

### 3.1.4. Фотометрическое определение марганца

Для определения малых количеств марганца широко применяют фотометрические методы, основанные на измерении абсорбции растворов, содержащих ион  $MnO_4^-$ , а также абсорбции растворов комплексов марганца (II) с различными органическими реагентами.

Фотометрические методы отличаются прецизионностью, высокой чувствительностью и в достаточной степени селективностью. Некоторые из фотометрических методов целесообразно применять при определении относительно высоких содержаний марганца (до 5—7 %).

Из фотометрических методов определения марганца в минеральном сырье наиболее широко распространены периодатный и персульфатный, а также метод, основанный на образовании комплексов марганца с формальдоксимом.

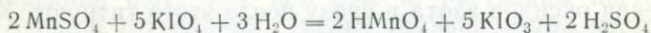
Фотометрические методы (периодатный и персульфатный) определения марганца по окраске иона  $MnO_4^-$  основаны на окислении марганца (II) до марганцевой кислоты в сернической или серно-фосфорнокислой среде периодатом калия или персульфатом аммония [29, 32]. Периодатный метод считается лучшим, потому что в полноте окисления марганца периодатом калия можно быть всегда уверенным и в присутствии небольшого его избытка марганцевая кислота устойчива в течение нескольких месяцев. Метод окисления марганца персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра в отношении устойчивости окраски значительно уступает периодатному. Периодатный метод рационально использовать при определении марганца из отдельной навески.

Метод определения марганца по реакции с формальдоксимом чаще используют в ходе полного анализа. Марганец определяют из уротропинового фильтрата, полученного после осаждения гидроксидов железа, аммония и титана в присутствии уротропина.

#### 3.1.4.1. Определение марганца по окраске марганцевой кислоты

Методика рекомендована для определения марганца в рудах и силикатных горных породах при содержании от 0,005 до 5 % (Инструкция НСАМ № 65-X [27]). Она неприменима для анализа цериевых руд вследствие желтой окраски растворов солей церия (IV).

Методика основана на окислении марганца (II) поднокислым калием в серно-фосфорнокислой среде до марганцевой кислоты:



Максимум абсорбции раствора марганцевой кислоты находится при  $\lambda = 525$  нм. Линейная зависимость абсорбции растворов от концентрации марганца сохраняется для концентрации  $MnO$  20 мг в 100 мл раствора. Чувствительность метода равна 0,02 мг  $MnO$  в 100 мл конечного раствора.

Марганец (II) окисляется поднокислым калием в горячем растворе, содержащем серную и фосфорную кислоты. Концентрация серной кислоты в растворе должна быть не выше 1 : 19. Фосфорная кислота устраняет окраску, вызываемую ионом железа (III), образуя с ним бесцветный комплекс, кроме того, оказывает каталитическое действие при окислении марганца и предотвращает возможное при высоком содержании марганца выделение его в осадок.

В присутствии значительных количеств сурьмы, ниобия, тантала, титана, циркония, олова и висмута возможно помутнение растворов в результате гидролиза солей этих элементов при разведении. В таких случаях после разведения до объема, близкого к конечному, растворы фильтруют и затем окисляют марганец.

Определению марганца мешают значительные количества окрашенных ионов  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$  (III),  $\text{Cr}$  (VI) и  $\text{Ce}$  (IV). Влияние этих элементов в значительной степени компенсируется, если при измерении абсорбции раствора используют зеленый светофильтр. Применяя в качестве нулевого раствора испытуемый раствор, в котором марганцевая кислота предварительно восстановлена прибавлением 1—2 кристалликов нитрита натрия, можно полностью компенсировать влияние  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Cr}$  (III), если их содержание даже в 200—300 раз превышает содержание марганца.

**Реактивы.** 1. Кислота фосфорная (1:1). Для окисления восстанавливающих веществ к 1 л раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1) прибавляют 5 мл 1,2 %-ного раствора  $\text{KIO}_4$  и кипятят несколько минут. После охлаждения раствор приобретает буроватую окраску вследствие выделения йода, который не мешает выполнению анализа, так как при кипячении раствора в ходе анализа улетучивается.

2. Калий йоднокислый (периодат), 1,2 %-ный раствор. 12 г  $\text{KIO}_4$  вносят в 1 л горячего 0,05М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и, накрыв часовым стеклом, кипятят до полного растворения. Горячий раствор фильтруют. При охлаждении часть  $\text{KIO}_4$  выпадает в осадок, поэтому перед употреблением раствор нагревают до растворения осадка и используют горячий раствор.

3. Стандартный раствор марганца. 35,22 мл точно 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  вливают из бюретки в мерную колбу вместимостью 500 мл, приливают 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) и восстанавливают марганцевую кислоту, добавляя точно до обесцвечивания 3 %-ный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора содержит 0,1 мг  $\text{MnO}$ .

Определение марганца в рудах. Навеску 0,2 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, смачивают водой, приливают 5 мл  $\text{HCl}$  (1,19) и упаривают на плитке досуха (если в анализируемом материале присутствует неразлагаемый кислотами силикат марганца, то прибавляют 3—5 капель  $\text{HF}$  и продолжают выпаривание до выделения густых паров серной кислоты. Так же поступают с растворами контрольного опыта. При работе с фтористоводородной кислотой используют стаканы, проверенные на отсутствие марганца в стекле). Прибавляют 15—20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) и нагревают при температуре, близкой к кипению, в течение 10—15 мин. Если исследуемый материал содержит органические вещества, то для сжигания, не прерывая нагревания, прибавляют по каплям  $\text{HNO}_3$  (1,40). В охлажденный раствор прибавляют 5—6 капель 10 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и нагревают до выделения паров серной кислоты. Охлаждают, обмывают стенки стакана водой, фильтруют с добавлением фильтробумажной массы через фильтр диаметром 5 см в стакан вместимостью 100—150 мл и промывают водой. Объем раствора должен быть 50—60 мл. К раствору прибавляют 5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1), не содержащей восстанавливающих веществ, 10 мл горячего 1,2 %-ного  $\text{KIO}_4$ , нагревают до температуры, близкой к кипению (не ниже 90 °C), в течение 15—20 мин. Обычно окраска появляется через 1—2 мин. Если после 5-минут-

ного нагревания не появляется розовая окраска, то часть кислоты в растворе нейтрализуют, добавляя 2—3 мл 25 %-ного аммиака, и продолжают нагревание. Дают раствору остыть до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Не ранее чем через час измеряют абсорбцию раствора при  $\lambda = 525\text{--}530$  нм в кювете с толщиной слоя 50 или 10 мм по отношению к раствору контрольного опыта, а в присутствии значительно количества других окрашенных ионов — по отношению к испытуемому раствору, в котором марганцевая кислота разрушена добавлением кристаллика нитрита натрия.

Для построения градуировочного графика в стаканы вместимостью 100 мл вносят стандартный раствор, содержащий 0,1 мг MnO в 1 мл (0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70 мг MnO). Приливают по 7 мл смеси, состоящей из четырех частей (по объему)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и 3 частей  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1,6—1,7). Эту смесь предварительно освобождают от восстановителей кипячением в течение нескольких минут с периодатом (на 1 л смеси прибавляют 5 мл раствора  $\text{KIO}_4$ ). Прибавляют по 10 мл раствора  $\text{KIO}_4$ , разбавляют водой до 60—80 мл и нагревают до температуры, близкой к кипению (не ниже 90 °C), и при этой температуре выдерживают 15—20 мин. Далее продолжают, как описано выше при анализе пробы.

При работе с кюветами с толщиной слоя 10 мм в стаканы вместимостью 100 мл вносят стандартный раствор, содержащий 0,1 мг MnO в 1 мл (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мг MnO). Далее продолжают, как описано выше, и вычисляют результаты анализа.

Для пересчета на марганец полученный результат умножают на коэффициент 0,775.

Определение марганца в силикатных породах. Навеску 0,2—0,5 г разлагают в платиновой чашке или большом платиновом тигле 3 мл серной кислоты (1:1), 7—8 мл фтористоводородной кислоты, упаривая раствор до густых паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ \*. Если при однократной обработке порода не разложилась, то приливают еще 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), 3—5 мл HF и повторяют упаривание. Раствору дают остыть, обмывают стенки чашки (тигля) водой и вновь упаривают до густых паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Обработку водой и упаривание до густых паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  повторяют еще 2 раза. Для большей уверенности в полноте удаления неон-фтора в последний раз упаривают до сокращения объема вдвое. К остатку приливают 10—15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4), нагревают до растворения солей и, если необходимо, фильтруют в стакан вместимостью 100—150 мл и промывают горячей водой до объема 60—70 мл. К раствору прибавляют 5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1), не содержащей восстанавливающих примесей, и далее анализ продолжают, как при определении марганца в рудах.

\* Если проба содержит органические вещества, то навеску перед разложением прокалывают в течение нескольких минут при температуре темно-красного каления.

### 3.1.4.2. Определение марганца с формальдоксимом

Методика рекомендована для определения марганца в силикатных и карбонатных породах при его содержании от 0,005 до 5,0 %.

Марганец (II) дает с формальдоксимом в щелочной среде бесцветное комплексное соединение, которое быстро приобретает красно-бурый цвет вследствие окисления кислородом воздуха и образования комплекса  $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$ . Максимум абсорбции комплекса находится при  $\lambda = 455$  нм, молярный коэффициент погашения равен 11 200 [18]. Окраска развивается в течение 10—15 мин и устойчива несколько часов.

Определение марганца мешают V (V), образующий с реагентом окрашенное в красный цвет соединение, а также Bi (III), Hg (II), вызывающие помутнение раствора. Никель, образующий с формальдоксимом соединение буро-зеленого цвета, мешает определению марганца, если содержание его соизмеримо с содержанием марганца. Железо, алюминий, титан, гидролизующиеся в условиях определения марганца, удаляют из растворов, осаждая их уротропином [27]. Большие количества фосфора мешают определению, так как частично связывают марганец при осаждении гидроксидов уротропином.

Абсорбцию растворов комплекса измеряют при  $\lambda = 500$ —508 нм.

*Реактивы.* 1. Формальдоксим, водный раствор. 4 г солянокислого гидроксилана растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, добавляют 4—5 мл 40 %-ного формалина, доливают водой до 100 мл и перемешивают. Раствор хранится длительное время.

2. Стандартный раствор марганца с содержанием 50 мкг MnO в 1 мл. В мерную колбу вместимостью 100 мл отбирают из бюретки 7,05 мл 0,05 н. титрованного раствора  $\text{KMnO}_4$  (1 мл точно 0,05 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,7094 г MnO), разбавляют дистиллированной водой до 50—60 мл, добавляют 0,5—1 мл HCl (1.19) и 2—3 капли 30 %-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$ , перемешивают (раствор при этом обесцвечивается), доливают водой до метки и снова перемешивают.

Из уротропинсодержащего фильтрата (после отделения гидроксидов Fe, Al и Ti) отбирают пипеткой аликвотную часть 5—50 мл\*, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до 60—70 мл, приливают 5 мл аммиака (1:1), 1—2 мл формальдоксима, перемешивают, через 10 мин доливают водой до метки и снова перемешивают. Абсорбцию растворов измеряют при  $\lambda$ , равном 500—508 нм, по отношению к аликвотной части раствора контрольного опыта, проведенного через все стадии анализа\*\*. В зависимости от содержания марганца используют кювету с толщиной слоя 10, 20 или 50 мм.

Содержание марганца определяют по градуировочному графику.

\* Объем аликвотной части устанавливают из расчета, чтобы в фотометрируемом растворе содержалось от 2 до 500 мкг MnO [27].

\*\* Объемы аликвотных частей исходного раствора и раствора контрольного опыта должны быть одинаковы.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл помещают стандартный раствор марганца, содержащий 50 мкг  $MnO$  в 1 мл. 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07—0,1 мг  $MnO$ . Добавляют воды до объема 60—70 мл, приливают 5 мл аммиака (1:1), 1—2 мл формальдоксима, перемешивают, доливают водой до метки и снова перемешивают.

Абсорбцию растворов измеряют при  $\lambda = 500$ —508 нм по отношению к нулевому раствору. При определении более высоких содержаний марганца для построения градуировочного графика берут 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50 мг стандартного раствора марганца, содержащего 50 мкг  $MnO$  в 1 мл, и продолжают, как указано выше.

## 3.2. Оптические спектральные методы определения марганца

### 3.2.1. Спектрографическое и квантометрическое определение марганца

Эмиссионным спектральным методом марганец определяют в силикатных горных породах при содержании от 0,02 до 3 %. Методы основаны на испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком из канала угольного электрода в дуге переменного тока и изменении интенсивности спектральных линий фотографическим методом с использованием спектрографа (Инструкция НСАМ № 62-С и 125-С [27]) или на возбуждении спектра марганца в электрической дуге переменного тока при введении в нее пробы способом воздушного дутья и регистрации интенсивности спектральных линий фотоэлектрическим методом с применением квантометра (Инструкция НСАМ № 168-С).

Для устранения влияния состава пробы на результаты анализа и повышения точности определений применяют различные буферные смеси: из угольного порошка, углекислого стронция и оксида меди, а также смеси из углекислого натрия, диоксида кремния и графитового порошка. Наиболее чувствительными линиями марганца являются  $Mn I$  280,106,  $Mn I$  403,075,  $Mn I$  403,449,  $Mn I$  478,34,  $Mn II$  293,306 нм.

Методики многокомпонентны. Методика с применением квантометра помимо марганца из той же навески предусматривает определение  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cr$ ,  $V$ ,  $Ti$ ,  $Fe$ ,  $Ga$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $Cu$ ,  $Be$ ,  $Sn$ ,  $Sc$ . Описание методики приведено в разделе 7.2.1.

Спектрографическая методика наряду с марганцем предусматривает определение  $Si$ ,  $Ti$ ,  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ . Описание методики приведено в разделе 1.2.

### 3.2.2. Атомно-абсорбционное определение марганца

Атомно-абсорбционным методом марганец определяют в силикатных горных породах и рудах в интервале содержаний от 0,001 до 20 %. Методики являются многокомпонентными. Помимо мар-

ганца из навески образца определяют Si, Ti, Ca, Mg, Al, Fe (Инструкция НСАМ № 172-С). В подготовленном к анализу растворе, кроме перечисленных элементов, можно определять цветные металлы, Co, Ni, а также Sn, Cr, другие металлы (Инструкция НСАМ № 155-С).

Марганец атомизируется в пламени воздух — ацетилен. Влияние мешающих элементов устраняется введением в анализируемый раствор 1 % лантана и 0,1—0,3 % натрия. Для определения марганца используют наиболее чувствительную линию Mn I 279,5 нм.

Описание методики атомно-абсорбционного определения марганца приведено в разделе 2.2.

### 3.3. Рентгеноспектральный метод определения марганца

Методика рекомендована для определения марганца рентгеноспектральным флуоресцентным методом в силикатных горных породах при содержании от 0,02 до 1,0 % MnO. Верхняя граница определяется составом анализируемых проб.

Рентгеноспектральным флуоресцентным методом марганец определяют только при многокомпонентном анализе. Одновременно с марганцем из навески образца определяют Mg, Al, Si, P, K, Ti, Fe, Ca. Для расчета содержания марганца необходимо также для каждой пробы знать содержание Na<sub>2</sub>O, FeO и потерю при прокаливании, определение которых проводят химическими или другими методами. Влияние валового состава пробы на результаты определения марганца учитывают упрощенным способом фундаментальных параметров.

Методика неприменима к объектам, содержащим более 1,5 % F или S<sub>общ</sub> (или такого же их суммарного количества), а также более 10 % FeO, так как в этих случаях потери при прокаливании не соответствуют изменению массы при сплавлении ее с флюсом.

В качестве аналитической линии для определения марганца используют K<sub>α<sub>1,2</sub></sub>-линию Mn ( $\lambda = 0,2099$  нм). Условия проведения анализа описаны в разделе 1.3.

### 3.4. Рентгенорадиометрический метод определения марганца

Методика рекомендована для определения марганца и железа в марганцевых, железомарганцевых рудах и продуктах их переработки при содержании марганца от 7 до 20 % и железа от 2 до 70 %. Исследуемый материал не должен содержать более 0, n % в сумме хрома и элементов с атомными номерами, большими 26. Методика разработана Г. В. Остроумовым, Д. В. Токаревой, А. А. Архиповым, Е. А. Кирьяновым (Инструкция НСАМ № 122-ЯФ).

Для определения марганца применяется флуоресцентный рентгенорадиометрический метод, основанный на регистрации интенсивности характеристического излучения, возбуждаемого в пробе с

помощью первичного излучения от радиоактивного изотопа. Характеристическое излучение марганца и железа возбуждают с помощью радиоизотопа  $^{170}\text{Tm}$  (20—10 ГБк) двухступенчатым способом с использованием кадмиевой мишени. Аналитические линии выделяют с помощью дифференциальных фильтров — для марганца хромового и ванадиевого, для железа — марганцевого и хромового. Интенсивность характеристического излучения регистрируют пропорциональным детектором СИ-6Р.

Влияние на анализ вещественного состава проб учитывают путем измерения интенсивности отраженного бета-излучения, возникающего при облучении пробы бета-источником  $^{90}\text{Sr}$  (БИС-1), газоразрядным счетчиком СБТ-11. Измерение проб проводят в насыщенном слое с поверхностной плотностью более  $0,5 \text{ г/см}^2$ .

Для раздельного определения марганца и железа используют то обстоятельство, что каждый из этих элементов можно рассматривать как внутренний стандарт для другого элемента и отношение интенсивностей характеристического излучения ( $I^x$ ) от марганца и железа, содержащихся в пробе, пропорционально отношению их концентраций (в %):

$$I_{\text{Fe}}^x/I_{\text{Mn}}^x = \xi C_{\text{Fe}}/C_{\text{Mn}} = \xi a, \quad (15)$$

где  $\xi$  — коэффициент, постоянный для конкретных условий измерения и определяемый экспериментально.

При этом

$$C_{\text{Mn}} = C_{\text{Mn}}^{\Sigma}/(1 + \xi a); \quad C_{\text{Fe}} = (C_{\text{Mn}}^{\Sigma} - C_{\text{Mn}})/\xi, \quad (16)$$

где  $C_{\text{Mn}}^{\Sigma} = C_{\text{Mn}} + \xi C_{\text{Fe}}$ .

В случае идентичности вещественного состава образцов сравнения и анализируемых проб  $C_{\text{Mn}}^{x\Sigma} = C_{\text{Mn}}^{\beta\Sigma} = C_{\text{Mn}}$ . Если состав неодинаков, величина  $C_{\text{Mn}}^{\Sigma}$  рассчитывается на основании зависимости:

$$C_{\text{Mn}}^{\Sigma} = C_{\text{Mn}}^{x\Sigma} (C_{\text{Mn}}^{\beta\Sigma} + \delta)/(C_{\text{Mn}}^{\beta\Sigma} + \delta), \quad (17)$$

где  $\delta$  — постоянная величина, определяемая экспериментально.

Предварительно по результатам измерения образцов сравнения (не содержащих железа) строят градуировочные графики функциональной зависимости интенсивностей характеристического и отраженного бета-излучения от концентрации марганца:  $I_{\text{Mn}}^x = f(C_{\text{Mn}})$  и  $I_{\text{Mn}}^{\beta} = f'(C_{\text{Mn}})$ .

Соответствующим приготовлением образцов сравнения путем разбавления исходной пробы с максимальным содержанием марганца кварцевым песком и фильтрованием отраженного бета-излучения медной фольгой, помещаемой перед окном детектора, добиваются линейности обоих графиков.

Для определения константы  $\xi$  измеряют пробы с надежно установленными содержаниями марганца и железа (20—30 % каждого):

$$\xi = I_{\text{Fe}}^x C_{\text{Mn}} / (I_{\text{Mn}}^x C_{\text{Fe}})$$

и берут средний результат из всех измерений.

Константу  $\delta$  определяют как средний результат измерений нескольких проб с достоверно известным содержанием в них марганца и железа и различным вещественным составом:

$$\delta = C_{\text{Mn}}^{\Sigma} \frac{(C_{\text{Mn}}^{\Sigma} - C_{\text{Mn}} - \xi C_{\text{Fe}})}{(C_{\text{Mn}} + \xi C_{\text{Fe}} - C_{\text{Mn}}^{\Sigma})}$$

Для определения содержания марганца и железа: а) по градуировочным графикам находят величины  $C_{\text{Mn}}^x$ ,  $(C_{\text{Fe}}^x \xi)$  и  $C_{\text{Mn}}^{\beta \Sigma}$ , соответствующие измеренным интенсивностям  $I_{\text{Mn}}^x$ ,  $I_{\text{Fe}}^x$  и  $I_{\text{Mn}}^{\beta}$ ; б) по формуле (17) рассчитывают суммарное содержание в пробе марганца и железа в процентах марганца ( $C_{\text{Mn}}^{\Sigma}$ ); в) определяют отношение железа к марганцу по формуле (15)  $\xi a = C_{\text{Fe}}^x \xi / C_{\text{Mn}}^x$  и г) по формуле (16) рассчитывают содержание в пробе марганца ( $C_{\text{Mn}}$ ) и железа ( $C_{\text{Fe}}$ ).

В настоящее время для определения марганца более целесообразно использовать спектрометры с полупроводниковыми детекторами, которые позволяют достаточно быстро и надежно определять марганец как в отсутствие мешающих элементов, так и при наличии их (см. раздел 1.4).

## 4. АНАЛИЗ МАРГАНЦЕВЫХ РУД

При разведке месторождений важнейшим критерием оценки качества марганцевых руд является их химический состав, а также обогатимость руд в тех случаях, когда по составу они непригодны для непосредственного применения.

Марганцевые руды в качестве примесей содержат железо, кремнезем, глинозем, кальций, магний, фосфор, серу, а также барий, кобальт, никель, в незначительных количествах молибден, вольфрам, ванадий и другие элементы. Содержание фосфора, которое колеблется от 0,1 до 0,5 %, служит важнейшим показателем при оценке качества марганцевых руд. Содержание серы в рудах невелико и не превышает 0,1 %.

### 4.1. Определение компонентов марганцевых руд

При геологических и других исследованиях химический анализ марганцевых руд включает определение следующих компонентов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mn}$ (общ.),  $\text{Fe}$ (общ.),  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ .

Определение большинства компонентов в марганцевых рудах сходно с определением их в железных рудах.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}$ (общ),  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  обычно определяют из одной навески в ходе полного анализа, применяя для конечного определения элементов титриметрические и фотометрические методы, а также атомно-абсорбционные методы, описание которых приведено в разделах 1.1

и 2.2. Все остальные компоненты определяют в основном из отдельных навесок.

Марганец при содержании от 0,5 до 60 % определяют потенциометрическим методом, основанным на окислении Mn (II) до Mn (III) раствором перманганата калия в нейтральной среде в присутствии комплексобразователя пирофосфата натрия. При содержании от 0,01 до 5 % марганец может быть определен фотометрическим методом. Описание методик приведено в разделах 3.1.3 и 3.1.4.

Фосфор в марганцевой руде определяют так же, как и в железной руде, фотометрическим методом, основанным на взаимодействии иона фосфорной кислоты с ионами молибдена в присутствии восстановителя (аскорбиновой кислоты) с образованием фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в синий цвет. Для ускорения развития окраски в раствор добавляют сурьмяновиннокислый калий.

При определении фосфора марганцевые руды вскрывают сплавлением со смесью NaOH и  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Методика применима к анализу минерального сырья при содержании фосфора от  $n \cdot 10^{-3}$  до 2 % (разработана Ф. В. Зайковским, Е. В. Фуртовой, В. Н. Каплиной).

Навеску пробы 0,1—0,2 г сплавляют в никелевом тигле с 3 г NaOH и 1 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$  в муфеле при температуре 700—800 °C до получения однородного сплава. Одновременно ведут контрольный опыт на реактивах. Охлажденный тигель вместе с плавом переносят в стакан вместимостью 250—300 мм, добавляют 100 мл 20 %-ного раствора NaCl, нагревают и кипятят 7—10 мин до полного разложения сплава. Раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл, охлаждают, доводят до метки водой и перемешивают. Раствор фильтруют, отбрасывая первую порцию фильтрата. Аликвотную часть 5—25 мл\* переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, нейтрализуют 2,5M раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по фенолфталеину; если проба содержит мышьяк, добавляют 5 мл восстановительной смеси (20 мл 2,5M раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  смешивают с 40 мл 10 %-ного раствора метабисульфита натрия и 40 мл 1 %-ного раствора тиосульфата натрия) и перемешивают. Если проба не содержит мышьяка, добавляют 5 мл 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и перемешивают. Через 15 мин добавляют свежеприготовленную смесь реактивов (50 мл 2,5M раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  смешивают с 15 мл 4 %-ного молибденовокислого аммония, 30 мл 0,1M раствора аскорбиновой кислоты и 5 мл 0,008M раствора сурьмяновиннокислого калия), доливают до метки водой, перемешивают и через 40 мин измеряют абсорбцию раствора при  $\lambda = 720$  нм по отношению к контрольному опыту. Содержание фосфора находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочных графиков при работе с кюветами с толщиной слоя 10 мм в мерные колбы вместимостью 50 мл

\* Если в пробе присутствует хром (более 5 мкг в 50 мл колориметрируемого объема), то в аликвотной части раствора проводят отделение фосфора от хрома, осаждая фосфор в присутствии коллектора (5 мл 5 %-ного раствора хлорного железа) аммиаком.

помещают стандартный раствор с содержанием фосфора 10 мкг в 1 мл (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 и 40 мкг фосфора), добавляют до 20 мл воды, 5 мл раствора для разбавления (в 100 мл 20 %-ного раствора NaCl растворяют 4 г NaOH, разбавляют водой до 200 мл и фильтруют), нейтрализуют 2,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по фенолфталеину, добавляют 5 мл 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 8 мл смеси реактивов, доводят до метки водой и перемешивают. Через 40 мин измеряют абсорбцию раствора по отношению к нулевому раствору.

При работе с кюветами с толщиной слоя 50 мм в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают стандартный раствор с содержанием фосфора 5 мкг в 1 мл (0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 и 15 мкг фосфора) и далее поступают так, как описано выше.

Определение серы в марганцевых рудах проводят так же, как и в железных рудах, прокаливанием навески образца в токе кислорода или углекислого газа с последующим титрованием образовавшейся сернистой кислоты раствором иода в присутствии крахмала. Сера в марганцевых рудах определяют также гравиметрическим методом, основанным на осаждении серы в виде BaSO<sub>4</sub> (при этом разложение навески проводят сплавлением с содой и селитрой), и ионометрическим методом (см. раздел 2.1).

Никель и кобальт в марганцевых рудах могут быть определены одним из методов, описанных в главах 9 и 10. Наиболее часто для определения никеля используют фотометрический метод, основанный на реакции никеля с диметилглиоксимом. Определению мешает марганец при содержании выше 4—5 %. В этом случае марганец предварительно отделяют, осаждая его с гидроксидом железа из аммиачного раствора в присутствии персульфата аммония. Для определения никеля от 0,005 до 10 % может быть применен атомно-абсорбционный метод, при этом аналитической линией служит линия никеля 232 нм.

Кобальт обычно определяют фотометрическим методом по реакции с нитрозо-Р-солью с устранением влияния мешающих элементов (железа и марганца) добавлением фосфорной кислоты. Кобальт при содержании от 0,005 до 10 % определяют атомно-абсорбционным методом, используя аналитическую линию 240,7 нм.

Мышьяк определяют фотометрическим методом в виде синего мышьяково-молибденового комплекса после предварительного отделения мышьяка дистилляцией из солянокислого раствора. В качестве восстановителей применяют серноокислый гидразин, аскорбиновую кислоту и другие реактивы.

Навеску 0,2 г при содержании мышьяка менее 0,1 % помещают в стакан вместимостью 50 мл и приливают 10 мл HNO<sub>3</sub> (1,40). После прекращения реакции помещают стакан на слабо нагретую плитку (удаление паров азотной кислоты должно проходить в течение 1—1,5 ч) и упаривают до половины объема. Если руда разложилась не полностью (нерастворимый осадок содержит темные частицы), приливают 10 мл смеси HNO<sub>3</sub> и HCl (3:1), 4—5 капель HF и снова упаривают на слабо нагретой плитке до половины

объема. Затем прибавляют 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и нагревают до начала выделения паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова нагревают до выделения густых паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Раствор переводят в колбу для отгонки мышьяка, обмывая стенки стакана  $\text{HCl}$  (2:1), доводят объем жидкости в перегонной колбе до 50 мл, прибавляют 1 г сухой смеси серноокислого гидразина с бромистым калием (1:1) и подвергают раствор перегонке, избегая бурного кипения. Отгоняют приблизительно  $3/4$  объема до получения сиропообразной жидкости в колбе. Дистиллят собирают в стакан вместимостью 100 мл, в который наливают 10 мл 1 %-ного раствора пероксида водорода. К дистилляту приливают 10 мл  $\text{HNO}_3$  (1,40) и упаривают досуха. Сухой остаток смачивают 2 каплями 10 %-ного раствора  $\text{NaOH}$ , прибавляют 30 мл воды и кипятят 5 мин. Раствор нейтрализуют и подкисляют 3—5 каплями 3М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки водой и перемешивают. Отбирают аликвотную часть раствора 5, 10 или 25 мл (в зависимости от содержания мышьяка) в тот же стакан, в котором собирали и упаривали дистиллят, приливают 4 мл гидразин-молибдатного раствора (к 50 мл 1 %-ного раствора молибденовокислого аммония в 3М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  прибавляют 5 мл 0,15 %-ного раствора серноокислого гидразина и доводят водой до 100 мл), разбавляют водой до 35—40 мл и кипятят 2—3 мин. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Абсорбцию раствора измеряют при  $\lambda = 650$ —700 нм в кювете с толщиной слоя 10—20 мм по отношению к контрольному опыту, проведенному через все стадии анализа. Содержание мышьяка находят по градуировочному графику.

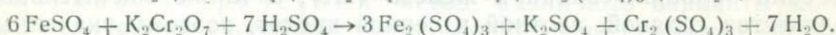
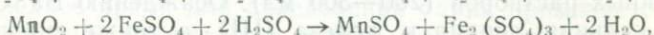
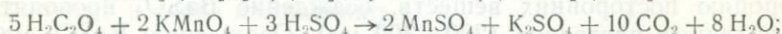
Для построения градуировочного графика в стаканы вместимостью 100 мл помещают стандартный раствор с содержанием мышьяка 0,01 мг в 1 мл (0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 .. вплоть до 0,1 мг), добавляют раствор  $\text{KMnO}_4$  до устойчивой розовой окраски, которую через несколько минут разрушают добавлением по каплям 0,15 %-ного раствора серноокислого гидразина. Приливают 4 мл гидразин-молибдатного раствора, разбавляют водой до 35—40 мл и кипятят 2—3 мин. Охлажденные растворы переводят в мерные колбы вместимостью 50 мл, доводят до метки водой и перемешивают. Абсорбцию растворов измеряют по отношению к нулевому раствору.

Гигроскопическую воду ( $\text{H}_2\text{O}^-$ ) определяют высушиванием двух-трех параллельных навесок пробы массой 1—2 г при температуре 105—110 °С до постоянной массы.

Связанную воду ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) определяют по методу Пенфильда [29] или прямым методом с поглощением воды ангидроном — перхлоратом магния (Инструкция НСАМ № 120-X [27]). В прямом методе навеску следует предварительно высушить при 105—110 °С. В обоих методах определяют общее содержание воды. Количество связанной воды находят по разности между общим содержанием воды и содержанием гигроскопической воды.

Количество активного кислорода условно пересчитывают на диоксид марганца  $MnO_2$  (под активным кислородом понимают окисляющую способность оксидов марганца).

Диоксид марганца определяют титриметрическим методом, основанным на свойстве диоксида марганца в присутствии восстановителей растворяться в разбавленной серной кислоте с образованием соли марганца (II). Наибольшее распространение получили метод восстановления диоксида марганца в кислой среде эквивалентным количеством щавелевой кислоты (или щавелевокислого натрия) и титрования ее избытка раствором перманганата калия и метод восстановления диоксида марганца эквивалентным количеством двойной сернокислой соли железа (II) — аммония и титрования ее избытка раствором бихромата калия [1, 2]. Реакции протекают по уравнениям:



*Реактив.* Марганцевокислый калий, титрованный раствор. Кристаллический  $KMnO_4$  растворяют в определенном объеме воды из расчета 12 г в 1 л раствора и устанавливают титр по щавелевокислоте натрия. 1 г щавелевокислого натрия, высушенного при 105—110 °С до постоянной массы, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, приливают 60 мл  $H_2SO_4$  (1:4), разбавляют водой до 120 мл, нагревают до 85—90 °С и титруют раствором марганцевокислого калия до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с.  $T_{KMnO_4/MnO_2} = 0,6487 C/V$ , где 0,6487 — коэффициент пересчета щавелевокислого натрия на  $MnO_2$ ; С — навеска щавелевокислого натрия, г; V — количество раствора  $KMnO_4$ , израсходованного на титрование, мл.

Навеску 0,25—0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, смачивают 1—2 мл воды, прибавляют 60 мл  $H_2SO_4$  (1:4), приливают из бюретки 40 мл 0,2M раствора щавелевой кислоты или щавелевокислого натрия, накрывают часовым стеклом и нагревают, не доводя до кипения (85—90 °С), до полного исчезновения темных частиц руды.

Одновременно ставят контрольный опыт с теми же количествами серной и щавелевой кислот. Растворы время от времени помешивают. Кипятить растворы нельзя, так как при температуре кипения щавелевая кислота заметно разлагается. По окончании разложения раствор тут же разбавляют до 120 мл горячей водой и титруют раствором перманганата калия (титр которого установлен по  $Na_2C_2O_4$ ) до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с. К концу титрования температура раствора должна быть не ниже 60 °С.

Содержание диоксида марганца С (в %) вычисляют по формуле

$$C_{MnO_2} = 100 (V_1 - V_2) T/m,$$

где  $V_1$  — объем раствора  $KMnO_4$ , израсходованного на титрование контрольного опыта, мл;  $V_2$  — объем раствора  $KMnO_4$ , израсхо-

ванного на титрование избытка щавелевой кислоты, мл;  $T$  — титр раствора  $KMnO_4$ , выраженный в г/мл диоксида марганца. 1 мл 0,1 н. раствора  $KMnO_4$  соответствует 0,004347 г  $MnO_2$ ;  $m$  — навеска, г. Содержание активного кислорода  $C_{\text{акт. о}}$  (в %) находят по формуле

$$C_{\text{акт. о}} = 0,184 C_{MnO_2}.$$

В некоторых марганцевых рудах встречаются небольшие количества бария, содержание которого определяют только при полных анализах. Барий удобнее определять из отдельной навески, так как в этом случае результаты получаются более достоверными, чем при определении бария в ходе анализа [29].

Барий определяют гравиметрическим методом, основанным на осаждении сернокислого бария из слабокислых по соляной кислоте растворов (1 мл  $HCl$  (1,19) в 100 мл раствора). Чтобы уменьшить абсорбцию посторонних веществ, осаждение  $BaSO_4$  проводят из разбавленных растворов (200—300 мл). Осаждению  $BaSO_4$  мешают соли кальция, свинца и железа (III), а также значительные количества соляной, азотной и серной кислот, поэтому указанные вещества предварительно удаляют [1].

Навеску 0,5—2 г помещают в стакан вместимостью 250 мл и растворяют в 15—20 мл  $HCl$  (1,19) при нагревании. Приливают 5 мл  $HNO_3$ , 3 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и продолжают нагревать до начала выделения паров  $H_2SO_4$ . Охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова упаривают до паров  $H_2SO_4$ . После охлаждения раствор осторожно разбавляют холодной водой до 60—70 мл и слабо кипятят в течение нескольких минут для уплотнения осадка. Выпавшему осадку дают отстояться 2—3 ч (лучше оставить на ночь). Осадок отфильтровывают через двойной плотный фильтр с фильтробумажной массой. Первые порции фильтрата пропускают через фильтр повторно. Осадок переносят на фильтр и промывают 5—6 раз теплой водой, содержащей в 1 л 1 мл  $H_2SO_4$  (1:1). Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают и озолотят при возможно более низкой температуре. После охлаждения к осадку приливают 1 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и 8—10 мл  $HF$  и нагревают до паров  $H_2SO_4$ . Охлаждают, приливают еще 5 мл  $HF$  и упаривают досуха. Остаток сплавляют с 3—5 г углекислого натрия. Сплав выщелачивают 100 мл горячей воды в стакан вместимостью 300 мл, нагревают до полного распада комочков сплава, фильтруют через плотный фильтр, стараясь осадок не переносить на фильтр, и промывают горячим 1%-ным раствором  $Na_2CO_3$  до отрицательной реакции на сульфат-ион. Осадок смывают водой обратно в тот же стакан. Частицы осадка, оставшиеся на фильтре, растворяют промыванием фильтра 8—10 мл горячей  $HCl$  (1:3), а затем водой. Раствор разбавляют водой до 200—250 мл (кислотность раствора после его разбавления не должна превышать 1 мл  $HCl$  (1,19) в 100 мл), нагревают до кипения и осаждают барий, приливая медленно при перемешивании 10 мл  $H_2SO_4$  (1:3). По окончании осаждения  $BaSO_4$  стакан оставляют на 2—3 ч в теплом месте, время

от времени раствор перемешивают. При малом содержании бария раствор оставляют на ночь.

Раствор фильтруют через плотный фильтр с фильтробумажной массой (первые порции фильтрата пропускают через фильтр повторно), осадок переносят на фильтр и промывают теплой водой, содержащей в 1 л 1 мл  $H_2SO_4$  (1:1), до отрицательной реакции на хлор-ион. Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, высушивают, озоляют при температуре не выше  $550^\circ C$  (не допуская воспламенения фильтра), прокаливают до постоянной массы при  $800^\circ C$ , охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Если осадок окажется не чисто белым, а сероватым из-за возможного восстановления сульфата бария до сульфида при быстром сжигании фильтра, то осадок смачивают несколькими каплями  $HNO_3$  и осторожно выпаривают с двумя каплями  $H_2SO_4$  (1:1), прокаливают и снова взвешивают.

В последнее время для определения бария применяется рентгенорадиометрический метод, различные варианты которого отличаются способами учета влияния вещественного состава исследуемого материала.

Методика измерения в тонком слое характеризуется практической независимостью от изменения состава проб, позволяет определять барий в небольших навесках от сотых долей процента и более при наличии образцов сравнения, близких по составу и содержанию бария к исследуемым пробам. Методика измерения в промежуточном слое имеет меньший предел обнаружения, более высокую точность и рекомендуется для определения бария при содержании от тысячных долей процента до десятков процентов в разнообразном по составу материале. Методику спектральных отношений целесообразно использовать при анализе однотипного по составу материала с концентрацией бария от тысячных долей процента до первых процентов. Ниже дается описание методики измерения в промежуточном слое как наиболее универсальной.

Барий определяют, измеряя интенсивность  $K_{\alpha_1,2}$ -линий его характеристического излучения, возбуждаемого с помощью радиоизотопного источника  $^{241}Am$  активностью 4 ГБк. При использовании в качестве измерительной аппаратуры спектрометра с полупроводниковым  $Si(Li)$ - или  $Ge(Li)$ -детектором нижний предел обнаружения бария 0,001—0,002 %  $BaO$ .

Разницу в абсорбционных свойствах проб учитывают способом гипотетических эталонов (подложки).

Мешающими элементами являются лантан и иод, бариевые эквиваленты которых составляют соответственно 0,25 и 0,16 %  $BaO$ .

Анализируемые пробы, пустую пробу, не содержащую бария, образцы сравнения прессуют в виде плоскопараллельных дисков-таблеток с одинаковой и равномерной поверхностной плотностью. В качестве связующего материала используют полистирол. Для приготовления таблеток при концентрации бария от 0,001 до 10 % берут навеску пробы 1,5 г и 0,5 г полистирола, при концентрации

бария более 10 % — навеску пробы 0,5 г и 0,5 г полистирола. Полученную смесь тщательно перемешивают, засыпают в пресс-форму и прессуют в течение 1 мин под давлением 15 МПа. Спрессованную таблетку выталкивают из пресс-формы поршнем и маркируют мягким карандашом.

Подложки готовят также в виде таблеток из смеси, например, 0,2 г  $\text{BaCO}_3 + 0,5$  г полистирола или 0,5 г  $\text{BaCO}_3 + 0,5$  г полистирола.

Коэффициенты, учитывающие различие

$I_{п.пр}/I_{п.пр}$	Значения коэффици							
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
1,0		1,048	1,094	1,137	1,179	1,217	1,253	1,289
2,0	1,386	1,416	1,446	1,474	1,501	1,527	1,553	1,578
3,0	1,648	1,670	1,692	1,713	1,734	1,754	1,774	1,793
4,0	1,848	1,866	1,884	1,901	1,917	1,934	1,950	1,966
5,0	2,011	2,027	2,041	2,056	2,070	2,083	2,097	2,111
6,0	2,150	2,163	2,175	2,188	2,200	2,212	2,224	2,236
7,0	2,270	2,281	2,293	2,303	2,314	2,325	2,335	2,346
8,0	2,376	2,386	2,396	2,406	2,416	2,425	2,435	2,444
9,0	2,472	2,481	2,490	2,499	2,507	2,516	2,525	2,534

Примечание. Значения коэффициента  $A_{пр}$  даны для величин  $I_{п.пр}/I_{п.пр}$  с двумя значащими цифрами. Для величин  $I_{п.пр}/I_{п.пр}$  находят коэффициент  $A_{пр}$  для двух первых значащих цифр и прибавляют поправку

В качестве образцов сравнения используют или стандартные образцы или пробы с надежно установленными содержаниями бария. На весь диапазон определяемых концентраций достаточно трех образцов сравнения с содержаниями бария в них порядка 0,5, 1—3 % и 20—30 %.

Перед измерением проб на спектрометре выбирают участок спектра, соответствующий аналитическим линиям бария. Для этого измеряют пробу, содержащую 1 %  $\text{BaO}$  (без мешающих элементов), или подложку. Ширину участка устанавливают приблизительно равной энергетическому разрешению аппаратуры.

В выбранном участке спектра с заданной экспозицией измеряют интенсивности характеристического излучения от подложки  $I_{п.пр}$ , нулевой пробы  $I_0$ , образца сравнения  $I_{о.с.}$  и проб  $I_{пр\Sigma}$ , причем для образца сравнения и исследуемых проб проводят дополнительные измерения с подложкой, т. е. регистрируют суммарную интенсивность излучения от подложки и образца сравнения ( $I_{п+о.с.}$ ) или подложки и пробы ( $I_{п+пр}$ ). В конце измерения серии проб повторно измеряют подложку, пустую пробу и образец сравнения. При расчете используют их средние результаты. Обработка полученных результатов измерения заключается в следующем:

а) определяют интенсивности излучений образца сравнения и пробы:

$$I_{о.с.} = I_{о.с.\Sigma} - I_0; \quad I_{пр} = I_{пр\Sigma} - I_0;$$

б) определяют интенсивность излучения от подложки при экранировании ее образцом сравнения ( $I_{п.о.с.}$ ) и пробой ( $I_{п.пр}$ ):

$$I_{п.о.с.} = I_{п+о.с.} - I_{о.с.\Sigma}; \quad I_{п.пр} = I_{п+пр} - I_{пр\Sigma};$$

абсорбционных свойств проб

Таблица 4

вента $A_{пр} (A_{о.с.})$		Значения поправки $\times 10^3$									
0,8	0,9	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	
1,323	1,355	4	9	13	17	21	26	30	34	37	
1,601	1,625	3	6	9	12	15	18	21	24	27	
1,812	1,830	2	5	7	9	12	14	16	18	21	
1,981	1,997	2	4	6	7	9	11	13	14	16	
2,124	2,137	2	3	5	6	8	10	11	13	14	
2,247	2,259	1	3	4	6	7	8	10	11	13	
2,356	2,366	1	2	4	5	6	7	8	10	11	
2,454	2,463	1	2	3	4	6	7	8	9	10	
2,542	2,550	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

цифрами от 1,1 до 9,9 в левой части таблицы. Для величин с тремя значащими цифрами для третьей значащей цифры. Например, при  $I_{п.пр}/I_{п.пр} = 3,47$  коэффициент  $A_{пр} = 1,734 + 0,016 = 1,75$ .

в) для учета влияния вещественного состава рассчитывают величины  $I_{п.о.с.}$  и  $I_{п.пр}/I_{п.пр}$ , по табл. 4 находят величины  $A_{о.с.}$  и  $A_{пр}$  и вычисляют величину  $i = A_{о.с.}/A_{пр}$ ;

г) содержание бария  $C$  (в %) в исследуемой пробе рассчитывают по формуле:

$$C = I_{пр} C_{о.с.} / (I_{о.с.} i).$$

## 4.2. Фазовый анализ марганцевых руд

В связи с совершенствованием технологии обогащения различных типов марганцевых руд повышаются требования к изучению их вещественного состава, в частности к определению минеральных форм марганца и установлению их состава. Последнее вызвано тем, что в таких рудах, как карбонатные, часть марганца бывает изоморфно замещена железом, кальцием, магнием.

В институте Уралмеханобр разработан ряд методик фазового анализа, позволяющих проводить раздельное определение марганцевых минералов в карбонатных, карбонатно-окисных, смешанных и других рудах [42]. Ниже приводится описание методики опреде-

ления минеральных форм марганца в карбонатных и смешанных марганцевых рудах.

Методика основана на селективном растворении минералов марганца при последовательной обработке навески руды соответствующими растворителями.

Для извлечения марганца, связанного с манганокальцитом, проводят обработку 1 %-ным раствором  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при перемешивании при комнатной температуре в течение 30 мин. В этих условиях полностью переходит в раствор кальцит и манганокальцит, марганец из родохрозита и олигонита переходит в раствор на 5—8 %, а окисные и силикатные минералы растворяются на 1—3 %\*. Полноту растворения манганокальцита контролируют рентгенографическим методом.

Родохрозит определяют из нерастворимого остатка после извлечения манганокальцита. Для растворения родохрозита может быть использован один из следующих растворителей: либо 4M раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при агитации в течение 1 ч (по методу А. В. Шенна), либо 5 %-ный раствор трилона Б с добавкой 1 %-ного раствора  $\text{NaOH}$  при нагревании на водяной бане при 80—85 °С в течение 1 ч (по методу Р. С. Мильнер), или 40 %-ный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при перемешивании в течение 6 ч (по методу А. К. Лаврухиной).

Раздельное определение оксидов и силикатов марганца проводится из остатка, полученного после извлечения карбонатов. Для растворения оксидов марганца применяют либо 3 %-ный раствор сернистой кислоты, либо раствор  $\text{HCl}$  (1:1). При наличии легкорастворимых силикатов марганца для разделения оксидов и силикатов остаток обрабатывают сернистой кислотой. Растворимость силикатного минерала родонита в сернистой кислоте составляет 4—5 отн. %, а в соляной 7—8 %.

Распределение оксидов марганца по минералам определяют расчетными методами на основании общего содержания марганца и активного кислорода.

#### 4.2.1. Определение марганца манганокальцита\*\*

Пробу, измельченную до —0,074 мм, в количестве 0,2—0,5 г (при содержании марганца ниже 25 %) и 0,1—0,2 г (при содержании марганца выше 25 %) помещают в склянку вместимостью 200—500 мл. Прибавляют 1 %-ный раствор уксусной кислоты при  $T:Ж = 1:200$  и перемешивают с помощью бутылочного агитатора в течение 30 мин, затем тут же фильтруют (лучше под вакуумом), остаток руды по возможности оставляют в склянке, промывают склянку и воронку 3—4 раза водой. Фильтрат разбавляют водой до объема 200 мл, прибавляют 10 мл фосфорной кислоты, нагре-

\* Исключение составляет гаусманит, растворимость которого в указанных условиях составляет до 10 %.

\*\* При наличии в пробе яkobсита перед определением карбонатов проводится магнитная сепарация на магните Сочнева; магнитная фракция анализируется на содержание марганца яkobсита.

вают до температуры, близкой к кипению, прибавляют 0,5 мл 0,5 %-ного азотнокислого серебра, 20 мл составного катализатора (смесь 2 %-ного раствора  $\text{CuSO}_4$  и 0,5 %-ного раствора  $\text{CoSO}_4$ ), 5—7 г надсернистого аммония, нагревают до кипения и слабо кипятят до прекращения выделения мелких пузырьков. Затем раствор быстро охлаждают и титруют марганец 0,05 или 0,1 н. раствором соли Мора с индикатором дифениламиносульфонатом натрия.

#### 4.2.2. Определение марганца родохрозита

Фильтр с осадком переносят в склянку, в которой проводилось перемешивание, приливают 4M раствор серной кислоты из расчета  $T:Ж = 1:200$ , перемешивают в течение 1 ч, фильтруют и промывают сначала 1 раз 2 %-ной (по объему) серной кислотой, а затем 3—4 раза водой. Осадок количественно переносят на фильтр. Фильтрат разбавляют водой до 200—300 мл, прибавляют 5 мл фосфорной кислоты и далее поступают, как описано выше.

#### 4.2.3. Определение оксидов марганца

Первый вариант. Фильтр с нерастворимым остатком после извлечения карбонатов переносят в колбу на 100—150 мл. Приливают  $\text{HCl}$  (1:1) из расчета  $T:Ж = 1:100$  и нагревают при едва заметном кипении 10—15 мин, периодически взбалтывая раствор (лучше растворять на водяной бане), после этого разбавляют водой, фильтруют и промывают. К фильтрату добавляют 15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и упаривают до паров  $\text{SO}_3$ . В случае, если проба окажется темной от перешедшей из фильтров органики, ее обрабатывают азотной кислотой до просветления, охлаждают, обмывают стенки колбы водой и вновь упаривают до паров  $\text{SO}_3$ . Затем охлаждают, разбавляют водой до 200 мл, прибавляют 5—7 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и далее поступают, как описано выше.

Второй вариант. Фильтр с нерастворимым остатком после извлечения карбонатов переносят в склянку вместимостью 250—500 мл, приливают 3 %-ный раствор сернистой кислоты из расчета  $T:Ж = 1:100$  и перемешивают с помощью бутылочного агитатора в течение 2 ч и фильтруют (под тягой). Нерастворимый остаток промывают водой. Полученный фильтрат разбавляют водой до 200 мл и кипятят до разрушения сернистой кислоты. Затем прибавляют 10 мл фосфорной кислоты и далее поступают, как описано выше.

#### 4.2.4. Определение силикатного марганца

Марганец в силикатной форме определяют в нерастворимом остатке. Фильтр с нерастворимым остатком и фильтробумажной массой озолотят в муфеле. Остаток переносят из тигля в колбу вместимостью 250—300 мл, слегка смачивают водой, приливают

20 мл фосфорной кислоты и растворяют при умеренном нагревании до полного растворения пробы, затем поступают, как описано выше.

Поскольку все исследованные марганцевые минералы в той или иной степени растворимы в используемых при фазовом анализе марганцевых руд избирательных растворителях, необходимо для получения более точных результатов анализа вносить поправки, соответствующие величине их растворимости: 1) на растворимость родохрозита в 1 %-ной уксусной кислоте совместно с манганокальцитом поправка составляет 8 % от содержания марганца родохрозита, 2) на растворимость оксидных минералов совместно с манганокальцитом и родохрозитом в том и другом случае поправка составляет 3 % от оксидного марганца, 3) на растворимость силикатных минералов совместно с оксидами в HCl (1:1) или 3 %-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> поправка составляет соответственно 7 или 4 %.

Для расчета марганца в виде определенных минеральных форм могут быть использованы следующие формулы:

$$x = a - 0,08 y - 0,03 z; y = 1,087 b - 0,03 z;$$

$$z = 1,064 c_1 - 0,07 d_1 = 1,064 c_2 - 0,04 d_2; u = 1,075 d_1 = 0,042 d_2,$$

где  $x$  — содержание Mn в виде манганокальцита,  $y$  — в виде родохрозита,  $z$  — в виде оксидов,  $u$  — в виде силикатов, %;  $a$  — количество Mn, перешедшего в раствор CH<sub>3</sub>COOH, %;  $b$  — в раствор 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, %;  $c_1$  — в раствор HCl (1:1), %;  $c_2$  — в раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, %;  $d_1$  — количество Mn, найденного в остатке после обработки HCl (1:1),  $d_2$  — количество Mn, найденного в остатке после обработки H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, %;

Контроль правильности анализа проводится сопоставлением суммы содержания элемента в виде различных минеральных форм ( $x+y+z+u$ ) с определением общего содержания марганца. При грубой оценке правильности определения карбонатного марганца сумма марганца в виде манганокальцита и родохрозита ( $x+y$ ) должна по стехиометрии быть не больше 1,25 · CO<sub>2</sub>(общ). Большая точность в оценке карбонатного марганца достигается при учете содержания CO<sub>2</sub> в виде карбонатов кальция, магния и железа.

$$C_{CO_2}^{общ} = C_{CO_2}^{MnCO_3} + C_{CO_2}^{CaCO_3} + C_{CO_2}^{MnCO_3} + C_{CO_2}^{FeCO_3} = \frac{44}{56} C_{CaO} + \\ + \frac{44}{71} C_{MnO} \left( \frac{44}{55} C_{Mn} \right) + \frac{44}{40,3} C_{MgO} + \frac{44}{72} C_{FeO} = 0,786 C_{CaO} + \\ + 0,62 C_{MnO} \text{ (или } 0,8 C_{Mn}) + 1,09 C_{MgO} + 0,61 C_{FeO}.$$

откуда

$$C_{CO_2}^{MnCO_3} = C_{CO_2}^{общ} - 0,786 C_{CaO} - 1,09 C_{MgO} - 0,61 C_{FeO}.$$

Количество оксидного марганца должно быть не меньше количества Mn<sup>4+</sup>, определенного по «активному кислороду».

#### 4.2.5. Определение манганита в присутствии пиролюзита и псиломелана

Методика разработана А. С. Рыльковой и Ю. И. Усатенко и основана на селективном растворении пиролюзита и псиломелана в растворе йодистого калия с добавлением уксусной кислоты и ЭДТА. При такой обработке указанные минералы переходят в раствор, а манганит остается в нерастворимом остатке.

Навеску руды 0,1—0,2 г обрабатывают смесью 25—30 мл 20 %-ного раствора KI, 7—10 мл 10 %-ного раствора CH<sub>3</sub>COOH,

1,5—1,7 г ЭДТА в течение 15 мин при перемешивании. Раствор фильтруют через плотный фильтр, осадок количественно переносят на фильтр и промывают до отрицательной реакции на йод. Осадок вместе с фильтром озоляют при 700—750 °С, растворяют в HCl (1,19) и в растворе определяют марганец манганита.

В растворе йодистого калия, содержащем уксусную кислоту и ЭДТА, манганокальцит растворяется на 40—70 %, кальциевый родохрозит — на 30—50 %. Поэтому в присутствии карбонатов марганца манганит определяют по содержанию марганца (IV), найденного в нерастворимом остатке после обработки указанным растворителем.

## 5. ХРОМ

Хром — химический элемент побочной подгруппы шестой группы периодической системы Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 24, атомная масса 51,996. Природный хром, по данным Астона, имеет следующий изотопный состав (в %):  $^{50}\text{Cr}$  —  $4,31 \pm 0,04$ ,  $^{52}\text{Cr}$  —  $83,76 \pm 0,14$ ,  $^{53}\text{Cr}$  —  $9,55 \pm 0,09$  и  $^{54}\text{Cr}$  —  $2,38 \pm 0,02$ . Хром относится к очень распространенным элементам. Он находится в виде соединений в различных минералах и никогда не встречается в чистом виде. По распространенности в земной коре хром занимает 21-е место. Среднее содержание хрома в земной коре составляет 0,0083 % [19].

В промышленности хром получают из хромитов  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , встречающихся в виде сплошных массивов. В хромите теоретически содержится 68 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 32 % FeO, он относится к группе изоморфных минералов кубической системы, известных под названием шпинелей, состав которых можно представить общей формулой  $\text{XO} \cdot \text{Z}_2\text{O}_3$ , где X — ион металла в степени окисления +2 (чаще всего железа, магния или кальция), а Z — ион металла в степени окисления +3 (хрома, железа или алюминия).

Шпинели обладают значительной способностью образовывать друг с другом твердые растворы, причем в природных хромитовых месторождениях постоянно наблюдается замещение хрома и железа другими элементами: хрома — алюминием, а железа (II) — магнием, в результате чего в рудах промышленного значения редко содержится более 50—55 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и в состав некоторых из них входит до 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и MgO. Хромиты обладают различной окраской — от темно-коричневой до совершенно черной.

Хром входит в состав многих других минералов, которые как источники получения хрома не имеют промышленного значения. К таким минералам относятся крокоит, феникохроит, вокелинит, тарапакаит, хроминит. Известен ряд силикатных минералов, в состав которых хром входит как одна из важнейших составных частей и характерная окраска которых обусловлена содержанием хрома.

Отличительные особенности строения атома хрома послужили основой для получения аналитических сигналов в различных ме-

тодах его определения в минеральном сырье. При облучении пробы, содержащей хром, тепловыми нейтронами в ядерном реакторе стабильный изотоп  $^{50}\text{Cr}$  пробы переходит в радиоактивный изотоп  $^{51}\text{Cr}$  ( $T_{1/2} = 27,8$  сут) по реакции  $^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$ . Эта реакция положена в основу нейтронно-активационного определения хрома в горных породах, рудах и минералах.

При облучении поверхности пробы излучением радиоизотопного источника возникает характеристическое рентгеновское излучение хрома, на измерении которого основан рентгенорадиометрический метод его определения. Ниже приведена методика с использованием источника  $^{109}\text{Cd}$ . В качестве радиоизотопных источников используют также источник мягкого  $\gamma$ -излучения —  $^{170}\text{Tm}$  и другие источники ( $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{125}\text{I}$ ,  $^{131}\text{Cs}$ ,  $^{181}\text{W}$ ).

На измерении характеристического флуоресцентного излучения от рентгеновской трубки или первичного рентгеновского излучения, возбужденного в тонкой мишени электронным пучком, основаны рентгеноспектральные методы определения хрома. Эти методы весьма перспективны, так как позволяют определять хром наряду с другими элементами в горных породах, рудах и зернах минералов (рентгеноспектральный локальный метод).

Конфигурация внешних электронов атома хрома  $3d^5 4s^1$ . Электроны орбиталей  $3d$  и  $4s$  — валентные. Потенциал однократной ионизации хрома 6,76 эВ, двукратной ионизации 16,5 эВ. В электрической дуге и искре легко возникают линейчатые спектры нейтральных или ионизированных атомов хрома, что широко применяется при определении хрома методами оптического спектрального анализа.

Наиболее интенсивные линии хрома I 425,435; I 427,480 и I 428,972 находятся в видимой области спектра. В области спектра 247,0—350,0 нм присутствует большое число линий.

Небольшие содержания хрома эмиссионным спектральным методом определяют по линиям II 283,563 и II 284,984 [37]. Атомно-абсорбционным методом хром может быть определен по линиям 357,869; 369,543; 428,972 нм с чувствительностью (в мкг/мл) соответственно: 0,11; 0,13; 0,37.

Химические и физико-химические методы основаны на различиях в свойствах соединений хрома разной степени окисления. Это соединения Cr (II), Cr (III) и Cr (VI).

Большинство соединений хрома (II) неустойчиво и обладает ярко выраженным восстановительным характером ( $E_0$  системы  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$  равен 0,41 В). Cr (II) очень легко окисляется на воздухе до Cr (III). Водные растворы солей Cr (II) получают без доступа воздуха растворением хрома в разбавленных кислотах — HF, HCl, HBr, HI,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в атмосфере водорода или электролитическим восстановлением водных растворов солей Cr (III). Для Cr (II) характерны основные свойства. Катион  $\text{Cr}^{2+}$  бесцветен, его безводные соли белого, а водные растворы солей синего цвета. При pH 5 при добавлении щелочи к кислому раствору Cr (II) осаждается гидроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  желтого цвета.  $\text{PP}_{\text{Cr}(\text{OH})_2} = 2 \cdot 10^{-20}$ . Водный рас-

твор дихлорида хрома может быть получен восстановлением без доступа воздуха раствора трихлорида хрома или солянокислого раствора  $K_2Cr_2O_7$  амальгамой цинка. Соединения Cr (II) широко применяются в аналитической практике в качестве восстановителей. Cr (II) окисляется до Cr (III) железом (III), перманганатом калия, бихроматом калия, метиленовым голубым, иодом, броматом калия и иодатом калия [35].

Cr (III) образует множество устойчивых простых и координационных соединений, которые широко применяются в аналитической химии. В водных растворах катион  $Cr^{3+}$  встречается только в виде гидратированного иона. Растворы Cr (III), полученные восстановлением металлического хрома в разбавленных кислотах или восстановлением бихроматов различными восстановителями в кислой среде, окрашены в фиолетовый или зеленый цвет. Обусловлено это различием в степени гидратации иона  $Cr^{3+}$ . Фиолетовый цвет водных растворов хлорида, сульфата и нитрата хрома (III) обусловлен гексагидратным комплексом  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ , зеленый цвет — тетрагидратным комплексом  $[Cr(H_2O)_4]Cl_2^+$ . Тетрагидратный и гексагидратный комплексы могут быть разделены на катионите КУ-2 из 0,3M растворов HCl,  $HNO_3$  или  $H_2SO_4$ . В азотнокислых 0,3M растворах хром образует только гексагидратный изомер, легко сорбирующийся катионитом КУ-2, что было использовано для отделения хрома от фосфора и кремниевой кислоты при определении фосфора и кремния в хромитах.

При обработке растворов солей хрома (III) растворами NaOH, KOH или  $NH_4OH$  до pH 4,8—8,5 образуется студнеобразный зеленый осадок гидроксида хрома (III).  $PP_{Cr(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-31}$ .

На образовании малорастворимого гидроксида хрома основан гравиметрический метод определения хрома. Cr(OH)<sub>3</sub> при температуре около 430 °C теряет воду, превращаясь в  $Cr_2O_3$ . Гидроксид хрома (III) обладает амфотерными свойствами, легко переходит в коллоидное состояние и легко растворяется в щелочах при pH 11,8 и более.

При растворении гидроксида хрома (III) в щелочах образуются гидроксохромиты, которые легко разрушаются при нагревании с образованием гидроксида хрома (III). С солями щелочноземельных металлов гидроксохромиты образуют соответствующие нерастворимые гидроксохромиты, например  $Sr_3[Cr(OH)_6]_2$ ,  $Ba_3[Cr(OH)_6]_2$  [36].

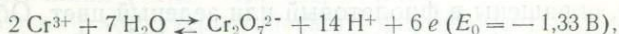
Известно очень много соединений хрома (III) с координационным числом шесть. Обилие координационных соединений хрома обусловлено склонностью иона  $Cr^{3+}$  к образованию комплексов с различными лигандами, способными входить во внутреннюю координационную сферу.

Хром (III) способен образовывать хелатные комплексы. Так, Cr (III) в слабокислых растворах взаимодействует с ЭДТА с образованием интенсивно окрашенного фиолетового комплекса, который очень инертен и устойчив ( $lg K_{CrY^-} = 23$ ). Скорость образования комплексона хрома настолько мала, что эта реакция не-

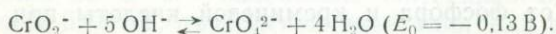
пригодна для прямого комплексонометрического определения хрома. Образование комплексоната ускоряется при нагревании и заканчивается при кипячении раствора в течение 15 мин. Известны комплексонометрические методы определения хрома по обратному титрованию, но они не нашли применения в анализе минерального сырья.

Вместе с тем комплексонаты хрома служат помехой для комплексонометрических методов определения других элементов, например алюминия, так как окрашенный комплексонат хрома, образующийся при нагревании растворов, имеет тот же цвет, что и титрант (раствор цинка) и индикатор (ксиленоловый оранжевый).

Большое значение для аналитической химии хрома имеет окислительно-восстановительная реакция



протекающая в зависимости от условий в ту или другую сторону с образованием устойчивых соединений как Cr (III), так и Cr (VI). Широко применяющиеся титриметрические методы определения хрома построены главным образом на этой способности соединений хрома. Cr (III) может быть окислен до Cr (VI) как в кислом, так и в щелочном растворе. В щелочном растворе имеет место равновесие



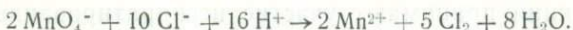
В качестве окислителей в этом случае используют  $\text{Na}_2\text{O}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  в концентрированном растворе  $\text{NaOH}$ . Для окисления Cr (III) до Cr (VI) в кислых средах применяют  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в присутствии катализаторов  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  [35].

В методиках титриметрического определения хрома Cr (III) окисляют персульфатом аммония:



Процесс окисления хрома более полно протекает в щелочной и слабокислой средах. В среде более кислой, чем 1M, идет обратный процесс — Cr (VI) восстанавливается до Cr (III). Обусловлено это тем, что в кислой среде пероксодисерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  гидролизуеться с образованием пероксомоносерной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_5$ , которая затем превращается в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Пероксид водорода в кислой среде восстанавливает Cr (VI) до Cr (III). При комнатной температуре гидролиз идет медленно и ускоряется при повышении температуры. Это явление осложняет титриметрическое определение хрома, так как при разложении пробы трудно получить раствор с кислотностью, меньшей чем 1M. Для контроля полноты окисления хрома в анализируемый раствор вводят соль марганца (II). Окислительный потенциал системы  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ , равный  $-1,51 \text{ В}$ , выше окислительного потенциала системы  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $-1,33 \text{ В}$ ). Индикатором полноты окисления хрома (III) служит розовая окраска марганцевой кислоты, образующейся при окислении Mn (II) до Mn (VII) в присутствии азотнокислого серебра в

качестве катализатора\*. В то же время марганцевая кислота мешает последующему титриметрическому определению хрома, поэтому для ее разрушения добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты или хлорида натрия, при этом имеет место реакция



Хлор из раствора удаляют кипячением.

Значительно упрощена подготовка раствора для титриметрического определения хрома, если в качестве плавня берут гидроксид калия с нитратом натрия. В этом случае окисление хрома (III) персульфатом аммония проводится сначала в щелочной, а затем в кислой среде, что позволяет исключить восстановление бихромата азотистой кислотой, образующейся при разложении нитрата.

Марганец при такой подготовке проб переходит в малорастворимый диоксид марганца (IV) и не мешает анализу.

Процесс окисления хрома (III) проводится без введения катализаторов и при определении хрома в хромитах позволяет получать высокоточные результаты.

Титриметрическое определение хрома после его растворения и окисления до Cr (VI) может быть выполнено двумя способами. По одному из них Cr (VI) титруют раствором сульфата железа (II) в присутствии фенилантрахиноновой кислоты:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ . При таком способе определение хрома мешает ванадий (V), который восстанавливается до ванадия (IV).

Чаще на практике используют другой способ, по которому Cr (VI) восстанавливают до Cr (III) сульфатом железа (II), добавляя его в избытке, а избыток Fe (II) определяют титрованием перманганатом:  $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ванадий в этом случае не мешает определению, так как количество Fe(II), израсходованное на восстановление ванадия (V), будет эквивалентно количеству перманганата, затраченного на последующее окисление V (IV):  $\text{VO}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ;  $2\text{VO}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{VO}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Титриметрическое определение хрома в горных породах, рудах и минералах может быть выполнено потенциметрическим, кулонометрическим и амперометрическим методами. При этом определение хрома возможно в более широком диапазоне концентраций, чем при визуальном титровании.

Почти все соединения Cr (II), Cr (III) и Cr (VI) окрашены, что позволяет определять их концентрацию фотометрическими методами. Наибольшее применение получила методика определения хрома в виде хромата  $\text{CrO}_4^{2-}$ , окрашивающего раствор в ярко-жел-

\* Механизм каталитического действия ионов серебра исследовал Д. М. Иост, который показал, что стадией, определяющей скорость всего процесса, является реакция:  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{Ag}^{3+}$  с последующим быстрым восстановлением иона  $\text{Ag}^{3+}$  до  $\text{Ag}^+$  и окислением Mn (II) до Mn (VII).

тый цвет. Методика предназначена для определения средних содержания хрома. Малые содержания хрома определяют по реакции с дифенилкарбазидом. Дифенилкарбазид реагирует в кислой среде с хромом (VI) с образованием растворимого соединения фиолетового цвета. Механизм этой реакции не выяснен. По-видимому, в реакции принимают участие негидратированные соединения Cr (III) и дифенилкарбазон, образующийся при окислении дифенилкарбазида. На интенсивность окраски влияет количество используемого препарата дифенилкарбазида и кислотность среды.

Электродные процессы восстановления хрома протекают очень медленно. Хромат-ион в нейтральных растворах KCl дает четыре волны при потенциалах  $-0,3$ ,  $-1,0$ ,  $-1,5$  и  $-1,7$ В (нас. к. э.), что используется в полярографических методах его определения. Разработана методика определения хрома полярографическим методом при содержании хрома более 0,5 %.

## 5.1. Химические методы определения хрома

### 5.1.1. Разложение хромсодержащих пород, руд и минералов

Хромиты относятся к трудновскрываемым материалам. Для их разложения применяют как обработку кислотами, так и сплавление с солями щелочных металлов. Способ разложения зависит от поставленной перед аналитиком задачи.

При определении одного хрома или главных компонентов хромитов — оксидов хрома, железа, алюминия, магния и других материал разлагают сплавлением с пероксидом натрия, при этом хром переходит в Cr (VI). Однако при последующем выщелачивании плава и подкислении раствора Cr (VI) частично восстанавливается пероксидом водорода до Cr (III), что следует иметь в виду при определении хрома титриметрическими методами. Хромиты, не содержащие значительных примесей минералов железа, легко разлагаются сплавлением с гидроксидом калия и нитратом натрия. Небольшие навески хромовых руд сплавляют со смесью карбоната и тетрабората натрия. Последний способ применяют при анализе хромитов методом атомной абсорбции. В процессе сплавления и последующего выщелачивания плава хром может находиться в разной степени окисления. Условия разложения материала с применением упомянутых реагентов указаны ниже в методиках определения хрома и анализа хромитов.

При определении отдельных элементов хромитов пробы разлагают кислотами. Например, при определении оксида железа (II) пробы разлагают смесью серной и фосфорной кислот в присутствии оксида ванадия (V), при определении породообразующих компонентов хромиты разлагают смесью серной и хлорной кислот, при этом хром может быть удален в виде хлористого хромилла  $CrO_2Cl_2$ .

## 5.1.2. Титриметрическое определение хрома

### 5.1.2.1. Определение хрома после вскрытия пробы сплавлением с пероксидом натрия

Методика рекомендована для определения хрома в горных породах, рудах и минералах при содержании более 1 % (Инструкция НСАМ № 64-Х).

Методика включает выщелачивание плава водой, разрушение пероксида водорода кипячением раствора с осадком. Щелочной раствор нейтрализуют серной кислотой и Cr (III) окисляют до Cr (VI) персульфатом аммония в присутствии катализатора. Избыток персульфата разрушают кипячением раствора до образования марганцевой кислоты. Mn (VII) восстанавливают до Mn (II) хлоридом. Образовавшийся хлор удаляют из раствора кипячением.

Для восстановления Cr (VI) до Cr (III) в раствор вводят (в избытке) отмеренное количество раствора соли Мора. Избыток Fe (II) в растворе определяют титрованием перманганатом калия.

*Реактивы.* 1. Соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,2 н. раствор. 80 г соли Мора растворяют в 1 л воды с добавлением 50—60 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84).

2. Смесь Рейнгардта. 67 г сульфата марганца (II) растворяют в 500 мл воды, приливают 140 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1,8) и 130 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84), после охлаждения разбавляют водой до 1 л.

3. Перманганат калия, 0,1 н. раствор. 3,2—3,3 г  $\text{KMnO}_4$  растворяют в 1 л воды. Выдерживают в течение 5—7 дней в темном месте, периодически перемешивая. Титр раствора устанавливают по оксалату натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , высушенному при 105—110 °C. Титр 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  по  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,002533 г.

Навеску пробы 0,2—0,5 г смешивают в никелевом, железном или корундовом тигле с 4—6 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , помещают тигель в теплую муфельную печь, постепенно повышают температуру в печи и выдерживают 5—10 мин при температуре 650 °C.

Тигель удаляют из муфеля и после остывания помещают в стакан вместимостью 500 мл. Приливают горячую воду и быстро накрывают стакан стеклом. По окончании бурной реакции извлекают тигель из стакана, обмывают его горячей водой. Раствор кипятят 3—5 мин для разложения пероксида водорода и фильтруют. Осадок промывают горячей водой. Фильтрат разбавляют до 250 мл, подкисляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) до слабкокислой реакции и приливают 20 мл этой кислоты. Затем добавляют 2—3 капли 1 %-ного раствора сульфата марганца (II), 7—8 мл 1 %-ного раствора азотно-кислого серебра (или смеси 3 %-ных растворов сульфата никеля и кобальта), добавляют небольшими порциями 3—5 г персульфата аммония и кипятят в течение 10 мин.

Для разрушения образовавшейся марганцевой кислоты добавляют 5 мл 10 %-ного раствора  $\text{NaCl}$  или  $\text{HCl}$  (1:3), снова нагревают до кипения и после восстановления соединений Mn (VII) кипятят еще 5 мин. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют к нему из бюретки раствор соли Мора до перехода желтой окраски в изумрудно-зеленую и еще 5 мл. Добав-

ляют 15 мл смеси Рейнгардта, перемешивают и титруют избыток соли Мора 0,1 н. раствором перманганата калия до перехода окраски в красно-фиолетовую. Одновременно устанавливают соотношение ( $K$ ) между растворами перманганата калия и соли Мора.

#### 5.1.2.2. Определение хрома после вскрытия пробы сплавлением с гидроксидом калия и нитратом натрия

Методика рекомендована для определения хрома в хромитах при содержании более 25 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Стандартное отклонение 0,15. Она разработана В. А. Хализовой и А. Я. Алексеевой (ВИМС).

Методика включает сплавление пробы, выщелачивание плава водой, нейтрализацию щелочного раствора кислотой в присутствии персульфата аммония. Избыток персульфата разрушают кипячением. Содержание хрома в растворе определяют титрованием раствором соли Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты.

Навеску пробы 0,25 г помещают в никелевый тигель, в котором предварительно расплавлено 5 г КОН, добавляют 0,5 г нитрата натрия. Тигель покрывают крышкой и помещают в муфельную печь на 20 мин при температуре 600—650 °С. Тигель после остывания помещают в стакан и выщелачивают плавл 100 мл воды. Добавляют 0,5 г персульфата аммония и нагревают до кипения. В раствор добавляют 45 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:8). Раствор нагревают до кипения и кипятят 5 мин.

Если проба разложилась не полностью, осадок отфильтровывают, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 мл, фильтр сжигают в муфеле, а осадок сплавляют с 2—3 г пиросульфата калия в течение 2—3 мин. Плавл выщелачивают 0,1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Добавляют 0,1—0,2 г персульфата аммония, кипятят 2—3 мин и полученный раствор присоединяют к основному. Объем до 250 мл доводят водой. Для определения хрома отбирают 25 или 50 мл раствора, добавляют 50 мл 6 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и несколько капель фенилантраниловой кислоты. Хром (VI), присутствующий в растворе в виде хроматов, титруют раствором соли Мора до появления зеленого окрашивания.

#### 5.1.3. Фотометрическое определение хрома

Средние и малые количества хрома в минеральном сырье определяют фотометрическими методами. Наиболее применимы методики, основанные на определении хрома в виде хромата и по реакции взаимодействия хрома с дифенилкарбазидом.

##### 5.1.3.1. Определение хрома в виде хромата

Методика рекомендуется для определения хрома при содержании 0,1—2,0 % (Инструкция НСАМ № 64-Х). Окрашивающие раствор соединения, мешающие определению хрома, отделяют по ходу анализа.

Методика основана на измерении интенсивности желтой окраски раствора хромата, образующегося при сплавлении пробы со щелочью при доступе кислорода воздуха. Хромат-ион имеет максимум поглощения при  $\lambda = 366$  нм и в этих условиях в чистых растворах может быть определен с чувствительностью 1 мкг/мл Cr. Однако измерение поглощения хромата в ультрафиолетовой области спектра сопряжено с трудноустраняемыми помехами, поэтому на практике измеряют поглощение хромата при  $\lambda = 420-450$  нм.

Для образования растворимых хроматов природные материалы сплавляют со щелочными плавнями. Силикаты сплавляют с содой и селитрой. Для разложения навески можно использовать обработку плавиковой и серной кислотами с последующим сплавлением остатка с содой.

Содержание хрома в растворе устанавливают по градуировочному графику, построенному по стандартному раствору бихромата калия. Концентрация щелочи в испытуемых растворах и растворах сравнения должна быть одинаковой.

*Реактив.* Стандартный раствор оксида хрома (VI). Навеску 1,9354 г перекристаллизованного и высушенного при  $130-150$  °С бихромата калия растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1000 мл. 1 мл раствора соответствует 1 мг  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Навеску 0,5 г, предварительно обожженную в случае присутствия органических веществ, смешивают в железном или корундиновом тигле с 3 г сухого пероксида натрия. Смесь покрывают тонким слоем пероксида натрия. Тигель помещают в муфельную печь, нагретую до  $550-600$  °С. Выдерживают при  $600$  °С в течение 7—10 мин. Остывший плав выщелачивают в стакане вместимостью 150—200 мл горячей водой. Раствор с осадком нагревают и кипятят 10—15 мин для разрушения пероксида водорода. Если раствор окрашен в зеленый цвет, добавляют несколько капель спирта, окраска должна исчезнуть, в противном случае вновь добавляют спирт и продолжают кипячение. Раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки водой, перемешивают. Раствор отфильтровывают от осадка через сухой фильтр в сухой стакан. Фильтрат должен быть прозрачным. Абсорбцию раствора измеряют на спектрофотометре при  $\lambda = 420$  нм или на фотоколориметре со светофильтрами 420—460 нм в кювете с толщиной слоя 20 мм относительно раствора контрольного опыта. Если растворы окрашены интенсивно, их разбавляют 3 %-ным раствором гидроксида натрия.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл вносят стандартный раствор, содержащий 1 мг/мл  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 0; 0,3; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 9,0; 11,0 мл, добавляют по 50 мл 6 %-ного раствора гидроксида натрия, доливают до метки водой, перемешивают. Абсорбцию растворов для градуировочного графика измеряют в тех же условиях, что и испытуемые.

### 5.1.3.2. Определение хрома с дифенилкарбазидом

Методика рекомендуется для определения хрома при содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 0,001 до 0,2 % в горных породах, содержащих молибдена не более 0,1 % и ванадия не более 10-кратного содержания хрома (Инструкция НСАМ № 64-X).

Методика основана на реакции взаимодействия хромат-ионов с дифенилкарбазидом с образованием соединения, окрашивающего раствор в красно-фиолетовый цвет. В растворе 0,1M по  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окраска развивается мгновенно и устойчива в течение 1—2 ч. Минимально определяемое количество  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  1,5 мкг в 100 мл. При  $\lambda = 540$  нм молярный коэффициент погашения 31 500. Градуировочный график зависимости  $A = f(C_{\text{Cr}_2\text{O}_3})$  прямолинеен в интервале 2—80 мкг  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в 100 мл.

Определению хрома мешают: молибден (VI), дающий с дифенилкарбазидом красно-фиолетовое окрашивание, однако чувствительность этой реакции значительно ниже, чем с хромом, поэтому определение хрома можно вести в присутствии 0,5—1,0 мг молибдена.

Ионы  $\text{VO}_3^-$  и  $\text{Fe}^{3+}$  дают с дифенилкарбазидом желтую или желтовато-бурю окраску. С течением времени окраска, вызываемая железом, усиливается, а вызываемая ванадат-ионом — ослабевает. Железо отделяют в виде гидроксида в процессе подготовки пробы к анализу. Присутствие ванадия не создает затруднений, если отношение ванадия к хромю не более 10. В этом случае перед измерением абсорбции пробу выдерживают в течение 10—15 мин.

*Реактивы.* 1. Стандартный раствор хрома. Навеску 0,1935 г бихромата калия, взятую из перекристаллизованного и высушенного при 130—150 °C препарата, растворяют в 1 л 2 %-ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в мерной колбе. 1 мл соответствует 100 мкг  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Разбавлением в десять раз водой готовят раствор, 1 мл которого соответствует 10 мкг  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

2. Дифенилкарбазид, 0,25 %-ный раствор. 0,25 г дифенилкарбазида растворяют в 100 мл смеси ацетона и воды (1:1) или в 25 мл этилового спирта, раствор доводят водой до 100 мл. Используют свежеприготовленный раствор.

Навеску 0,5—1,0 г (предварительно обожженную в случае присутствия органических веществ) смешивают с 4 г пероксида натрия в железном или корундизовом тигле. Смесь покрывают тонким слоем пероксида натрия и сплавляют, а затем выщелачивают плав в тех же условиях, что и в предшествующей методике. Отбирают 5—25 мл фильтрата в мерную колбу вместимостью 100 мл и нейтрализуют серной кислотой (1:9) до бурого окрашивания бумажки конго. Если анализируемый раствор содержит много алюминия, его нейтрализуют до растворения выпадающего осадка гидроксида алюминия. К нейтрализованному раствору добавляют 6 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:9), 3 мл раствора дифенилкарбазида, доливают до метки водой и перемешивают. Через 2—3 мин измеряют абсорбцию раствора на спектрофотометре ( $\lambda = 540$  нм) или фотокolorиметре в кювете с толщиной слоя 20 или 50 мм относительно нулевого раствора (содержит 6 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:9) и 3 мл дифенилкарбазида). По ходу анализа ведут контрольный опыт.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл отмеривают из микробюретки стандартный раствор хрома, соответствующий 10 мкг/мл  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в количестве 0; 0,2; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 мл, добавляют 40—50 мл воды, 6 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:9), 3 мл раствора дифенилкарбазида, доливают до метки водой и измеряют абсорбцию в тех же условиях, которые рекомендованы для растворов проб. В результат анализа вносят поправку на количество хрома, найденное в контрольном опыте.

#### 5.1.4. Полярографическое определение хрома

Методика рекомендована для определения хрома в рудах и горных породах при содержании 0,05—5 % (разработана В. Г. Сочевановым и Л. Н. Любимовой). Для определения хрома навеску 0,1—0,25 г сплавляют в железном тигле с 1,5—2,0 г пероксида натрия. Плав выщелачивают в тигле 20—25 мл воды, раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют в нее 2 г сульфита натрия и 1 мл 0,5 %-ного раствора желатин. Раствор в колбе доводят до метки водой, перемешивают и оставляют на 30 мин.

Часть раствора переносят в электролизер и снимают полярограмму в интервале 0,7—1,0 В (нас. к. э.). Содержание хрома в растворе находят по градуировочному графику, построенному по стандартному раствору бихромата калия (2,8384 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  растворяют в 1 л воды; раствор содержит 1 мг/мл Cr). Для приготовления растворов сравнения готовят пять контрольных опытов на реактивах, в которые добавляют от 0 до 5 мл стандартного раствора хрома. Полярографируют растворы сравнения в тех же условиях, что и испытуемые. По полученным данным строят график зависимости высоты полярограммы от концентрации хрома.

### 5.2. Оптические спектральные методы определения хрома

#### 5.2.1. Спектрографическое определение хрома

Методика предназначена для определения хрома при содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 0,005 до 0,1 % в силикатных горных породах и железных рудах, содержащих не более 10 % оксидов щелочных металлов. Она разработана А. К. Русановым, В. М. Алексеевой и В. Н. Пятовой (Инструкция НСАМ № 106-С). Методика заключается в испарении анализируемого образца (в смеси с буферным порошком) из каналов двух угольных электродов в дуге переменного тока и последующем измерении интенсивности спектральных линий фотографическим методом.

Для устранения влияния состава и повышения производительности исходную навеску разбавляют буферной смесью, состоящей из угольного порошка и карбоната бария. Карбонат бария стабили-

лизирует температуру дуги и повышает воспроизводимость и правильность результатов.

Анализ силикатов выполняют на приборе ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм (дисперсия 0,4 нм/мм). При анализе железных руд, магнетитов, хромитов применяют прибор ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм (дисперсия 0,2 нм/мм). Для определения используют несколько спектральных линий, обладающих различной чувствительностью (табл. 5). Элементом сравнения служит скандий, который испаряется из канала электрода практически одновременно с определяемыми элементами. При одновременном определении других элементов (Со при содержании 0,0005—0,03 %, Ni, V, Cr, Ti при содержании 0,1—0,5 %) спектры образцов приходится фотографировать дважды в разных областях спектра.

Анализ выполняют по методу трех образцов сравнения, в качестве которых используют смесь кварца и других оксидов, пмитирующих основу, в которую вводят оксиды определяемых элементов. Состав буферной массы, основы и методика описаны в разделе 7.2.1.

### 5.2.2. Атомно-абсорбционное определение хрома

Атомно-абсорбционное определение хрома рекомендуется проводить при выполнении многокомпонентного анализа. Методика определения хрома (а также алюминия, железа, кальция и магния) в хромитах, в которой хром определяют в пламени оксид азота (I)—ацетилен по линии Cr 357,9 нм, разработана В. Н. Пятовой, М. А. Воронковой, Т. А. Буткиной, Л. М. Костюковой, Н. А. Степановой, В. С. Воробьевым.

На абсорбцию хрома в пламени воздух—ацетилен значительное влияние оказывают железо и никель. В пламени оксид азота (I)—ацетилен этого влияния не наблюдается. Абсорбция хрома зависит от соотношения газов в горючей смеси, поэтому при определении средних и высоких содержаний хрома рекомендуется работать в пламени стехиометрического состава. Алюминий, железо, кальций, магний и титан не влияют на абсорбцию хрома, кремниевая кислота повышает абсорбцию при содержании в растворе более 200 мкг/мл  $\text{SiO}_2$ .

Для проведения анализа хром переводят в раствор и измеряют атомную абсорбцию на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Для получения правильных результатов хром в испытуемых растворах и растворах сравнения должен находиться в одинаковой степени окисления.

Навеску хромита 0,1 г вносят в платиновый тигель, в котором предварительно было расплавлено 3 г смеси карбоната и тетрабората натрия (2:1). Тигель закрывают крышкой и помещают в силиковую печь, нагретую до 950 °С на 20—30 мин до полного разложения навески. Остывший тигель с плавом помещают в полиэтиленовый стакан вместимостью 250 мл, приливают 50 мл горячей воды и оставляют на ночь. После полного распада плава

## Аналитические линии хрома

Аналитическая линия, нм	Интервалы определяемых содержаний $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , %	Мешающие элементы		Контрольная линия, нм	Примечания
		Линия, нм	Содержание, %		
Cr I 301,492	0,005—0,02	Th 301,493	0,2	Th 297,148	Градуировочный график по линиям хрома строят от 0,06 % $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Линия U 301,488 нм появляется при содержании U более 1 %
		V 301,482	0,3	V 268,309	
Cr I 297,110	0,01—0,5	U 297,106	1	U 283,772	Линии W 297,120 нм, Mп 297,097 нм и W 297,090 нм появляются при содержании более 10 % каждого из элементов
Cr I 299,658	0,01—0,2	V 299,649	0,3	V 303,382	Линию Cr не смешивать с линией Fe 299,632 нм
Cr II 268,709	0,2—5,0	Th 268,714	0,2	Th 297,148	Линии W 268,699 нм и 268,713 нм появляются при содержании более 10 % W. Линия U 268,682 нм появляется при содержании U 5 %
		Nb 268,715	0,05	Nb 266,730	
Sc I 303,077 (линия сравнения)	—	U 303,083	1	U 310,869	Линию Sc не смешивать с линией Fe 303,061 нм

вводят 20 мл HCl (1:1), небольшими порциями при перемешивании раствора. Перемешивание продолжают до полного растворения гидроксидов. Прозрачный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл. Тигель обмывают двумя порциями по 6 мл горячей HCl (1:1), а затем теплой водой. Раствор в колбе доводят до метки водой.

5 мл полученного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 2,5 мл раствора фона, содержащего 10 % лантана, 2,7 мг/мл натрия, 5 мг/мл бора. Доливают до метки 0,7M HCl. В том случае, если не требуется определять кальций и магний, для измерения берут больший объем испытуемого раствора (разбавляют не в пять, а в два раза).

Измерение атомной абсорбции хрома проводят с лампой с полым катодом при силе тока 10 мА в пламени оксид азота (I) — ацетилен.

Атомную абсорбцию компонентов хромитов измеряют при следующих длинах волн (в нм):  $Al_2O_3$  — 309,2,  $Fe_2O_3$  — 248,3, CaO — 422,7, MgO — 285,2. Методика подготовки растворов приведена в разделе 2.2.

### 5.3. Рентгенорадиометрический метод определения хрома

Методика рекомендована для определения хрома в хромовых рудах и продуктах их переработки при содержании более 20 %  $Cr_2O_3$  и менее 25 % FeO. Она разработана Л. И. Вознесенским, М. К. Совцовой, В. Г. Пушанским, В. В. Савельевым (Инструкция НСАМ № 142-ЯФ).

Методика основана на измерении характеристического излучения хрома, возбужденного радиоактивным изотопом  $^{109}Cd$  с энергией основной линии 22,6 кэВ. В качестве детектора используется пропорциональный счетчик с ксеноновым наполнителем.

Хром определяют в насыщенных слоях. Измерения выполняют по способу спектральных отношений ( $\eta$ ):  $\eta = n_x/n_s$ , где  $n_x$  — число импульсов, зафиксированных за время  $t$  в канале регистрации  $K_\alpha$ -линии характеристического излучения хрома (5,4 кэВ),  $n_s$  — число импульсов, зафиксированных за время  $t$  в канале регистрации рассеянного пробой излучения основной линии изотопа  $^{109}Cd$ . Измерение по такому способу позволяет снизить влияние минералогического состава, крупности частиц, плотности исследуемого материала, расстояния датчик — проба, аппаратурной нестабильности, а также упустить учет изменения активности источника.

Содержание хрома в пробе определяют по градуировочному графику зависимости  $\eta = f(C_{Cr})$ , построенному по стандартным или контрольным пробам с установленным содержанием хрома. Определению хрома мешает железо,  $K_\alpha$ -линия которого (6,4 кэВ) возбуждается одновременно с  $K_\alpha$ -линией хрома. Вклад излучения

$K_{\alpha}$ -линии железа в канал регистрации характеристического излучения хрома можно существенно уменьшить, применяя хромовый фильтр оптимальной плотности, избирательно поглощающий излучение железа. Влияние эффекта избирательного возбуждения и изменений абсорбционных свойств пробы учитывают введением поправки на содержание железа в пробе. Оптимальная плотность хромового фильтра 15—20 мг/см<sup>2</sup>.

Пробу массой 50 г (10 см<sup>3</sup>) всыпают в кювету (кюветы для проб и стандартов должны быть одного размера) выше краев, уплотняют и разглаживают поверхность стеклянной пластинкой. Количество пробы и степень уплотнения должны быть постоянны. Градуировочный график и стабильность работы аппаратуры (приборы БРА-6, «Квант», «Гагара» (РПС4-01) или другие, аналогичные для рентгенорадиометрического анализа насыщенных слоев порошковых проб) проверяют по 3—5 проверочным дискам. Проверочные диски готовят по размеру кювет из рудного материала, равномерно перемешанного со связующей основой (клей БФ-2, полистирол и т. п.). Содержание хрома в проверочных дисках подбирают таким образом, чтобы равномерно охватить весь градуировочный график.

Анализируемую пробу облучают радиоактивным изотопом <sup>109</sup>Cd активностью  $1,85 \cdot 10^8$  Бк в металлических ампулах цилиндрической формы диаметром 10 мм (ТУ И—174—71) или 3 мм (ТУ И—155—71), высотой соответственно 5 и 3 мм.

Измерительный прибор проверяют и настраивают по прилагаемой к нему инструкции. При настройке под облучение помещают пробу или стандартный образец с большим содержанием хрома (45—50 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При настройке прибора на измерение интенсивности рассеянного излучения в датчик прибора под облучение помещают пробы, состоящие из материала с малым  $Z_{эфф}$  (стекло, плексиглас, пластилин, порошок SiO<sub>2</sub> или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, руду с содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> менее 20 %). Правильность настройки прибора проверяют по одной-двум проверочным пробам. Спектр снимают во всем диапазоне шкалы прибора при ширине окна 5 % и изменении порога дискриминации с интервалами 5 %.

При нормальном режиме работы приборов БРА-6 или «Квант» максимумы амплитудного распределения характеристического излучения хрома и рассеянного пробой первичного излучения изотопа <sup>109</sup>Cd должны находиться на пороге дискриминации 75 %, ширина фотопика хрома на половине высоты должна составлять не более 20 % динамического диапазона, что соответствует разрешению пропорционального счетчика по линии хрома 27 %; уровень шумов не должен превышать 15 %-ного порога дискриминации. Такой режим работы прибора обеспечивает оптимальные условия отделения полезного сигнала от шумов и рассеянного излучения при измерениях с широким окном.

Анализируемую пробу помещают под зондовое устройство датчика (облучают). Последовательно измеряют интенсивность харак-

теристического и рассеянного излучения. Наибольшей точности и производительности достигают при измерении с широким окном: 50 % динамического диапазона при пороге дискриминации 50 %. Экспозиция определяется скоростью счета и должна обеспечивать относительную статистическую погрешность не более 1 %.

Статистическую погрешность ( $\sigma$ ) вычисляют по формуле

$$\sigma = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_s^2},$$

где

$$\sigma_x = \frac{\sqrt{n_x}}{n_x} 100, \quad \sigma_s = \frac{\sqrt{n_s}}{n_s} 100.$$

Суммарная экспозиция измерений характеристического и рассеянного излучений при широком (50 %) окне, активности источника  $1,85 \cdot 10^8$  Бк и плотности хромового фильтра  $20 \text{ мг/см}^2$  для БРА-6 — 2 мин. Экспозицию измерений по мере уменьшения активности источника необходимо соответственно увеличивать, чтобы сохранить постоянство статистической погрешности анализа.

Для построения градуировочного графика отбирают 20—30 порошковых проб с точно установленным содержанием хрома, охватывающих весь диапазон содержаний хрома в исследуемых пробах, с интервалами около 1 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Содержание железа в пробах должно соответствовать среднему содержанию железа ( $\pm 0,5$  % FeO) для руд данного геологического объекта. Подготовку и измерение проб для градуировочного графика проводят так же, как анализируемых проб. По полученным результатам строят график зависимости  $\eta = f(C_{\text{Cr}_2\text{O}_3})$ , выражая  $C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  в процентах. Периодичность построения графиков в процессе длительной работы определяется стабильностью аппаратуры.

При анализе руд с повышенным содержанием железа в полученные значения вносят поправку (П) на железо.

Величину поправки определяют по графику зависимости величины П (%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) от содержания железа (% FeO). Для построения такого графика отбирают 20—30 проб данного месторождения с установленным содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и FeO. Содержание FeO в пробах должно равномерно нарастать через 0,5 % и охватывать весь диапазон содержаний FeO в руде. В каждой пробе определяют содержание хрома рентгенометрическим методом и вычисляют величину поправки по разности между содержаниями хрома, найденного рентгенометрическим и химическим методами.

Стабильность работы аппаратуры проверяют по проверочным дискам (приготовление см. выше) или по проанализированным пробам. Проверку производят перед работой и в течение рабочего дня через каждый час работы.

Критерием стабильности аппаратуры служит величина, характеризующая воспроизводимость измерений. Аппаратура может использоваться, если величина воспроизводимости не превышает  $\pm 0,35$  %.

## 5.4. Нейтронно-активационный метод определения хрома

Методика рекомендована для определения хрома в горных породах при содержании  $2 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-2}$  %. Она разработана М. Б. Ширяевой, Л. Н. Любимовой, Ю. П. Салминным, К. Н. Рюминой, М. А. Татаркиным и Н. А. Левиной (ВИМС).

Определение хрома основано на образовании радиоактивного изотопа  $^{51}\text{Cr}$  из стабильного по реакции  $^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$ . Период полураспада  $^{51}\text{Cr}$  равен 27,7 сут, измерение проводят по энергии гамма-квантов, равной 320 кэВ. Хром можно определять из той же навески, что и железо, кобальт и другие элементы. Условия облучения и измерения подробно изложены в разделе 1.4.2.

От мешающих изотопов хром отделяют осаждением его в виде гидроксида аммиаком. Облученную пробу сплавляют и выщелачивают так же, как и при определении железа и кобальта. Фильтрат после отделения осадка гидроксидов нейтрализуют уксусной кислотой до pH 5, прибавляют 1 мл раствора, содержащего по 10 мг/л калия, рубидия и цезия (9,6 г KCl, 7,07 г RbCl и 6,3 г CsCl растворяют в 500 мл воды), охлаждают в кристаллизаторе с холодной водой и медленно прибавляют при перемешивании 10 мл 10 %-ного свежеприготовленного, профильтрованного раствора гексакобальтинитрита натрия для осаждения смешанного осадка гексакобальтинитритов калия, рубидия и цезия. Осадок отфильтровывают не ранее чем через 3 ч после осаждения и промывают 1 %-ным раствором уксусной кислоты.

К фильтрату прибавляют 1 мл раствора, содержащего 10 мг/мл хрома ( $6,5 \text{ г } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  растворяют в 250 мл воды), и  $0,7 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_3$ , нагревают раствор до начала кипения и осаждают гидроксид хрома аммиаком. Осадок после коагуляции отфильтровывают через фильтр «белая лента» и промывают 1 %-ным теплым раствором хлорида натрия. Фильтр с осадком подсушивают и упаковывают в полиэтиленовый пакет размером  $5 \times 5$  см. Интенсивность излучения  $^{51}\text{Cr}$  измеряют на многоканальном гамма-спектрометре с Ge(Li)-детектором. Содержание хрома рассчитывают по образцам сравнения, в качестве которых используют СОС, проанализированные и измеренные аналогично пробам.

## 6. АНАЛИЗ ХРОМИТОВ

Хромиты служат основным источником промышленного получения хрома. Главнейшие минеральные виды хромшпинелидов — хромит  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , алюмохромит  $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ , магнохромит  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

Хромиты встречаются почти исключительно в магматических ультраосновных породах как в виде вкрапленности, так и в виде сплошных скоплений. В ассоциации с ними постоянно наблюдаются серпентин, оливин, хромсодержащие хлориты и иногда хромистые гранаты. Хромиты содержат от 18 до 62 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0—18 %

FeO, 6—16 % MgO, 0—33 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2—30 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В виде изоморфных примесей хромиты могут содержать MnO, ZnO, NiO, CoO, CaO, а также TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Хромиты могут содержать примеси платиноидов. О качестве хромовой руды судят по содержанию Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> (нормируемые примеси) и CaO, P, S (вредные примеси).

В лабораториях геологической службы анализ хромитов и хромовых руд выполняется химическими, оптическими спектральными, а в отдельных лабораториях рентгеноспектральными и ядерно-физическими методами. В данном разделе рассмотрены методики химического определения компонентов хромитов. В. А. Хализовой, А. Я. Алексеевой и Е. П. Смирновой разработаны методика определения оксидов хрома, железа, алюминия, титана, магния, кальция и кремния из одной навески при содержании Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1—65 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1—30 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1—25 %, MgO 1—25 %, SiO<sub>2</sub> 1—20 %, CaO более 0,2 %. Не мешают анализу Ni при содержании менее 2 %, Zn, Cu, Pb (в сумме) и Co менее 0,5 % и методики определения фосфора, ванадия и цинка.

Химическая подготовка проб включает разложение путем сплавления пробы с гидроксидом калия и нитратом натрия в никелевом тигле.

Хром (VI), мешающий определению компонентов, отделяют на анионите АВ-17 путем сорбции полихромат-ионов из сернокислого раствора. Анализ выполняют из алиquotных частей исходного раствора или полученного после отделения хрома на анионите.

Содержание элементов определяют следующими методами:

хром — титрованием раствором соли Мора в присутствии феррилантрапиловой кислоты в качестве индикатора;

железо (общее) — комплексометрическим методом в присутствии хрома или фотометрическим с сульфосалициловой кислотой — после отделения хрома по методике, приведенной в разделе 1.1.3.1.;

алюминий — комплексометрическим фторидным методом с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора. Хром (VI) при кипячении раствора, содержащего комплексон, частично окисляет его с образованием фиолетового раствора комплексоната хрома (III), что требует предварительного отделения хрома; другие компоненты хромитов не мешают определению алюминия;

титан — фотометрическим методом по реакции образования окрашенного комплекса с диантипирилметаном или пероксидом водорода;

магний и кальций — комплексометрическим методом — после отделения гидроксидов железа, титана и алюминия уротропином. Хром (III) подобно железу, алюминию и титану также осаждается уротропином, однако при этом он частично захватывает и магний, поэтому определения кальция и магния проводят после отделения хрома на анионите;

кремниевая кислота — фотометрическим методом по желтому комплексу кремнемолибденовой гетерополикислоты. Хром (VI) ме-

шает определению собственной окраской, хром (III) не мешает, так как в условиях анализа существует в виде гексагидратного изомера, окрашивающего раствор в фиолетовый цвет.

Алюминий, титан, магний, кальций и кремниевую кислоту (при содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  более 35 %) определяют в растворе после отделения хрома на анионите. Кроме упомянутых элементов, из раствора после сорбции хрома могут быть определены никель (после сплавления в корундизовом тигле), кобальт и другие элементы.

*Реактивы.* 1. Хлорид цинка, 0,02M раствор. 1,3076 г металлического цинка ч. д. а. растворяют в 25 мл  $\text{HCl}$  (1:1). Раствор упаривают до 10 мл, переносят в колбу вместимостью 1 л, доводят до метки водой.

2. Стандартный раствор диоксида кремния, содержащий 0,4 мг/мл  $\text{SiO}_2$ . В никелевом тигле расплавляют 5 г  $\text{KOH}$ . После охлаждения на расплав помещают навеску 0,1 г прокаленного диоксида кремния. Тигель покрывают крышкой и помещают в муфельную печь, нагретую до 650 °С, на 5—7 мин. Сплав выщелачивают после охлаждения 100 мл воды. Раствор переливают в коническую колбу, содержащую 15 мл  $\text{HCl}$  (1,19). Раствор нагревают до кипения и кипятят 2—3 мин. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят до метки водой.

3. Соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,025 н. раствор. 9,9 г соли растворяют в 500 мл воды, добавляют 60 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) и разбавляют до 1 л водой. Титр раствора устанавливают по 0,025 н. раствору  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (1,2259 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в 1 л 6 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

4. Ацетатный буферный раствор, pH 1,4. 27 г ацетата натрия и 21,8 мл  $\text{HCl}$  (1,19) доводят до 1 л водой.

5. Ацетатный буферный раствор, pH 5,5. 250 г ацетата натрия и 20 мл ледяной уксусной кислоты доводят до 1 л водой.

6. Аммиачный буферный раствор, pH 9,8. 54 г хлорида аммония и 350 мл 25 %-ного раствора аммиака доводят до 1 л водой.

7. Фенилантрапиловая кислота, 0,1 %-ный раствор в 0,1 %-ном растворе карбоната натрия.

8. Комплекон III, 0,02M раствор. Титр раствора устанавливают по 0,02M раствору хлорида цинка.

В никелевом тигле расплавляют 5 г гидроксида калия. На остывший расплав помещают навеску пробы 0,25 г, добавляют 0,5 г нитрата натрия, тигель закрывают крышкой и помещают в муфельную печь, нагретую до 550—600 °С на 20 мин\*. Остывшие тигли переносят в стакан вместимостью 250 мл, сплав выщелачивают 100 мл воды, в раствор добавляют 0,5 г персульфата аммония и нагревают до кипения. В горячие растворы вливают 45 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:9) при энергичном перемешивании раствора палочкой. Стаканы покрывают стеклом, растворы нагревают до кипения и кипятят 3—5 мин (для полного окисления хрома и разрушения избытка персульфата)\*\*. После охлаждения растворы переносят в мерные колбы вместимостью 250 мл, до метки доводят водой. В случае большого осадка диоксида марганца его следует от-

\* Для контрольного опыта сплавление в муфельной печи не производят, так как при этом направляется значительно большее количество никеля, чем при сплавлении проб.

\*\* В процессе химической подготовки проб при взятом соотношении гидроксида калия и серной кислоты раствор получается слабокислым — 0,2—0,3M по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Cr (III) в такой среде окисляется персульфатом аммония без введения катализаторов до Cr (VI).

фильтровать. При анализе хромитов, содержащих мало хрома и очень много железа, в осадке могут присутствовать неразложившиеся частички породы. В этом случае раствор отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 250 мл, остаток полностью переносят на фильтр, затем фильтр помещают в платиновый тигель, сжигают, а остаток сплавляют с 1—2 пиросульфата калия в течение 2—3 мин. Плав выщелачивают в стакан 0,1M раствором  $H_2SO_4$ , раствор нагревают до полного растворения плава. Для окисления Cr III в раствор добавляют 0,1—0,2 г персульфата аммония и кипятят 2—3 мин. Полученный раствор присоединяют к основному.

**Определение хрома.** Отбирают пипеткой 25 мл раствора, переносят в коническую колбу, добавляют 50 мл 6 %-ного раствора  $H_2SO_4$ , несколько капель фенилантраниловой кислоты и титруют 0,025 н. раствором соли Мора до появления зеленого окрашивания.

**Определение железа.** 25 мл раствора переносят в стакан, добавляют 50 мл воды и нейтрализуют раствор аммиаком до появления осадка. Добавляют 5 мл HCl (1:4), 5 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, нагревают до 50—60 °С и теплый раствор титруют 0,02M раствором комплексона III до появления неизменяющейся желтой окраски.

**Определение кремния** (при содержании  $Cr_2O_3$  менее 35 %). Аликвотную часть раствора 10—20 мл переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Добавляют 5 мл 2 %-ного раствора солянокислого гидросиламина. Растворы перемешивают и через 5—10 мин добавляют 50 мл ацетатного буферного раствора с pH 1,4 и 5 мл 5 %-ного раствора молибдата аммония. Растворы доводят до метки водой, перемешивают и через 40 мин измеряют абсорбцию на фотоколориметре или спектрофотометре в кювете с толщиной слоя 20 мм при  $\lambda = 413$  нм. В качестве нулевого раствора служит вода. Содержание кремния в растворе находят по градуировочному графику.

Для построения графика в мерные колбы вместимостью 100 мл вносят стандартный раствор диоксида кремния, содержащий 0,4 мг/мл  $SiO_2$  в количестве: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл, добавляют 50 мл ацетатного буферного раствора pH 1,4, 5 мл 5 %-ного раствора молибдата аммония и доводят до метки водой. Абсорбцию окрашенных растворов измеряют так же, как и испытуемых. При содержании  $Cr_2O_3$  больше 35 % кремниевую кислоту определяют из раствора после отделения хрома.

**Отделение хрома на анионите АВ-17.** Анионит АВ-17 измельчают в фарфоровой ступке и просеивают через два сита с величиной отверстий 0,25 и 0,1 мм. Для работы отбирают фракцию более 0,1 мм, анионит переносят в стакан, заливают водой и оставляют на несколько часов для набухания. Набухший анионит вместе с водой переносят в стеклянную колонку с притертым крапом. Высота колонки 15—20 см, диаметр 1 см. Высота слоя анионита в колонке должна быть 7—8 см. Перед сорбцией хрома анионит промывают 0,5M серной кислотой до отсутствия железа (про-

ба с роданидом аммония), затем колонку с анионитом промывают 30—40 мл воды. Подготовленная таким образом колонка используется для сорбции хрома. Одна колонка может использоваться без регенерации многократно до тех пор, пока не более чем половина слоя анионита окрасится в оранжевый цвет.

Для отделения хрома 100—120 мл раствора пробы пропускают через колонку. Раствор в колонку вносят небольшими порциями. Первую порцию 20—25 мл отбрасывают, последующий раствор собирают в сухой стакан или колбу. Вытекающий раствор должен быть бесцветным. После того как весь раствор пропущен, приемник с раствором отставляют, а колонку промывают 2—3 раза водой.

Для регенерации анионита отработанный слой смывают водой в стакан, в который добавляют 3—5 г сухого солянокислого гидроксилamina и 5—10 мл  $H_2SO_4$  (1:1). Хром (VI) при этом восстанавливается до Cr (III) и удаляется с анионита. Раствор хрома сливают, анионит несколько раз промывают водой и снова переносят в колонку.

Определение алюминия. Из раствора, не содержащего хрома, отбирают аликвотную часть 25 мл и переносят в стакан вместимостью 250 мл. К раствору добавляют 15 мл 0,02M раствора комплексона и нагревают до кипения. Горячие растворы нейтрализуют аммиаком до переходной окраски бумажки конго (рН ~ 2), добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора рН 5,5 и снова нагревают до кипения. После охлаждения избыток комплексона оттитровывают 0,02M раствором цинка в присутствии кислородного оранжевого до появления бурого окрашивания. Добавляют 10 мл насыщенного раствора фторида натрия, нагревают до кипения и кипятят 2—3 мин. На следующий день выделившийся из комплексоната алюминия (и титана) комплексон оттитровывают 0,02M раствором цинка. Содержание алюминия  $C_{Al_2O_3}$  (в %) рассчитывают по формуле

$$C_{Al_2O_3} = \frac{250 TV\Pi 100}{25 m} - B \cdot 0,638,$$

где  $T$  — титр 0,02M раствора хлорида цинка по  $Al_2O_3$ ;  $V$  — объем раствора хлорида цинка, пошедшего на титрование, мл;  $\Pi$  — поправочный коэффициент к теоретическому титру хлорида цинка, обусловленный неполнотой разрушения комплексоната алюминия фторидом\*;  $B$  — содержание  $TiO_2$ , %; 0,638 — коэффициент для пересчета содержания титана на оксид алюминия;  $m$  — масса навески, г.

Определение титана. Отбирают аликвотную часть раствора, не содержащего хрома, и определяют титан по реакции с диантипирилметаном по методике, приведенной в разделе 7.1.4.

\* Экспериментально определено, что при содержании  $Al_2O_3$  в определяемом объеме 1—5 мг поправочный коэффициент равен 1,030, при 5—10 мг — 1,029, при 10—15 мг — 1,027, при 15—20 мг — 1,026.

Определение кальция и магния. 50 мл раствора, не содержащего хрома, помещают в стакан вместимостью 250 мл. Раствор нагревают, нейтрализуют аммиаком до фиолетового окрашивания бумажки конго и добавляют 10 мл 20 %-ного раствора уротропина. Стаканы помещают на плитку, нагревают почти до кипения и оставляют для коагуляции осадка на 15—20 мин. Раствор отфильтровывают от осадка через фильтр «красная лента» и промывают 5—6 раз горячим разбавленным (0,5 %-ным) раствором уротропина. Фильтрат сохраняют для определения кальция и магния.

Для определения кальция к полученному фильтрату добавляют 10 мл 5М раствора гидроксида калия и на кончике шпателя немного флуорексона, перемешанного с KCl (1:100). Кальций титруют 0,02М раствором комплексона до исчезновения зеленой флуоресценции и появления розового окрашивания. Одновременно определяют кальций в растворе контрольного опыта.

Для определения магния раствор, в котором был оттитрован кальций, нейтрализуют концентрированной азотной кислотой до исчезновения розового окрашивания и зеленой флуоресценции (рН 3). В раствор добавляют 0,3—0,5 мл 5 %-ного унитиола (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия)\*, 10 мл буферного раствора рН 9,8 и на кончике шпателя хромоген черный ET-00. Раствор при этом окрашивается в вишневый цвет. Магний титруют 0,02М раствором комплексона до неизменяющегося голубого окрашивания\*\*.

Определение кремниевой кислоты (при содержании хрома более 35 %). Отбирают 10—20 мл раствора, полученного после отделения хрома, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 50 мл ацетатного буферного раствора рН 1, 4, 5 мл 5 %-ного раствора молибдата аммония, доводят до метки водой и перемешивают. Измерение абсорбции раствора проводят так же, как и при определении кремниевой кислоты в растворе без отделения хрома. Содержание кремниевой кислоты рассчитывают по градуировочному графику, построенному по стандартному раствору кремниевой кислоты так же, как и в методике без отделения хрома.

Определение оксида марганца (II). Осадок гидроксида марганца (IV), полученный после сплавления навески и окисления хрома персульфатом аммония, отфильтровывают от раствора, смывают в стакан, растворяют в соляной кислоте в присутствии пероксида водорода и затем определяют одним из методов, приведенных в разделе 3.1.4.

\* Унитиол вводится как комплексообразующий реагент для никеля и кобальта. Эти элементы блокируют хромоген черный, образуя более прочные комплексы, чем с магнием. В присутствии унитиола возможно определение магния при содержании никеля менее 1,5 мг, а кобальта менее 0,5 мг. В присутствии больших количеств раствор окрашивается в коричневый цвет.

\*\* При расчете используют теоретический титр по CaO и MgO. Молярность комплексона устанавливают по раствору цинка.

Определение оксида железа (II) проводят по методике, приведенной в разделе 1.1.4.

— Определение оксида фосфора (V). Методика рекомендуется для определения фосфора в хромитах при содержании 0,001—0,5 %. Для определения фосфора применен фотометрический метод, основанный на реакции образования фосфорованадиевомолибденового комплекса. Отделение хрома, мешающего фотометрическому определению, проводится на катионите КУ-2 из раствора 0,4M по азотной кислоте. Кремниевая кислота, остающаяся в растворе вместе с фосфорной, не мешает определению. Изменение кислотности раствора в интервале 0,95—1,5M не влияет на интенсивность окраски комплекса.

*Реактивы.* 1. Реактивная жидкость. Составляют ее из двух растворов: первый в 100 мл содержит 10 г молибдата аммония и 2 мл  $\text{HNO}_3$  (1,4), второй — 0,3 г ванадата аммония растворяют в 50 мл теплой воды, охлаждают и добавляют 50 мл  $\text{HNO}_3$  (1:3). Первый и второй растворы смешивают и добавляют к смеси 16 мл  $\text{HNO}_3$  (1,4). Жидкость сохраняют в темной склянке.

2. Жидкость для разбавления окрашенного раствора. К 50 мл воды прибавляют 5 мл  $\text{HNO}_3$  (1,4), 16 мл реактивной жидкости и разбавляют до 100 мл водой.

3. Стандартный раствор фосфата. 0,2196 г однозамещенного фосфата калия х. ч. растворяют в воде в колбе вместимостью 500 мл, доводят до метки водой. 1 мл содержит 100 мкг P.

Навеску хромита 0,5 г сплавляют в никелевом тигле с 5 г гидроксида калия и 1 г нитрата натрия при 650—700 °C в течение 20 мин. Плав выщелачивают водой и переливают в коническую колбу, содержащую 16 мл  $\text{HNO}_3$  (1,4). Раствор нагревают до кипения и кипятят 10 мин. Для восстановления хрома (VI) добавляют несколько капель раствора серноокислого гидроксиламина. Раствор снова нагревают до кипения. После охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки водой. 100 мл раствора пропускают через колонку с катионитом КУ-2 (высота слоя катионита 17—18 см, диаметр 1—1,2 см), предварительно отмытым от хлорида 2M  $\text{HNO}_3$  и затем 50—60 мл 0,4M  $\text{HNO}_3$ . Раствор пробы пропускают со скоростью 100—120 мл/ч. Колонку промывают 50—60 мл 0,4M  $\text{HNO}_3$ . Полученный раствор упаривают до 50 мл и переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 16 мл реактивной жидкости и через 1 ч измеряют абсорбцию на спектрофотометре или фотоколориметре при  $\lambda=450$  нм.

Содержание фосфора находят по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят стандартный раствор фосфора — 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл, добавляют 2,5 мл  $\text{HNO}_3$  (1,4) и 8 мл реактивной жидкости, раствор перемешивают, доводят до метки водой.

Определение ванадия. Могут быть применены методики, приведенные в разделе 8.1.4. В данном разделе описаны методики отделения ванадия от хрома, так как присутствие хрома осложняет определение ванадия всеми фотометрическими методами.

Отделение ванадия (V) от хрома (VI) основано на свойстве ванадия (V) образовывать в кислых средах (более 0,5M по  $H_2SO_4$ ) катионы в соответствии с равновесием  $VO_3^- + H^+ = VO_2OH = = VO_2^+ + OH^-$ . При невысоком содержании ванадия в растворах 0,5—0,6M по  $H_2SO_4$  равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования катионной формы, вместе с тем в тех же условиях хром образует устойчивые анионные формы полихроматов. Для отделения ванадия от хрома применен анионит АВ-17, на котором из 0,5M раствора по  $H_2SO_4$  сорбируются хроматы, ванадий количественно сохраняется в растворе.

Хромит в раствор переводят по прописи, данной в главе 6. Для определения ванадия отбирают аликвотную часть 50 мл, добавляют 15 мл  $H_2SO_4$  (1:9). Полученный раствор 0,5M по  $H_2SO_4$  пропускают через колонку с анионитом АВ-17. Предварительно через колонку с анионитом пропускают 40—50 мл 0,5M  $H_2SO_4$ . После пропускания испытуемого раствора колонку промывают 40 мл той же кислоты. Полученный раствор упаривают до 25—30 мл, а затем определяют ванадий одним из фотометрических методов.

Определение цинка. Методика рекомендуется для определения цинка в хромитах при содержании 0,01—5 %. Определение проводится полярографическим методом в хлоридно-аммиачном растворе при напряжении 1,2—1,6В (НКЭ). Цинк от хрома отделяют методом ионного обмена после восстановления Сг (VI) до Сг (III). Цинк в виде хлоридного комплекса сорбируется анионитом АВ-17, а хром (III) остается в растворе.

Для образования растворимых соединений проба сплавляется с гидроксидом калия и нитратом натрия (см. главу 6). При выщелачивании плава водой цинк полностью сохраняется в осадке гидроксидов, поэтому в случае малых содержаний цинка он может быть определен из осадка после его отделения от раствора фильтрованием и растворения в соляной кислоте. Ниже приведена методика определения цинка из раствора всей пробы.

Для определения цинка отбирают 50 мл раствора, приготовленного для многокомпонентного анализа хромитов (см. главу 6), добавляют к нему 5 мл  $HCl$  (1,19), несколько капель 10 %-ного раствора солянокислого гидроксилamina и нагревают до кипения. После охлаждения раствор пропускают через колонку, содержащую 2 г анионита АВ-17 с крупностью частиц 0,1—0,2 мм и промывают 1M  $HCl$ . После пропускания раствора колонку промывают 30—40 мл 1M  $HCl$ . При этом Сг (III) и другие элементы переходят в фильтрат, а цинк сорбируется на анионите. Для десорбции цинка колонку промывают 80—100 мл 0,01M  $HCl$ . Раствор упаривают до малого объема и затем осторожно досуха. Остаток заливают 10—25 мл хлоридно-аммиачного раствора (в 1 л содержится 100 г хлорида аммония, 150 мл гидроксида аммония, 10 г сульфата натрия и 50 мл 1 %-ного раствора желатины). Раствор полярографируют на любом полярографе. Содержание цинка находят по градуировочному графику, построенному по серии растворов цинка,

приготовленных из стандартного раствора (1 мг/мл Zp) и хлоридно-аммиачного раствора.

## 7. ТИТАН

Титан относится к распространенным элементам. Его содержание в земной коре составляет 0,45 %. В природе титан встречается в основном в виде соединений с кислородом.

Промышленное значение имеют рутил, анатаз, брукит с содержанием  $\text{TiO}_2$  94—99 %, а также ильменит  $\text{FeTiO}_3$  (31,6 % титана) с изоморфными примесями магния и марганца, перовскит  $\text{CaTiO}_3$  (58,9 %  $\text{TiO}_2$ ) с изоморфными примесями ниобия, тантала, церия, лантана; лопарит  $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_3$  (39,2—40 %  $\text{TiO}_2$ ), сфен  $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$ .

В большинстве силикатных пород содержание титана составляет от десятых долей до целых процентов; весьма распространен титан в осадочных породах — глинах, бокситах, где его содержание достигает 4—6 %.

Титан — химический элемент побочной подгруппы четвертой группы периодической системы Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 22, атомная масса 47,90.

Природный титан состоит из смеси пяти стабильных изотопов:  $^{46}\text{Ti}$  (7,99 %),  $^{47}\text{Ti}$  (7,32 %),  $^{48}\text{Ti}$  (73,99 %),  $^{49}\text{Ti}$  (5,46 %) и  $^{50}\text{Ti}$  (5,25 %).

Электронная структура атома титана  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ .

При облучении титаносодержащего материала рентгеновскими лучами или воздействии потока электронов высокой энергии возникает рентгеновское излучение *K*, *L*-серий атомов титана. Интенсивность характеристического излучения используется для рентгеноспектрального определения титана по  $K_{\alpha}$ -линий, соответствующей 0,275 нм.

Конфигурация внешних электронов атома титана  $3d^2 4s^2$ . Титан имеет четыре валентных электрона. Степень окисления +2 за счет  $4s^2$ -электронов является характерной для всех элементов первого переходного ряда. Возможны другие степени окисления, связанные с потерей или совместным использованием электронов *d*-орбитали. При этом максимальная степень окисления титана соответствует +4; она же является для него наиболее устойчивой и распространенной. Соединения титана (II) и титана (III) весьма легко окисляются до соединений титана (IV).

Титан (IV) проявляет сходство с элементами четвертой группы периодической системы элементов — кремнием, цирконием, свинцом, оловом.

Энергии ионизации в ряду  $\text{Ti}^0 \rightarrow \text{Ti}^+ \rightarrow \text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  соответственно составляют 6,82; 13,57; 27,47 и 43,0 эВ, из чего следует, что отрыв четырех электронов атома титана требует большой затраты энергии. Ион  $\text{Ti}^{4+}$  реально не существует: соединения титана (IV) обладают связями ковалентного характера [16].

Спектр титана богат линиями в ультрафиолетовой и видимой областях, излучаемыми нейтральными и ионизованными атомами. Наиболее интенсивные из них 338,37; 336,12; 334,90; 323,45; 308,80; 307,86; 386,64; 498,17; 430,59 нм в большинстве появляются в спектре угольной дуги при содержании титана около 0,001 %. Для определения более высоких содержаний используют менее интенсивные линии 324,20; 323,23; 264,43 нм.

Титан и природный диоксид весьма медленно испаряются из канала угольного электрода. В ряду летучести свободных элементов и оксидов в угольной дуге он находится рядом с хромом и ванадием. В процессе испарения образуется карбид титана [14, 37].

При распылении растворов, содержащих титан, в высокотемпературное пламя можно определить содержание титана методом атомной абсорбциометрии по его аналитической линии 363,3 нм. Метод малочувствителен.

Титан — серебристо-белый металл. При обычной температуре и до 500—550 °С он не изменяется на воздухе, что объясняют наличием на его поверхности оксидной пленки. Титан устойчив к действию азотной кислоты всех концентраций, за исключением красной дымящейся. Соляная кислота воздействует в зависимости от концентрации и температуры. Титан относительно стоек в отношении разбавленной серной кислоты. Фтористоводородная кислота взаимодействует с титаном при комнатной температуре. Он растворяется также в горячей фосфорной и концентрированных органических кислотах — шавелевой, муравьиной.

Диоксид титана  $TiO_2$  — белый порошок, слегка желтеющий при нагревании. Химически инертен, устойчив к воздействию органических и разбавленных минеральных кислот. С трудом растворяется в концентрированной серной кислоте. Растворение ускоряется добавлением сульфата аммония. Хорошо растворим во фтористоводородной кислоте, сплавляется с пиросульфатами и пероксидом натрия. При сплавлении с едкими щелочами образует соли титановых кислот — титанаты.

При обработке на холоде растворов солей титана (IV) аммиаком, едкими или углекислыми щелочами выделяется ортотитановая кислота  $H_4TiO_4$ , растворимая на холоде в разбавленных минеральных кислотах. При длительном стоянии или при нагревании ортотитановая кислота переходит в более стабильную метатитановую.

Фтористоводородная кислота и ее соли образуют с титаном комплексные соединения; наиболее устойчив в водных растворах комплекс  $TiF_6^{2-}$ .

Цинк, кадмий, олово и хром (II) в кислых растворах восстанавливают титан (IV) до титана (III). Окислительно-восстановительный потенциал  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$  равен 0,04 В. Добавление к раствору сульфата натрия или аммония повышает значение потенциала. Растворы титана (III) обладают сильными восстановительными

свойствами, что используется в анализе, в частности для титриметрического определения титана.

Для титана характерно образование пероксидных соединений (пероксититановых кислот) при добавлении к кислым растворам солей титана пероксида водорода, обладающих оранжево-желтой окраской. Реакция используется для фотометрического определения титана. Пероксидное соединение разрушается при кипячении.

Органические кислоты (винная, щавелевая и др.) образуют с титаном (IV) комплексные соединения.

Образование ряда растворимых комплексных соединений титана с органическими реагентами используется в методах его фотометрического определения. Реагенты, обладающие фенольной группой, реагируя с титаном (IV), дают соединения с пяти- или шестичленными кольцами, имеющие окраску от желтой до оранжево-красной. В зависимости от pH среды возможен ряд окрашенных соединений. К рассматриваемой группе реагентов относят тирон, сульфосалициловую кислоту, хромотроповую кислоту или ее натриевую соль. В концентрированных растворах серной кислоты тимол образует с титаном оранжевоокрашенное соединение. Реакция практически специфична для титана (IV).

Диантипирилметан в кислых растворах образует с титаном соединения, обладающие желто-оранжевой окраской.

При анализе горных пород используют фотометрические и спектрографические методы. При выполнении полных анализов силикатных пород или бокситов наряду с другими породообразующими оксидами титан может быть также определен атомно-абсорбционным или рентгеноспектральным флуоресцентным методом. Для определения титана в его рудах и минералах основное применение находят фотометрические методы. Титриметрические и гравиметрические методы в последнее время применяют редко.

## 7.1. Химические методы определения титана

### 7.1.1. Разложение титаносодержащих пород, руд и минералов

Титановые минералы являются в основном окисленными соединениями, как правило, не разлагаются полностью кислотами, за исключением фтористоводородной, которую применяют совместно с серной или азотной. Возможно разложение сплавлением с едким натром или смесью едкого натра с карбонатом или пероксидом натрия, с карбонатом натрия и бурой, с пиросульфатом натрия, с бифторидами щелочных металлов. При сплавлении с едким натром или едким натром и пероксидом натрия (если нужна водная вытяжка) раствор до фильтрования насыщают углекислым газом или вводят карбонат аммония, так как в противном случае часть титана может перейти в раствор (особенно в присутствии солей калия).

Силикатные породы можно сплавлять с карбонатом натрия и селитрой.

В ходе анализа горных пород или силикатных минералов при выделении кремнекислоты дегидратацией титан частично попадает в осадок.

Титан количественно выделяется с гидроксидами при их осаждении аммиаком, пиридином или гидролитически. Он выделяется в осадок избытком аммиака в присутствии комплексона III, что может быть использовано для отделения его от железа.

От алюминия, хрома, марганца, никеля и небольших количеств фосфора титан совместно с цирконием, железом, ванадием осаждают купфером в сильноокислом растворе. От циркония и тория титан можно отделить кипячением раствора, содержащего салициловую кислоту и салицилат натрия. Цирконий и торий при этом выделяются в осадок. От молибдена, ванадия, фосфора, алюминия и бериллия титан отделяют осаждением едким натром. В присутствии железа титан количественно переходит в осадок. В присутствии больших количеств молибдена и ванадия осадок переосаждают. При необходимости отделения от хрома, ванадия удобна щелочная плавка с последующим выщелачиванием водой.

При всех операциях следует учитывать склонность солей титана к гидролизу и для удержания его в растворе обеспечивать достаточно высокую концентрацию кислоты.

### 7.1.2. Титриметрическое определение титана

Обычно титан в анализируемом растворе присутствует в степени окисления +4, поэтому при титриметрическом определении его предварительно восстанавливают, используя в качестве восстановителей цинк, амальгамы цинка, кадмия. Титан (III) затем титруют солями железа (III), перманганатом калия, метиленовой синью.

Методика рекомендована для определения диоксида титана в рудах и минералах при содержании выше 10 % (Инструкция НСАМ № 55-X [27]).

Титан (IV) восстанавливают из солянокислого раствора металлическим алюминием\* в колбе с насадкой-затвором до титана (III). Последний титруют раствором железо-аммонийных квасцов в присутствии роданида аммония в качестве индикатора. Определению мешает азотная кислота, элементы с переменной валентностью: ванадий, хром, молибден, вольфрам, уран, ниобий, олово, мышьяк, сурьма.

Присутствием незначительных количеств олова, мышьяка и сурьмы в материалах с высоким содержанием титана обычно пренебрегают. В случае необходимости эти элементы можно удалить, пропуская сероводород в холодные кислые растворы титана.

\* В сернокислых растворах титан (IV) может быть восстановлен в редуторе металлическим (электролитическим) кадмием или амальгмированным цинком.

От ванадия, хрома, молибдена и вольфрама титан отделяют щелочным плавлением навески и выщелачиванием плава 1—2 %-ным раствором карбоната натрия. Плавнями могут служить для минералов-силикатов карбонат натрия, для руд — пероксид натрия, смеси гидроксида и пероксида натрия, карбоната и пероксида натрия. Титан вместе с железом, частью урана и ниобия остается при этом в осадке гидроксидов. Для более полного отделения от урана титан вместе с железом осаждают раствором карбоната аммония или натрия.

Для определения титана в присутствии ниобия в раствор вводят фторид натрия, препятствующий восстановлению ниобия. Железо (II) при титровании титана (III) железо-аммонийными квасцами не мешает определению.

В отсутствие мешающих элементов материалы с высоким содержанием титана сплавляют с пиросульфатом калия.

*Реактив.* Железо-аммонийные квасцы, 0,10 и 0,05 н. растворы. Соответственно 48,22 и 24,11 г железо-аммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  растворяют в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:19), прибавляют 2 %-ный раствор перманганата калия до появления отчетливого розового окрашивания и кипятят 10—15 мин до исчезновения окраски. Остывший раствор доливают серной кислотой (1:19) до 1 л. 1 мл 0,1 н. раствора железо-аммонийных квасцов соответствует 0,00799 г диоксида титана.

Навеску 0,2—0,5 г помещают в железный тигель, смешивают с 8—10-кратным количеством смеси гидроксида и пероксида натрия (2:1) и сплавляют при 800 °С. Плав выщелачивают горячей водой или 1—2 %-ным раствором карбоната натрия в присутствии хрома и ванадия. Для разложения пероксида водорода щелочной раствор кипятят 15—20 мин.

В отсутствие мешающих элементов полученный щелочной раствор нейтрализуют  $\text{HCl}$  (1,19) до просветления и прибавляют ее избыток 40 мл. Раствор фильтруют через ватный тампон для удаления окалины, собирают фильтрат в коническую колбу вместимостью 750—1000 мл, промывая стакан и окалину горячей  $\text{HCl}$  (1:19), и доводят объем раствора до 200—250 мл.

В присутствии ванадия, хрома и других мешающих элементов щелочной раствор после разрушения пероксида водорода фильтруют и осадок промывают горячим 1—2 %-ным раствором карбоната натрия. Фильтрат и промывные воды отбрасывают. Воронку с осадком вставляют в горло конической колбы вместимостью 750—1000 мл и растворяют осадок на фильтре 10—15 мл горячей  $\text{HCl}$  (1:1), обмывая ее предварительно стакан, в котором находился раствор с осадком. Через фильтр пропускают еще 80 мл  $\text{HCl}$  (1:1), промывают его несколько раз небольшими порциями горячей  $\text{HCl}$  (1:19) и доводят объем раствора до 200—250 мл.

В присутствии ниобия к раствору, полученному одним из указанных способов, добавляют 0,5—1,0 г фторида натрия, перемешивают и оставляют на 2 ч.

Раствор в конической колбе, покрытой часовым стеклом, нагревают до 30—40 °С и прибавляют небольшими порциями 2—3 г

алюминиевой стружки. После исчезновения желтой окраски, вызываемой хлоридом железа (III), продолжают восстановление еще 30 мин. Затем прибавляют 20 мл HCl (1,19), закрывают колбу пробкой с насадкой-затвором, заполненным на 2/3 насыщенным раствором бикарбоната натрия, и кипятят до полного растворения алюминия. Колбу охлаждают, насадку заменяют резиновой пробкой с тремя отверстиями, в которые вставляют бюретку, трубку для подачи углекислого газа и воронку для приливания раствора роданида и выхода углекислого газа. Пропускают ток углекислого газа, приливают 10 мл 40 %-ного раствора роданида аммония и титруют 0,1 н. раствором железо-аммонийных квасцов. Титрование продолжают до появления красной окраски роданида железа, устойчивой в течение 1 мин.

### 7.1.3. Фотометрическое определение титана с диантипирилметаном

Методика рекомендована для определения титана в горных породах при содержании 0,002—5,0 %  $TiO_2$ . При более высоких содержаниях применяют дифференциальное фотометрирование.

Титан (IV) в кислой среде образует с диантипирилметаном желто-оранжевое комплексное соединение. Максимум светопоглощения раствора окрашенного комплекса находится при  $\lambda = 380$  нм. Условный молярный коэффициент погашения комплекса титана с диантипирилметаном — 18 000 (Инструкция НСАМ № 56-X [27]).

Абсорбция растворами не зависит от кислотности в интервале 1—4M по HCl, при повышении кислотности до 6M абсорбция незначительно уменьшается.

Интенсивность окраски раствора комплекса титана с диантипирилметаном зависит от количества реактива: при содержании 1 мг титана в 100 мл раствора необходимый минимум реактива составляет 0,25 г. Окраска раствора развивается в течение 45 мин и сохраняется постоянной длительное время.

Линейная зависимость между концентрацией титана и абсорбцией растворов наблюдается в интервале от 5 до 70 мкг  $TiO_2$  в 50 мл, при более высоких содержаниях линейная зависимость нарушается. В зависимости от определяемых содержаний диоксида титана при работе на фотоколориметрах используют разные кюветы и светофильтры с длиной волны 413 и 508 нм.

Кроме титана, окрашенные комплексные соединения с диантипирилметаном образуют железо (III) и ванадий (V). Их мешающее влияние устраняют восстановлением аскорбиновой кислотой в присутствии ионов меди в качестве катализатора.

Молибден (VI) и вольфрам (VI) при высоких содержаниях (от 10 мг и более) осаждаются в присутствии диантипирилметана в виде белых творожистых осадков, не растворяющихся в разбавленных кислотах. При небольших содержаниях вольфрам с диантипирилметаном не реагирует. В присутствии молибдена появляется слабая окраска, исчезающая со временем. Молибден, восстанов-

ленный аскорбиновой кислотой до молибдена (V), не образует с диантипирилметаном окрашенных комплексов.

Цинк в небольших количествах, а также цирконий образуют с диантипирилметаном бесцветные комплексные соединения. В присутствии кадмия, ртути (II), висмута и сурьмы выпадают белые труднорастворимые осадки. В обоих случаях концентрация свободного диантипирилметана в растворе уменьшается. Следовательно, необходимо предварительно отделять элементы, вступающие в реакцию с реагентом, или вводить последний в большом избытке, а выпадающие осадки отфильтровывать.

Ниобий и тантал, присутствуя в микрограммовых количествах, не мешают определению титана с диантипирилметаном. При большом содержании их соединения в кислых растворах гидролизуются, выпадают в осадок и захватывают часть титана. Чтобы предупредить гидролиз, в раствор вводят винную кислоту, которая не мешает определению титана, но замедляет развитие окраски до 2—3 ч.

Ионы ванадия, хрома (III), кобальта (II) и никеля (II) с диантипирилметаном не образуют окрашенных соединений, но, обладая собственной окраской, мешают определению титана. От основных количеств никеля, кобальта, меди и других титан отделяют, осаждая его вместе с гидроксидами металлов в степени окисления +3 избытком аммиака. Влияние небольших количеств элементов, ионы которых имеют собственную окраску, можно устранить, применяя в качестве раствора сравнения при фотометрировании исследуемый раствор без добавления в него диантипирилметана.

Ионы фтористоводородной, фосфорной и серной кислот не мешают определению титана.

В зависимости от состава анализируемого материала применяют кислотное или щелочное разложение проб. В полных анализах титан определяют в аликвотной части раствора после отделения кремниевой кислоты.

*Реактив.* 1. Диантипирилметан, 1 %-ный раствор. 5 г диантипирилметана растворяют в 2M HCl, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доливают до метки той же кислотой. Раствор устойчив при хранении в темноте в течение 12—14 сут.

2. Стандартный раствор титана. 0,1000 г диоксида титана сплавляют с 3 г пиросульфата калия. Плав растворяют в 2M HCl, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доливают той же кислотой до метки. 1 мл раствора содержит 100 мкг диоксида титана.

Навеску 0,1—0,5 г разлагают смесью 5—10 мл HF и 5—10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 3—8 г пиросульфата калия. Плав растворяют при нагревании в 2M HCl, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, по охлаждению доливают 2M HCl до метки и перемешивают.

Если материал содержит ниобий и тантал, то плав растворяют в 10 мл 50 %-ного раствора винной кислоты в 2M соляной кисло-

те, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доливают 2М соляной кислотой до метки и перемешивают.

Разложение сплавлением со щелочью. В никелевом тигле сплавляют при температуре темно-красного каления 1,5—2,0 г гидроксида натрия до прекращения разбрызгивания. К остывшему сплаву прибавляют 0,5 г тонконистертой пробы и сплавляют при такой же температуре до прекращения вскипания. К остывшему сплаву прибавляют 0,5—1,0 г пероксида натрия и продолжают сплавление до прекращения выделения кислорода. Плав выщелачивают 1—2 %-ным раствором карбоната натрия в стакан и кипятят до полного разложения пероксида водорода. Раствор фильтруют и осадок гидроксидов промывают 5—6 раз теплым 1 %-ным раствором карбоната натрия. Осадок смывают в стакан, в котором выщелачивали плав, растворяют в горячей HCl (1:1) и промывают ею же фильтр.

Если после растворения гидроксидов выпадают хлопья кремниевой кислоты, то раствор количественно переносят в платиновую чашку и обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами, выпаривая до выделения паров серной кислоты. Смывают стенки чашки водой и вновь выпаривают до паров серной кислоты. Содержимое чашки переносят в стакан, прибавляют соляную кислоту и нагревают до растворения солей.

Из горячего раствора осаждают гидроксиды металлов в степени окисления +3 и титана 25 %-ным раствором аммиака, прибавляя его до явного запаха. Осадок отфильтровывают через фильтр средней плотности и промывают водой с несколькими каплями аммиака. Фильтр с осадком озолотят, остаток сплавляют с 3—8 г пиросульфата калия и продолжают анализ, как описано выше.

Разложение сплавлением с бурой и карбонатом натрия. Навеску 0,1000—0,2000 г сплавляют с 3 г смеси карбоната натрия и буры (2:1). Плав растворяют горячей дистиллированной водой, затем при перемешивании добавляют 100 мл HCl (1:3). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, после охлаждения доливают водой до метки и перемешивают.

Из раствора, полученного одним из перечисленных выше способов, отбирают аликвотную часть 5—25 мл, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, прибавляют 2 капли 5 %-ного раствора сульфата меди, 5 мл 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты в 2М соляной кислоте и оставляют на 5—10 мин. Приливают 12 мл 1 %-ного раствора диантипирилметана, доливают 2М соляной кислотой до метки, перемешивают и оставляют на 1 ч. Если в испытуемый раствор добавляли винную кислоту, то оставляют на 3 ч.

Абсорбцию раствора измеряют на фотоколориметре со светофильтром при длине волны 413 нм для малых содержаний диоксида титана (до 70 мкг в 50 мл) или при длине волны 508 нм для содержаний диоксида титана до 800 мкг в 50 мл относительно раствора контрольного опыта; если в растворе присутствуют ионы,

имеющие собственную окраску, — относительно испытуемого раствора без добавки в него диантипирилметана.

Содержание диоксида титана в растворе определяют по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают от 5 до 70 мкг или от 50 до 800 мкг  $\text{TiO}_2$ , прибавляют 2 капли 5 %-ного раствора  $\text{CuSO}_4$ , 5 мл 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты в 2М  $\text{HCl}$  и через 5—10 мин 12 мл 1 %-ного раствора диантипирилметана. Фотометрируют, как указано выше.

## 7.2. Оптические спектральные методы определения титана

### 7.2.1. Спектрографическое определение титана

Методика рекомендована для определения титана в железных рудах и силикатных горных породах, содержащих не более 10 % оксидов щелочных металлов, и в минералах — магнетите, хромите, оливине при содержании 0,05—1 %  $\text{TiO}_2$ . Она заключается в испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком в электрической дуге переменного тока и измерении интенсивности спектральных линий фотографическим способом (Инструкция НСАМ № 106-С [27]).

Буферная смесь, применяемая для устранения влияния состава образца на результаты анализа и повышения точности определения, состоит из угольного порошка, способствующего более равномерному испарению пробы, и карбоната бария, стабилизирующего температуру дуги. Элементом сравнения служит скандий, вводимый в виде оксида и испаряющийся практически одновременно с титаном.

Анализ выполняют способом трех эталонов по относительной интенсивности спектральных линий. В качестве образцов сравнения используют смеси диоксида кремния и оксидов или карбонатов (солей), в которые вводят рассчитанные количества титана. Эти смеси имитируют средний состав гранитов.

Вместе с титаном по описываемой методике могут быть определены ванадий, хром, кобальт и никель.

*Реактивы.* 1. Купферон, насыщенный спиртовой раствор.

2. Буферная смесь. 0,12 г оксида скандия, 20,0 г карбоната бария, 180 г угольного порошка.

3. Образцы сравнения. Основа для приготовления образцов сравнения. 69,0 г кварца, 15,0 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,0 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2,0 г  $\text{CaCO}_3$ , 2,0 г  $\text{MgCO}_3$ , 20,0 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Смесь прокаливают в течение 3 ч при 900 °С и по охлаждению истирают до 0,074 мм. Приблизительный состав смеси: 69 %  $\text{SiO}_2$ , 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3 %  $\text{CaO}$ , 1 %  $\text{MgO}$  и 11 %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Для приготовления исходного образца сравнения (ИОС) с содержанием 5 %  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 3 %  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  берут по 0,5 г  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0,4222 г  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 0,4226 г  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , 7,66 г основы, тщательно перемешивают в ага-

товой ступке со спиртом и высушивают сначала под лампой, а затем в сушильном шкафу при 105 °С.

Схема приготовления образцов сравнения № 1—9 приведена в табл. 6.

Навеску 0,050 г анализируемого образца крупностью 0,074 мм и 0,100 г буферной смеси тщательно истирают в ступке с добавлением спирта. Полученной смесью наполняют отверстия четырех

Таблица 6

Схема приготовления образцов сравнения  
(Инструкция НСАМ № 106-С)

Образцы сравнения	Состав	Навеска, г	Содержание, %	
			Co, Ni	TiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
№ 1	ИОС	3	1,0	1,666
	Основа	6		
№ 2	№ 1	3	0,333	0,555
	Основа	6		
№ 3	№ 2	3	0,111	0,185
	Основа	6		
№ 4	№ 3	3	0,037	0,062
	Основа	6		
№ 5	№ 4	3	0,0123	0,0206
	Основа	6		
№ 6	№ 5	3	0,00615	0,0103
	Основа	3		
№ 7	№ 6	3	0,0031	0,00515
	Основа	3		
№ 8	№ 7	3	0,001	0,0017
	Основа	6		
№ 9	№ 8	3	0,00051	0,00086
	Основа	3		

цилиндрических угольных электродов, имеющих следующие размеры: внешний диаметр 3 мм, диаметр высверленного канала 1,5 мм, глубина канала 8 мм, длина обточенной части 12 мм. Поверхность смеси, заполняющей отверстия электродов, смачивают раствором купферона и электроды просушивают в течение 20—30 мин под электрической лампой.

Два электрода устанавливают в дуговой штатив. Во избежание разбрызгивания пробы при испарении электроды смыкают и держат в сомкнутом состоянии в течение 20 с при силе тока 7—8 А. Затем электроды разводят на расстояние 3 мм, повышают силу тока до 20 А и экспонируют спектр до полного выгорания пробы (2—3 мин). Дуговой промежуток, равный 3 мм, во время горения дуги поддерживают постоянным.

Каждый анализируемый образец и образец сравнения фотографируют дважды.

Фотометрируют выбранные аналитические линии (табл. 7) и по результатам фотометрирования находят разность почернений ( $\Delta S$ ) линии титана и линии скандия. Значения  $\Delta S$  для параллельных экспозиций усредняют.

Таблица 7

Аналитические линии титана

Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых содержаний, %	Мешающие элементы		Контрольная линия, нм
		Линия, нм	Содержание, %	
Ti II 307,297	0,002—0,02	Mn 307,313	0,1	Mn 304,334
		Hf 307,288	0,05	Hf 297,588
		U 307,278	1,0	U 283,772
Ti I 295,613	0,02—0,5	Mn 295,610	0,05	Mn 304,456
		Mo 295,606	0,2	Mo 271,074
		U 295,606	0,1	U 295,509
Ti II 302,973	0,05—2,0	Mn 302,969	1,0	Mn 304,457
		Fe 303,015	20,0	—
Ti I 310,680	0,5—5,0	Mn 310,674	5,0	Mn 290,240
		Th 310,669	0,2	Th 297,148
Ti I 311,248	1,0—7,5	—	—	—
Sc I 303,077	Линия сравнения	U 303,083	1,0	U 310,869

С помощью образцов сравнения строят градуировочный график в координатах [ $\Delta S$ ;  $\lg C$ ], где  $C$  — содержание  $TiO_2$  в образцах сравнения. По градуировочному графику находят содержание  $TiO_2$  в пробе.

### 7.2.2. Квантометрическое определение титана

Методика рекомендована для определения титана в силикатных изверженных горных породах при содержании 0,05—1,0 %  $TiO_2$ . Методика заключается в испарении анализируемой пробы в электрической дуге переменного тока, в которую пробу вводят способом воздушного дутья, и в измерении интенсивности спектральных линий фотоэлектрическим методом с использованием квантометра (Инструкция НСАМ № 168-С [27]).

Для сведения к минимуму влияния состава пробы на результаты анализа и повышения точности определений исходную навеску разбавляют буферной смесью из карбоната натрия, диоксида кремния и графитового порошка. Смеси анализируемых проб и образцов сравнения с буфером вводят в дуговой разряд с помощью аппарата УСА-5, модернизированного применительно к количественному анализу.

Анализ ведут способом трех эталонов по относительной интенсивности спектральных линий. Элементом сравнения служит медь. Аналитические графики строят по образцам сравнения, имитирующим по составу гранит, и корректируют их по стандартным образцам состава.

По описываемой методике могут быть определены Co, Ni, Cr, V, Mn, Fe (общее), Ga, Sr, Be, Sn, Sc.

*Реактивы.* 1. Буферная смесь. Тщательно смешивают 1,0 г CuO, 20,0 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 60,0 г  $\text{SiO}_2$ , 119 г угольного порошка.

2. Основа для приготовления образцов сравнения. 2,0 г CaO, 1,0 г  $\text{MgO}$ , 5,0 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 5,0 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 15 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 72 г  $\text{SiO}_2$ . Смесь прокаливают в течение 2 ч в муфельной печи при 1200 °С. По охлаждении истирают смесь до 0,074 мм. Полученная смесь имеет приблизительный состав: 74,5 %  $\text{SiO}_2$ , 15,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,1 % CaO, 1,0 %  $\text{MgO}$ , 3,1 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 3,5 %  $\text{K}_2\text{O}$ .

Схема приготовления образцов сравнения приведена в табл. 8.

Навеску 0,03 г анализируемого образца крупностью 0,074 мм и 0,06 г буферной смеси помещают в фарфоровый тигель и перемешивают с помощью смесителя в течение 1 мин. Перед испарением приготовленные смеси просушивают в сушильном шкафу в течение 15 мин при 105—110 °С.

Анализируемую смесь высыпают на ленту транспортера, распределяя равномерно по всей длине, и включают квантометр ДФС-36 (кнопка «пуск»). В автоматическом режиме идут обжиг, экспозиция, опрос каналов. При опросе каналов с табло цифрового вольтметра последовательно для каждого определяемого элемента снимают показание  $n$ , пропорциональное логарифму относительной интенсивности:  $n = B \lg \frac{I}{I_{0.c.}}$ , где  $I$  и  $I_{0.c.}$  — интенсивности спектральных линий соответственно определяемого элемента и образца сравнения (меди);  $B$  — константа. Значения  $n$  записываются или автоматически печатаются на перфоленту. Пробы экспонируют два раза подряд, данные усредняют.

Значения  $n$  для образцов сравнения и стандартных образцов, полученные за несколько дней работы квантометра (подряд любые 2—4 дня работы на протяжении 15—30 дней), усредняют\*. По этим данным строят градуировочные графики в координатах  $[n; \lg C]$ , где  $C$  — содержание элемента в образцах сравнения. Для титана на ту же координатную сетку наносят точки по стандартным образцам состава и строят второй график. Если точек мало, график проводят параллельно первому. Находят, каким содержаниям на графике, построенном по СОС, соответствуют содержания, по которым построен первый график, и эти содержания условно принимают за содержания элемента в образцах сравнения. В дальнейшем градуировочные графики строят по этим условным содержаниям элемента в образце сравнения и по ним определяют содержание титана в пробах.

\* Усредненные значения не должны различаться более чем на 0,03, кроме предельно малых содержаний. В противном случае результаты анализа бракуют и выясняют причины нестабильности работы установки.

Схема приготовления образцов сравнения  
 (Инструкция НСАМ № 168-С)

Образцы сравнения	Состав	Навеска, г
А (10 % Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni)	TiO <sub>2</sub>	0,835
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,890
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,730
	MnS	0,790
	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,500
	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,705
	Основа	0,550
Б (10 % Sr, Ba)	SrCO <sub>3</sub>	0,840
	BaCO <sub>3</sub>	0,715
	Основа	3,445
В (1 % Be, Sc, Cu, Ga, Sn)	BeO	0,278
	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,153
	CuO	0,125
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,134
	SnO <sub>2</sub>	0,127
Основа	9,183	
№ 1 (1 % Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Sr, Ba)	А	1,00
	Б	1,00
	Основа	8,00
№ 2 (0,3 % Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Sr, Ba)	№ 1	3,00
	Основа	7,00
№ 3* (0,1 %)	№ 1	1,00
	В	1,00
	Основа	8,00
№ 4 (0,03 %) *	№ 3	3,00
	Основа	7,00
№ 5 (0,01 %) *	№ 4	3,333
	Основа	6,667
№ 6 (0,003 %) *	№ 5	3,00
	Основа	7,00
№ 7 (0,001 %) *	№ 6	3,333
	Основа	6,667
№ 8 (0,0003 %) *	№ 7	3,00
	Основа	7,00

\* Для образцов 3—8 в скобках указано содержание Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Sr, Ba, Be, Sc, Cu, Ga, Sn.

Работают по аналитическим линиям титана Ti I 372,98 и меди (элемента сравнения) Cu I 282,44. Мешающие элементы отсутствуют.

### 7.2.3. Атомно-абсорбционное определение титана

При атомизации в пламени титан склонен образовывать трудно-диссоциирующие соединения (энергия диссоциации  $TiO$  6,8 эВ), поэтому для его определения используют высокотемпературное пламя, предпочтение отдается пламени оксид азота (I) — ацетилен, обогащенному ацетиленом.

Спектр титана богат абсорбционными линиями. Для анализа могут использоваться наиболее чувствительные линии 364,3 и 365,4 нм. Обычно работают по первой, так как при этом спектральная ширина щели может достигать 0,75 нм (при работе по линии титана 365,4 нм — 0,25 нм). Предел обнаружения составляет 0,4 мкг/мл [31].

Серная кислота при концентрации менее 2M слегка повышает атомное поглощение титана, что связано с более быстрой диссоциацией в пламени сульфата титана по сравнению с оксидом. Азотная кислота несколько снижает поглощение, способствуя образованию монооксида титана. Фтористоводородная кислота, образуя с титаном легкодиссоциирующие комплексы, усиливает абсорбцию.

Методика рекомендована для определения содержания титана в силикатных горных породах и бокситах при содержании 0,2—5,0 %  $TiO_2$ .

В основе метода лежит измерение атомного поглощения резонансного излучения титана его нейтральными атомами, образующимися в процессе атомизации при распылении раствора, полученного по разложению пробы, в пламени оксид азота I — ацетилен, обогащенном горючим («красная корона» высотой 3—4 см) [31]. Источником резонансного излучения служат спектральные лампы с полым катодом. Рекомендуется горелка с профилирующей насадкой, так как при работе с обычной плоской горелкой вдоль ее щели отлагается углерод, что изменяет характеристику пламени.

На степень поглощения в значительной мере влияет состав анализируемого раствора. Солевой состав анализируемых и стандартных растворов уравнивают по содержанию основных компонентов (для сохранения одинаковой вязкости, поверхностного натяжения и др.), вводимых при подготовке пробы. В интервале концентраций соляной кислоты от 0,5 до 1M атомная абсорбция титана мало зависит от кислотности раствора. 0,7M солянокислые растворы к тому же обеспечивают устойчивость в растворе кремнекислоты. Введение в анализируемый раствор 1 % лантана и 0,1—0,3 % натрия устраняет влияние состава при анализе силикатных горных пород.

Характеристическая концентрация соответствует 1,9 мкг/мл Ti. Линейность градуировочного графика сохраняется до 200 мкг/мл Ti.

При использовании методики для каждой модели атомно-абсорбционного спектрофотометра уточняют условия атомизации и остаточное влияние мешающих элементов после введения добавок (лантана, натрия).

**Реактивы.** 1. Раствор фона для уравнивания солевого состава анализируемых и стандартных растворов. Навеску 15 г смеси соды и буры (2:1) помещают в стакан, приливают 70 мл воды, накрывают стеклом и постепенно, порциями добавляют 40 мл HCl (1:1). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, приливают 120 мл той же кислоты, доливают до метки водой. Полученный 0,7M по HCl раствор содержит в 1 мл 5,4 мг натрия.

2. Раствор фона для приготовления шкалы стандартных растворов и для дополнительного разбавления анализируемых растворов. 7,5 г смеси соды и буры (2:1) помещают в стакан, приливают 50 мл воды, покрывают стеклом и постепенно, порциями добавляют 20 мл HCl (1:1). Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, приливают 110 мл той же кислоты, 100 мл 10 %-ного раствора лантана, доливают до метки водой. Полученный раствор 0,7M по HCl содержит 10 мг лантана и 2,7 мг натрия в 1 мл.

Разложение навески осуществляют двумя методами. 1. Навеску 0,1 г сплавляют с 1,5 г смеси соды и буры (2:1) в течение 10—20 мин при 900 °С. Плав выщелачивают 30 мл горячей воды при перемешивании, добавляют 16 мл HCl (1:1). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки водой. 2. Навеску 0,1—0,5 г разлагают смесью 10—20 мл 40 %-ной HF, 1—2 HNO<sub>3</sub> (1,4) и 10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1). Остаток растворяют в 12 мл HCl (1:1), раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки водой.

5—10 мл полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл. Если раствор получен по варианту 1, добавляют раствор фона до объема 12,5 мл; если по варианту 2, приливают 12,5 мл раствора фона независимо от объема аликвотной части. Добавляют по 2,5 мл 10 %-ного раствора лантана, доливают до метки 0,7M HCl.

Измеряют абсорбцию способами градуировочного графика или ограничивающих растворов.

Шкала стандартных растворов состоит из растворов с концентрациями TiO<sub>2</sub> 50; 40; 20; 10; 4; 2; 1; 0,5 и 0,25 мкг/мл, содержащих четырехкратное количество SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равное количество Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2/5 CaO и MgO и 1/5 MnO, а также 10 мг лантана и 2,7 мг натрия в 1 мл. Кислотность растворов 0,7M по HCl. Солевой состав уравнивается введением фонового раствора (реактив 1) в исходный раствор и дальнейшим разбавлением фоновым раствором для приготовления шкалы стандартов (реактив 2).

### 7.3. Рентгеноспектральный метод определения титана

Методика позволяет определять TiO<sub>2</sub> в силикатных породах и бокситах при содержании 0,03—10 %. В основе лежит зависимость

интенсивности флуоресцентного (характеристического) излучения атомов титана от его содержания в анализируемом материале. В качестве аналитической используют  $K_{\alpha}$ -линию титана с длиной волны 0,275 нм [5]. Возбуждение атомов титана производят первичным пучком рентгеновских лучей, источником которых служат рентгеновские трубки с анодами из палладия, родия или хрома.

Невысокое значение энергии флуоресценции титана предъявляет особые требования к применяемой аппаратуре, которая должна быть вакуумной, к подготовке пробы. Последняя должна быть лишена кристаллической структуры, гомогенна по химическому составу и размеру составляющих частиц.

Титан определяют в ходе полного силикатного анализа с применением многоканальных рентгеновских спектрометров типа СРМ-1, СРМ-18, СРМ-20, КРФ-11, в результате которого устанавливают содержание порообразующих оксидов. Подготовка пробы к анализу заключается в сплавлении навески с тетраборатом лития (соотношение пробы и плавня от 1:2 до 1:8) и изготовлении непосредственно из плава вторичного излучателя — стекловидного диска или после его истирания прессованной таблетки.

Расчет содержаний ведут способом фундаментальных параметров, используя в качестве образцов сравнения стандартные образцы состава или контрольные пробы, близкие по составу к анализируемым.

## 8. ВАНАДИЙ

Содержание ванадия в земной коре оценивается 0,009 %, но находится он преимущественно в рассеянном состоянии. При магматических процессах ванадий (III) замещает ионы  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , накапливаясь в алюмосиликатах и титаномагнетитах. В поверхностных слоях он окисляется до ванадия (V), концентрируясь в зоне окисления рудных месторождений. Характерна связь ванадия с органическими веществами: его находят в нефти, асфальте, битуме, горючих сланцах, угле. Шунгит содержит до 1 % ванадия. В титаномагнетитовых рудах содержание ванадия достигает 1 %, в осадочных 0,1 %. Ванадий присутствует в окисленных медно-свинцово-цинковых рудах, бокситах, фосфоритах. Морская вода содержит около 0,3 г ванадия в 1000 м<sup>3</sup>.

Известно более 60 минералов ванадия; важнейшие из них — патронит, имеющий состав от  $VS_2$  до  $V_2S_5$ , моттрамит  $PbCu[VO_4](OH)$ , ванадинит  $Pb_5[VO_4]_3Cl$ , сульванит  $Cu_3VS_4$ , тюамунит  $Ca(UO_2)_2[VO_4]_2 \cdot 8H_2O$ , карнотит  $K_2(UO_2)_2[V_2O_8] \cdot 3H_2O$ , роскоэлит  $KV_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ .

Промышленным источником ванадия служат титаномагнетитовые и осадочные железные руды, патронитовые, роскозитовые руды, карнотиты, из которых ванадий извлекают попутно с ураном, окисленные медно-свинцово-цинковые руды. Как побочный продукт ванадий получают при переработке фосфоритов, бокситов.

Ванадий — химический элемент побочной подгруппы пятой группы периодической системы Д. И. Менделеева. Относится к первому ряду переходных элементов. Его порядковый номер 23, атомная масса 50,94.

Природный ванадий состоит из двух изотопов:  $^{51}\text{V}$  (99,75 %) и  $^{50}\text{V}$  (0,25 %). Последний слаборадиоактивен ( $T_{1/2} = 10^{14}$  лет).

При облучении материала, содержащего ванадий, рентгеновскими лучами или воздействии электронов высокой энергии возникает рентгеновское излучение *K*, *L*-серий атома ванадия. Для рентгеноспектрального определения ванадия используется линия с длиной волны 0,2505 нм.

Конфигурация внешних электронов атома ванадия  $3d^34s^2$ . Он имеет два электрона на *s*-орбитали внешней оболочки и три электрона на *d* орбитали следующей. Потеря двух внешних электронов приводит к образованию иона в степени окисления +2. Для ванадия известен также ряд других степеней окисления, связанных с потерей или совместным использованием электронов *d*-орбиталей наряду с указанными *s*-электронами. Ванадий образует соединения со степенями окисления +2, +3, +4 и +5. При этом для него характерна устойчивость соединений, соответствующих более высоким степеням окисления. Энергии ионизации в ряду  $\text{V}^0 \rightarrow \text{V}^{+1} \rightarrow \text{V}^{+2} \rightarrow \text{V}^{+3} \rightarrow \text{V}^{+4} \rightarrow \text{V}^{+5}$  соответствуют 6,71; 14,1; 26,4; 48,4; 64,4 эВ.

В ряду летучести свободных элементов в угольной дуге ванадий расположен между хромом и элементами группы железа. Оксид ванадия (V) восстанавливается в угольной дуге сначала до менее летучих низших оксидов, затем до металла, образующего малолетучий карбид VC. Спектр ванадия богат линиями, находящимися в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Аналитические линии 318,54; 318,40; 318,34 и 437,92 нм появляются в спектре при содержании ванадия около 0,0003 %. Относительная интенсивность дуговых и искровых линий ванадия в сильной мере зависит от температуры дуги [14, 37].

При распылении в пламени ванадий образует труднодиссоциирующие соединения, поэтому определение его методом атомной абсорбциометрии возможно с применением высокотемпературного пламени. Предел обнаружения при распылении водных растворов составляет сотые доли процента. Для снижения предела обнаружения прибегают к экстракционному концентрированию.

Соединения ванадия (II) и ванадия (III) неустойчивы. Практическое значение имеют соединения его высших степеней окисления (+4 и +5). В состоянии высшей степени окисления ванадий по свойствам несколько напоминает элементы главной подгруппы пятой группы периодической системы Д. И. Менделеева элементов — группы фосфора.

Оксид ванадия (IV) амфотерен, легко растворяется в кислотах и щелочах. В сильнощелочных растворах образуется ион ванадата  $\text{VO}_4^{4-}$ . При растворении в кислотах — катион ванадила  $\text{VO}^{2+}$ . За исключением нескольких соединений типа  $\text{VCl}_4$ , химия ванадия (IV) — это химия соединений оксованадия (ванадила). Они содер-

жат группу VO, остающуюся неизменной в ходе химических реакций. Соединения, содержащие VO, имеют координационные числа 5 или 6. Акво-ион  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  обладает голубым цветом. При pH меньше 2 растворы ванадила устойчивы даже при кипячении.

Под действием едкого натра выделяется серовато-белый объемистый осадок гидратированного оксида  $\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Последний растворяется в избытке щелочи с образованием интенсивно окрашенного в бурый цвет раствора гипованадатов  $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9$ .

Соединения ванадия (IV) легко окисляются до соединений ванадия (V); они, особенно соли ванадила, играют важную роль в аналитической химии. Окислить соединения ванадия (IV) до ванадия (V) можно перманганатом или бихроматом калия, бромной водой.

Оксид ванадия (V) представляет собой порошок от оранжево-желтого до коричнево-красного цвета. Это кислотный оксид, легко растворяется в щелочах с образованием ванадатов, однако может растворяться и в кислотах. В воде растворим мало.

В сильнощелочных растворах ион  $\text{VO}_4^{3-}$  склонен к образованию димерных и тримерных форм. Ванадаты имеют достаточно выраженный кислотный характер с незначительными признаками амфотерности. В химическом отношении они сходны с соединениями хрома и титана [16].

При растворении  $\text{V}_2\text{O}_5$  в кислоте также образуются растворы сложного состава. Предполагается, что в зависимости от концентрации  $\text{H}^+$ -ионов ванадий находится в виде катионов  $\text{VO}_2^+$  и  $\text{VO}^{3+}$ .

Соединения ванадия (V) — сильные окислители. При растворении оксида ванадия (V) в соляной кислоте выделяется хлор. Характерен сравнительно легкий переход от ванадия (V) к ванадию (IV). Нормальный потенциал системы V (V)/V (IV) равен 1,01 В. Слабые восстановители — сероводород, сернистый газ, железо (II), щавелевая и винная кислоты, спирт восстанавливают ванадий (V) до ванадия (IV). Восстановление происходит также при выпаривании солянокислых растворов ванадия (V) и при добавлении пероксида водорода к раствору ванадия (V) в концентрированной серной кислоте. Сильные восстановители — металлический цинк и его амальгама восстанавливают ванадий до ванадия (II).

Соединения ванадия (V) занимают ведущее место в его аналитической химии. Многие методы определения основаны на способности ванадия (V) образовывать труднорастворимые соединения, восстанавливаться до низших степеней окисления, давать комплексные соединения. Ввиду того, что не все анионные формы ванадия одинаково реакционноспособны, при выполнении анализа большое значение имеет установка pH раствора.

Ванадаты, за исключением солей натрия, калия и магния, мало растворимы в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах. Ванадат аммония плохо растворим в воде.

Ванадий (V) в кислых растворах образует гетерополикислоты со многими элементами четвертой, пятой и шестой групп периодической системы элементов. В фотометрическом анализе используют устойчивые в широком интервале кислотности окрашенные фосфоровольфрамо- и фосфомолибденованадиевые кислоты. Их аммонийные соли осаждаются из растворов, близких к нейтральным.

С пероксидом водорода ванадий (V) в кислой среде (0,5—6М минеральная кислота) образует желтые и красно-бурые пероксидные соединения. Их состав и строение зависят от кислотности раствора и концентрации реагента. Окраска пероксидного соединения ванадия в отличие от пероксидного соединения титана не обесцвечивается в присутствии фтористоводородной кислоты. Реакция использовалась для фотометрического определения ванадия.

Аммиак не осаждает ванадий из растворов его соединений, но в присутствии достаточного количества алюминия, железа или титана ванадий соосаждается с их гидроксидами, что широко используется в анализе и что необходимо учитывать.

Ванадий взаимодействует со многими органическими реагентами, применяемыми для его осаждения и фотометрического определения. Многие из органических реагентов на ванадий содержат азот. При образовании комплексных соединений, как правило, возникают гетероциклы, в которых катионы ванадия являются акцепторами электронных пар кислорода и азота.

В присутствии больших количеств хрома, алюминия, молибдена, вольфрама, железа многие реагенты не специфичны для ванадия. Приходится прибегать к способам отделения.

Аналитик встречается с необходимостью определения весьма широкого диапазона содержаний ванадия — десятки процентов при анализе минералов, десятые доли процента и целые проценты при анализе железных руд и бокситов. Содержание ванадия в породах составляет от тысячных до десятых долей процента. Для геохимических исследований представляют интерес содержания ванадия 0,00n—0,000n %.

В зависимости от поставленной задачи применяют различные методы анализа — спектрографические и фотометрические при анализе горных пород и руд, для последних также атомно-абсорбционный и рентгенорадиометрический. Богатые руды и минералы, в которых содержание ванадия превышает 5 %, исследуют также титриметрическими методами, которые имеют особую ценность при необходимости определения степени окисления ванадия.

## 8.1. Химические методы определения ванадия

### 8.1.1. Разложение ванадийсодержащих пород, руд и минералов

Вскрытие руд, пород и минералов, содержащих ванадий, осуществляют различными методами в зависимости от состава проб. Большинство ванадиевых минералов легко разлагается кислотами.

Ванадий полностью извлекается при обработке материала сначала соляной, а затем азотной кислотами. Нерастворимый остаток сплавляют с карбонатом натрия или обрабатывают смесью фтористоводородной и серной кислот.

Чаще вскрытие производят спеканием или сплавлением. При анализе силикатных пород и материалов с высоким содержанием кремниевой кислоты рекомендуется спекание со смесью карбоната натрия и оксида магния (4:1). В результате выщелачивания спека образуется небольшой плотный осадок нерастворимого силиката магния. Для магнетитов, бокситов и других материалов с содержанием кремнезема до 30 % используют сплавление со смесью карбоната натрия и буры (2:1). Пробы с низким содержанием кремнезема сплавляют с карбонатом натрия и селитрой, с пероксидом натрия, со смесью карбоната и пероксида натрия (1:1). Сплавление с пиросульфатом натрия применяют при обработке осадков, не разложившихся в результате использования вышеизложенных способов, или переведении в раствор полуторных оксидов.

Способы отделения ванадия IV и ванадия V от мешающих их определению элементов недостаточно селективны. Более надежные результаты дают способы разделения, при которых ванадий остается в растворе. Так, при сплавлении проб с едкими щелочами или карбонатом натрия и селитрой образуются растворимые ванадаты, что позволяет отделить ванадий совместно с фосфором, молибденом, хромом и другими элементами от железа, титана и циркония, остающихся в осадке. Для удержания ванадия в растворе его переводят в пероксидное соединение, а затем аммиаком выделяют в виде оксидов железа, алюминия, титан, хром (III) и марганец. Другая группа способов основана на переведении ванадия в нерастворимое соединение. Он может быть выделен из растворов соосаждением ванадиевой кислоты с гидроксидом железа (последнее должно присутствовать в 10-кратном избытке) при обработке кислого раствора аммиаком. Для отделения от алюминия, хрома, урана, бериллия, марганца, цинка и никеля ванадий выделяют в виде ванадата свинца из азотнокислой среды последовательным добавлением ацетата свинца и ацетата аммония.

Возможны экстракционные способы отделения. От алюминия, урана, хрома, бериллия, марганца и других элементов ванадий (V) совместно с железом и титаном осаждают из солянокислой среды в виде купфератов, которые экстрагируются хлороформом. От хрома ванадий отделяют экстракцией надхромовой кислоты, которая получается при добавлении пероксида водорода, из раствора с pH 1,74 этилацетатом; ванадий в этих условиях остается в водной фазе. Ванадий выделяют экстракцией оксида эфиrom. В сильнокислой среде ванадий образует труднорастворимый фиолетовый комплекс с N-бензонил-N-фенилгидроксиламиноm, который экстрагируют хлороформом (ГОСТ 14657.13—78). Ванадий совместно с алюминием, титаном, кальцием и магнием может быть отделен от железа, хрома, никеля, кобальта и некоторых других элементов их осаждением при электролизе на ртутном катоде.

### 8.1.2. Гравиметрическое определение ванадия

Для гравиметрического определения ванадия (V) использовано осаждение труднорастворимых в определенных условиях ванадатов аммония, серебра, ртути (I), свинца, пированадата бария, гексованадата, гексааминокобальтата. Специфичность осаждения ванадатов бария, свинца, серебра, ртути невелика, так как эти катионы образуют также труднорастворимые хроматы, арсенаты, вольфраматы, молибдаты, фосфаты. Гравиметрической формой при осаждении ванадатов аммония, свинца, ртути из-за непостоянства состава или термической неустойчивости осадков является оксид ванадия (V).

Ванадий (IV) или ванадий (V) из кислых или нейтральных растворов может быть осажден с помощью органических растворителей. Для этого предложено около 20 органических реактивов, но вследствие их невысокой избирательности они не находят широкого применения. Наиболее распространено осаждение с использованием купферона.

Ванадий в слабокислой среде образует с купфероном внутрикомплексное малорастворимое соединение. Красно-коричневый купферат ванадия (V) имеет состав  $V_2O_3(C_6H_9O_2N_3)_4$ . Осаждение ведут на холоде 4—6 %-ным водным раствором купферона. Наличие избытка реагента устанавливают по образованию белого исчезающего осадка купферона. Осадок купферата отфильтровывают, высушивают и прокаливают в платиновом тигле до оксида ванадия (V).

Большинство элементов (Fe, Ti, Sn, Zr), сопутствующих ванадию, тоже осаждается купфероном и должно быть предварительно отделено.

В анализе минерального сырья гравиметрические методы определения ванадия не находят практического применения.

### 8.1.3. Титриметрическое определение ванадия

Титриметрические методы определения ванадия основаны на окислительно-восстановительных процессах. При этом используют реакции окисления ванадия (IV) в сильноокислой среде различными титрантами-окислителями. Наиболее распространены перманганатометрические методы, отличающиеся способами восстановления ванадия до ванадия (IV).

Другая группа титриметрических методов определения ванадия основана на восстановлении ванадия (V) в сильноокислой среде солями железа (II), реже олова (II) или органическими восстановителями (аскорбиновая кислота, гидразин и др.). В качестве индикаторов применяют фенилантраниловую кислоту, метиленовый синий, дифенилбензидин и др.

Из косвенных методов титриметрического определения ванадия практическое значение имеют иодометрические, основанные на

окислении ванадия (IV) иодом или восстановлении ванадия (V) иодидом калия. Заканчивается определение титрованием выделившегося иода.

#### 8.1.3.1. Перманганатометрическое определение ванадия (IV)

Методика основана на титровании ванадия (IV) перманганатом калия в кислой среде. Методика рекомендована для определения степени окисления ванадия в рудах и минералах при его содержании 2 % и более.

Навеску анализируемого материала 0,1—0,5 г разлагают под током  $\text{CO}_2$  в специальной колбе, имеющей отвод для пропускания газа, в 40 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) при кипячении. После разложения пробы, продолжая пропускать  $\text{CO}_2$ , добавляют в колбу 80 мл воды, чтобы раствор был 3М по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . По охлаждению до 60 °С ванадий (IV) титруют раствором перманганата калия до розовой окраски раствора. 1 мл 0,1 н.  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,0079 г  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

#### 8.1.3.2. Перманганатометрическое определение ванадия (V)

Методика основана на окислении ванадия (IV) до ванадия (V) перманганатом калия в кислой среде. Ванадий (V) восстанавливают слабыми восстановителями. Методика рекомендована для определения ванадия (V) в рудах, горных породах и минералах при его содержании 2 % и более.

Навеску пробы прокаливают в платиновом тигле при 500—600 °С в течение 1 ч. В ходе анализа могут применяться разные методы разложения.

1. Разложение серной кислотой. Навеску материала 0,1—1,0 г помещают в стакан или колбу, заливают 40 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и нагревают до полного разложения. Если остается неразложившийся остаток, его отфильтровывают после предварительного разбавления раствора до концентрации 3М по серной кислоте, прокаливают и разлагают смесь фтористоводородной и серной кислот или сплавливают с карбонатом натрия и селитрой. Остаток после кислотного разложения или плав растворяют в небольшом количестве 3М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и присоединяют к основному фильтрату.

2. Разложение спеканием со смесью карбоната натрия и оксида магния (4:1). Навеску материала 0,1—1,0 г в зависимости от ожидаемого содержания ванадия смешивают с 6-кратным количеством смеси для спекания. На дно платинового тигля помещают небольшое количество этой же смеси и высыпают подготовленную навеску, сверху покрывают небольшим количеством чистой смеси. Тигель помещают в муфель и спекают при 800—900 °С в течение 45 мин.

3. Сплавление со смесью карбоната натрия и буры (2:1). Навеску 0,1—0,3 г в зависимости от ожидаемого содержания ванадия помещают в платиновый тигель, добавляют 6-кратное количество смеси для сплавления и тигель помещают в муфель, темпе-

ратуру которого поднимают до 900—950 °С. Сплавляют в течение 45 мин.

4. Сплавление с карбонатом натрия и  $\text{NaNO}_3$ . Навеску пробы 0,1—1,0 г в зависимости от предполагаемого содержания ванадия сплавляют в платиновом тигле с 6-кратным количеством карбоната натрия и несколькими кристаллами селитры в муфеле при температуре 900—950 °С в течение 45 мин.

5. Сплавление с карбонатом натрия и пероксидом натрия. Навеску 0,1—1,0 г сплавляют в железном или корундовом тигле с 8-кратным количеством смеси карбоната и пероксида натрия (1:1) в муфеле при 600—700 °С.

6. Сплавление с пероксидом натрия. Навеску пробы сплавляют с 3 г пероксида натрия в никелевом тигле при 700 °С в течение 10 мин.

Полученный спек или сплав выщелачивают горячей водой, нагревая до полного разложения спека (плава), доливают 0,5 мл спирта для разрушения манганата. Раствор с осадком переносят в мерную колбу, дополняя до метки водой. Отфильтровывают аликвотную часть раствора, нейтрализуют серной кислотой (1:1) по лакмусу. Для перманганатометрического титрования ванадий предварительно восстанавливают до ванадия (IV) соляной или щавелевой кислотами.

1. Соляная кислота. Соляная кислота не восстанавливает солей железа (III), поэтому способ не требует отделения ванадия от железа. Раствор, содержащий ванадий, выпаривают с 40 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) до выделения паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . По охлаждении кислоту разбавляют, к раствору добавляют избыток сухого  $\text{KMnO}_4$  для окисления железа и органического вещества. Выпаривают раствор с 50 мл  $\text{HCl}$  до начала выделения паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляют еще 25 мл  $\text{HCl}$  и повторяют выпаривание до обильного выделения паров. Разбавляют кислоту 200 мл воды и титруют ванадий при 80 °С перманганатом калия.

2. Щавелевая кислота. К раствору добавляют 30 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,2 г щавелевой кислоты, выпаривают в атмосфере  $\text{CO}_2$  до выделения паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . По охлаждении разбавляют 500 мл воды. Горячий раствор титруют, как описано выше.

### 8.1.3.3. Определение ванадия (V) титрованием раствором соли Мора

Методика основана на титровании ванадия (V) раствором железа (II) в кислой среде в присутствии индикатора фенилантраниловой кислоты. Методика рекомендуется для определения ванадия в рудах и минералах при содержании 2 % и более.

Разложение материала и перевод в раствор производится, как описано выше. Титруют ванадий в 3M серноокислом растворе.

При определении валентных форм ванадий (V) может быть определен из раствора после титрования ванадия (IV), как описано выше. К полученному серноокислому раствору добавляют несколько капель раствора  $\text{KMnO}_4$ , избыток которого разрушают добавле-

нием 10 мл 4 %-ного раствора  $MnSO_4$  и 10 капель насыщенного раствора  $H_2C_2O_4$ . Добавляют 5 капель фенилантраниловой кислоты и титруют ванадий (V) раствором соли Мора. Титр последнего устанавливают по 0,1 н. раствору  $KMnO_4$ .

### 8.1.4. Фотометрическое определение ванадия

#### 8.1.4.1. Определение ванадия в виде фосфоровольфрамованадиевого комплекса

Методика рекомендована для определения ванадия в рудах и горных породах при содержании от 0,02 до 3 %. Мешают определению высокие содержания в пробе хрома.

Методика основана на измерении абсорбции раствора зеленовато-желтого фосфоровольфрамованадиевого комплекса, образующегося при прибавлении к сернокислому раствору ванадата фосфорной кислоты и вольфрамата натрия (Инструкция НСАМ № 17-Х, [27]). При строгом соблюдении концентрации и порядка приливания реактивов окраска развивается полностью при комнатной температуре в течение 10—15 мин. Абсорбция раствора подчиняется закону Бера в узких пределах концентрации ванадия. Максимум светопоглощения растворов лежит в ультрафиолетовой части спектра. На фотоколориметре абсорбцию измеряют с фиолетовым светофильтром. Линейная зависимость сохраняется в пределах от 0,02 до 0,7 мг оксида ванадия в 50 мл раствора.

Определению мешают: калий и особенно аммоний, образующие малорастворимые фосфоровольфраматы; титан, цирконий, висмут, сурьма и олово, образующие малорастворимые фосфаты; медь, кобальт, никель, хром, гидратированные ионы которых имеют окраску; молибден при содержании 500 мг/л (дает желтое окрашивание), а также вещества, восстанавливающие фосфоровольфрамовую кислоту.

Для отделения ванадия от большинства мешающих элементов пробу сплавляют с карбонатом натрия. При выщелачивании плава ванадий (V), хром (VI), молибден (VI) и небольшие количества железа переходят в раствор, а прочие элементы остаются в осадке.

Влияние молибдена заметно лишь при его 50-кратном содержании по отношению к ванадию. Оранжево-желтая окраска бихромат-иона существенно мешает уже в присутствии 0,05 мг хрома в 50 мл. Небольшие количества железа не вызывают помех.

Мешающее действие окраски хрома (III) в кислой среде появляется при значительно большей концентрации его, чем хрома (VI). Поэтому влияние небольших количеств хрома (VI) можно устранить, избирательно восстанавливая его до хрома (III) пероксидом водорода. Образующийся при этом окрашенный пероксидный комплекс ванадия разрушается перманганатом калия, избыток которого, в свою очередь, восстанавливают нитритом: азотис-

тая кислота в умеренно кислой среде (меньше 1,5M) не восстанавливает ванадий (V).

При содержании в 50 мл раствора не более 0,35 мг  $V_2O_5$  допустимо присутствие десятикратных количеств  $Cr_2O_3$ , при содержании в том же объеме не более 2 мг  $V_2O_5$  — не более 2,5-кратных количеств  $Cr_2O_3$  (III).

От больших количеств хрома ванадий отделяют осаждением купферомом, от хрома и молибдена — выделением на ртутном катоде.

При анализе богатых кремнеземом руд в момент нейтрализации и при последующем подкислении раствора иногда образуется гелеобразная кремнекислота, существенно искажающая абсорбцию раствора. В таких случаях для обезвоживания и отделения кремнекислоты выпаривают подкисленный раствор досуха. При малых навесках 0,1–0,3 г удается удержать кремнекислоту в растворе.

*Реактив.* Стандартный раствор ванадия. Навеску 0,1783 г  $V_2O_5$ , предварительно прокаленного при 500 °С, растворяют в 5 мл 10 %-ного раствора NaOH. Полученный раствор нейтрализуют  $H_2SO_4$  (1:9) и добавляют 10–20 мл избытка. Объем раствора доводят водой до 1 л, перемешивают. 1 мл раствора содержит 0,1 мг V. Поскольку в стандартном растворе возможно присутствие некоторого количества V (IV), при построении калибровочного графика необходимо окислять часть стандартного раствора добавлением нескольких капель раствора марганцевокислого калия.

Для разложения проб в зависимости от их состава могут быть использованы различные способы. При анализе силикатных пород и материалов с высоким содержанием кремниевой кислоты применяют спекание со смесью карбоната натрия и оксида магния (4:1). В результате спекания образуется небольшой плотный осадок нерастворимого силиката магния. Для магнетитов, бокситов и других материалов с содержанием кремниевой кислоты до 30 % используют сплавление со смесью карбоната натрия и буры (2:1), карбоната натрия и селитры или карбоната и пероксида натрия. Подробно разложение проб описано выше. Спек или сплав выщелачивают небольшим количеством горячей воды при нагревании.

Если щелочной раствор окрашен соединениями марганца, к нему прибавляют 2 капли спирта для восстановления марганца (VI) и затем кипятят до полного распада плава. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой фильтр, обработанный карбонатом натрия, в сухой стакан. Отбирают аликвотную часть раствора 5–25 мл в зависимости от содержания ванадия в колбу вместимостью 50 мл. Если объем аликвотной части меньше 25 мл, то доводят его до этого объема 2 %-ным раствором  $Na_2CO_3$ . Раствор нейтрализуют  $H_2SO_4$  (1:1) по лакмусу и добавляют 1 мл избытка, чтобы содержание ее в растворе после доведения до метки составляло 1 % по объему. Затем прибавляют 0,5 мл  $H_3PO_4$  (1,7) и 1 мл 5 %-ного раствора  $Na_2WO_4$ , доливают до метки водой и оставляют на 20 мин.

Параллельно анализу ведут контрольный опыт.

Абсорбцию растворов измеряют относительно нулевого раствора на фотоколориметре с фиолетовым светофильтром. Содержание ванадия определяют по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью 50 мл наливают по 5 мл 10 %-ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , нейтрализуют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) по лакмусу, прибавляют еще 1 мл той же кислоты, затем приливают стандартный раствор ванадия от 0,02 до 0,7 мг и далее поступают, как при анализе проб.

*Дополнение 1.* Определение ванадия в присутствии хрома. Аликвотную часть раствора осторожно нейтрализуют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:6) и добавляют избыток ее 3,5 мл. Затем приливают 0,5 мл 1 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и взбалтывают до исчезновения синей окраски надхромовой кислоты. Добавляют раствор  $\text{KMnO}_4$  до появления устойчивой розовой окраски и через 2—3 мин разрушают избыток  $\text{KMnO}_4$  1 %-ным раствором  $\text{NaNO}_2$ , приливая его по каплям до полного обесцвечивания раствора. Затем вводят 0,5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1,7), 1 мл 5 %-ного раствора  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и продолжают по основному ходу анализа.

*Дополнение 2.* При определении ванадия в присутствии больших количеств кремнекислоты сернокислый раствор выпаривают до появления паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают еще несколько минут, охлаждают и разбавляют водой, приливая ее порциями по 10—15 мл. Нагревают до растворения солей и фильтруют через маленький фильтр в мерную колбу вместимостью 50 мл. Осадок промывают несколько раз горячей водой, слегка подкисленной серной кислотой. Далее продолжают по основному ходу анализа.

#### 8.1.4.2. Определение ванадия в виде комплекса с 4-(2-пиридилазо)-резорцином и пероксидом водорода

Методика рекомендована для определения содержания ванадия в горных породах, железных рудах, минералах в интервале концентраций 0,0015—0,5 %. Она основана на способности ванадия (V) образовывать в кислой среде окрашенный тройной комплекс с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР) и пероксидом водорода [6]. Оптимальная концентрация серной кислоты 0,25—0,5M. Образование комплекса ускоряется при 80 °C и протекает за 10 мин. Окраска сохраняется постоянной в течение 2 ч. Максимум светопоглощения комплекса находится при 540 нм. Линейная зависимость абсорбции раствора от содержания ванадия сохраняется в интервале 3—30 мкг V в 50 мл. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса составляет 16 450, что указывает на высокую чувствительность реакции.

Определению ванадия не мешают 2000-кратный избыток  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{VO}_3^{3-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , 100-кратный избыток тартратов, цитратов, оксалатов, глицирина, комплексона III, 2-кратный избыток  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Диоксид кремния при содержании в пробе свыше 30 % образует в кислых растворах коллоидный осадок, способный сорбировать ванадий.

Мешают катионы:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  (1:20),  $\text{Cr}^{3+}$  (1:50);  $\text{Fe}^{3+}$  (1:5),  $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Co}$ , щелочные и щелочноземельные элементы.

Наиболее часто приходится считаться с присутствием значительных количеств  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Ti}$ . Для предотвращения влияния  $\text{SiO}_2$  при его содержании выше 30 % вскрытие пробы про-

изводят спеканием со смесью карбоната натрия и оксида магния.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  мешает собственной окраской, устранить влияние которой можно, восстановив хром до хрома (III) пероксидом водорода. Образующийся пероксидный комплекс ванадия разрушают добавлением перманганата калия, избыток последнего восстанавливают нитритом. Азотистая кислота в умеренно кислой среде не восстанавливает ванадий (V). Избыток нитрита разрушает 4-(2-пиридилazo)-резорцин, поэтому его связывают мочевиной.

Для подавления влияния алюминия, железа и титана, образующих с реагентом окрашенные соединения, указанные катионы связывают во фторидные комплексы, не мешающие определению ванадия.

Вскрытие анализируемого материала производят щелочным сплавлением или спеканием. Ванадий определяют в водной вытяжке плава (спека).

Разложение проб и переводение ванадия в раствор осуществляется спеканием навески со смесью карбоната натрия и оксида магния, сплавлением со смесью карбоната натрия и буры или карбоната натрия и пероксида натрия. Полученный плав или спек выщелачивают горячей водой в стакане вместимостью 100—150 мл. К содержимому стакана приливают 0,5 мл этилового спирта, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до полного разложения плава (спека). Снимают часовое стекло и выпаривают раствор до объема примерно 40 мл. Раствор фильтруют через плотный фильтр в стакан вместимостью 150 мл. Осадок на фильтре тщательно промывают 1 %-ным раствором карбоната натрия. Стакан с фильтратом помещают на плитку и упаривают раствор до 30—40 мл, при этом выпадает небольшой осадок. Раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, доливают до метки водой и перемешивают. В день фотометрирования фильтруют часть раствора через плотный фильтр в сухой стакан вместимостью 50 мл. Первую порцию фильтрата отбрасывают.

Аликвотную часть раствора (1—20 мл), взятую для фотометрирования ванадия, помещают в стакан вместимостью 50 мл. Если отобрана аликвотная часть менее 20 мл, добавляют до недостающего объема 5 %-ный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или соды и буры в зависимости от принятого способа разложения. Раствор нейтрализуют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) по лакмусу и добавляют избыток 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:9). К полученному раствору приливают 0,5 мл 1 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и затем по каплям 1 %-ный раствор  $\text{KMnO}_4$  до устойчивого розового окрашивания. Через 1—2 мин добавляют по каплям при перемешивании 0,2 %-ный раствор  $\text{NaNO}_2$  до полного обесцвечивания и 5 мл 10 %-ного раствора мочевины. Затем вводят 2 мл 4 %-ного раствора  $\text{NaF}$ , 2,5 мл 0,05 %-ного раствора ПАР и 2 мл 3 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . После добавления каждого реактива раствор перемешивают. Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят объем до метки водой, перемешивают. Колбу с раствором помещают в нагретую до 80 °С водяную баню

на 10 мин. Раствор охлаждают и фотометрируют на фотоколориметре при  $\lambda=540$  нм относительно нулевого раствора.

Для построения градуировочного графика в стаканы вместимостью 50 мл отбирают стандартный раствор ванадия от 0 до 30 мкг, прибавляют до 20 мл 5 %-ный раствор карбоната натрия. Нейтрализуют растворы  $H_2SO_4$  (1:2) по лакмусовой бумаге, добавляют по 10 мл  $H_2SO_4$  (1:9) и далее поступают, как при анализе проб.

#### 8.1.4.3. Экстракционно-фотометрическое определение ванадия с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином

Методика рекомендована для определения ванадия при содержании его от 0,002 до 0,2 % в рудах и горных породах в присутствии хрома до 40 %. Она основана на образовании ванадием (V) в 2,25M серноокислом растворе с N-бензоил-N-фенилгидроксиламин (БФГА), аналогом купферона, окрашенного в фиолетовый цвет комплекса, экстрагируемого хлороформом из 3,5M HCl (ГОСТ 14657.13—78). Максимум светопоглощения комплекса находится при  $\lambda=525$  нм. Комплекс образуется быстро, устойчив во времени.

Определению ванадия мешают Mo (VI) и Zr, образующие с реагентом окрашенные, растворимые в хлороформе комплексы (их влияние можно устранить добавлением фторида аммония), Cr (VI), Se (IV), Mn (VII), окисляющие БФГА, и восстановители.

Разложение навески 0,2—0,5 г производят сплавлением или спеканием. Плав (спек) выщелачивают горячей водой при нагревании (в случае сплавления с пероксидом натрия раствор с осадком кипятят для разрушения  $H_2O_2$ ). Соединения Mn (VI) восстанавливают спиртом.

Раствор вместе с осадком помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до метки.

Аликвотную часть (5—50 мл) переносят в делительную воронку, осторожно нейтрализуют  $H_2SO_4$  (1:1) до бурого цвета бумаги конго, добавляют 17 мл той же кислоты, разбавляют водой до 70 мл, охлаждают. Прибавляют по каплям перманганат калия для окисления ванадия до устойчивой розовой окраски. Оставляют на 5 мин. Затем приливают 10 мл 0,1 %-ного раствора БФГА в хлороформе и 32 мл HCl (1,19). Экстрагируют комплекс ванадия в течение 1 мин. Хлороформенный слой переносят в сухую мерную колбу вместимостью 50 мл. Повторяют экстрагирование из водной фазы 10 мл хлороформа. Экстракты объединяют, доводят хлороформом в мерной колбе до метки. Измеряют абсорбцию на фотоколориметре, применяя светофильтр с максимумом пропускания при  $\lambda=525$  нм, относительно хлороформа.

Для построения градуировочного графика в делительные воронки вместимостью 200—250 мл помещают от 10 до 160 мкг оксида ванадия (V) и далее поступают, как с пробами.

В присутствии высоких содержаний хрома (водная вытяжка окрашена в желтый цвет хромата) после нейтрализации аликвот-

ной части щелочного раствора и добавления избытка  $H_2SO_4$  к раствору пробы осторожно добавляют 10 %-ный раствор соли Мора до перехода оранжевой окраски в ярко-зеленую. Раствор разбавляют до 70 мл водой, по охлаждению окисляют ванадий и избыток железа (II) перманганатом калия и далее поступают, как указано выше. Определению ванадия не мешают 50 мг  $Cr_2O_3$ .

## 8.2. Оптические спектральные методы определения ванадия

### 8.2.1. Спектрографическое определение ванадия

Методика рекомендована для определения ванадия в горных породах, железных рудах, магнетите, хромите и оливине при содержании 0,005—0,99 %. Она заключается в испарении анализируемого образца из каналов двух угольных электродов в дуге переменного тока и измерении интенсивности спектральных линий фотографическим способом (Инструкция НСАМ № 106-С [27]). Буфером служат угольный порошок и карбонат бария, элементом сравнения — скандий. Анализ ведут способом трех эталонов (табл. 9).

Ход анализа аналогичен описанному в главе 7. Одновременно с ванадием могут быть определены кобальт, никель, хром, титан.

Таблица 9

Аналитические линии ванадия

Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых содержаний, %	Мешающие элементы	
		Линия, нм	Содержание, %
V I 318,540	0,001—0,02	Fe 318,532	30
		Ca 318,540	40
V I 318,340	0,001—0,02	Mo 318,333	2
		Ni 318,325	3
		Th 318,34	0,2
V II 292,464	0,02—0,2	Zr 292,464	0,5
		Mn 292,469	10
		Hf 292,462	0,1
		Mn 292,444	5
		Ta 292,479	0,5
V II 303,382	0,05—5	—	—
V II 268,309	0,5—5	Mn 268,302	5
		W 268,322	1
		Mo 268,323	0,2
		Fe 268,298	30
V II 268,287	0,5—5	Fe 268,293	30
		Mn 268,302	5

### 8.2.2. Квантометрическое определение ванадия

Методика рекомендована для определения 0,001—0,1 % ванадия в силикатных изверженных горных породах. Она заключается в испарении анализируемой пробы в электрической дуге переменного тока, в которую образец вводят способом воздушного дутья, и в измерении интенсивности спектральных линий фотоэлектрическим способом с использованием квантометра (Инструкция НСАМ № 168-С [27]). Работают по аналитической линии  $V I$  437,92 нм, используя буферную смесь из карбоната натрия, диоксида кремния и графитового порошка, способом трех эталонов. Элементом сравнения служит медь.

Мешающие элементы отсутствуют.

Подробно выполнение анализа изложено в главе 7.

### 8.2.3. Атомно-абсорбционное определение ванадия

Ванадий относится к элементам, соединения которого трудно диссоциируют в пламени (энергия диссоциации  $VO$  5,5 эВ), поэтому для его определения применяют высокотемпературное пламя. Спектр ванадия богат абсорбционными линиями. Наиболее интенсивными являются линии ванадия 318,3, 318,4 и 318,5 нм. При их использовании характеристическая концентрация соответствует 1 мкг/мл ванадия. Источником постоянного излучения служат лампы повышенной яркости, с которыми достигается предел обнаружения 0,02 мкг/мл ванадия [31].

В пламени оксид азота (I) — ацетилен на определение ванадия могут оказывать влияние литий, натрий, калий, магний, кальций, марганец, церий, лантан, кобальт, никель, хром, молибден, медь, висмут, алюминий, титан, фосфорная кислота [39]. Присутствие 1 % железа повышает абсорбцию 100 мкг/мл ванадия на 20 %. Серная кислота понижает абсорбцию ванадия. Кроме того, в высокотемпературном пламени возможны ионизационные помехи (энергия ионизации ванадия 6,74 эВ). Указанные помехи (кроме влияния титана) устраняют введением в анализируемый раствор 1 мг/мл алюминия. Влияние алюминия и хрома может быть устранено введением в анализируемый раствор 1 % стронция.

Поскольку предел обнаружения ванадия относительно высок, при необходимости определения его малых содержаний прибегают к экстракционному концентрированию и измерению поглощения непосредственно в экстракте. Ванадий экстрагируют в виде пирролидиндитиокарбамата или купфероната. Экстрагентами служат метилизобутилкетон, бутилацетат, амилацетат, *n*-дибутиловый эфир. Применение экстракционного концентрирования позволяет определять содержания ванадия  $n \cdot 10^{-3}$  %.

Методика атомно-абсорбционного определения ванадия рекомендована для определения ванадия в горных породах и рудах при содержании от 0,08 %  $V_2O_5$  и более. Она разработана Е. М. Гельман (ПГО Севзапгеология) и основана на измерении

степени поглощения наиболее чувствительной резонансной линии ванадия 318,5 нм его нейтральными атомами, образующимися в процессе атомизации пробы, вводимой в виде раствора в пламя оксид азота (I) — ацетилен.

Анализируемую пробу переводят в раствор окислительным плавлением со щелочными плавнями с последующим выщелачиванием плава водой. Из элементов, переходящих в водную вытяжку, определению ванадия мешают Al, P, высокие содержания Sr. Для устранения их влияния в анализируемый раствор перед измерением поглощения вводят «освобождающий» буфер — соль стронция. На абсорбцию ванадия оказывает влияние также присутствие соляной кислоты и нейтральных солей, поэтому в шкалу стандартных растворов они должны быть введены в количествах, соответствующих их концентрации в растворе пробы.

Из того же раствора, что и ванадий, методом атомной абсорбции может быть определен хром (см. главу 5).

*Реактивы.* 1. Хлорид стронция, 5 %-ный раствор по Sr. 86,85 г карбоната стронция осторожно растворяют в минимальном количестве HCl (1 : 1), раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доливают до метки водой.

2. Стандартный раствор ванадия. 0,2574 г ванадата аммония х. ч. растворяют в воде, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают до метки водой, перемешивают. 1 мл раствора содержит 1000 мкг оксида ванадия (V). Проверяют содержание оксида ванадия (V), как указано в разделе 8.1.4.1.

Навеску пробы 0,5 г сплавляют в платиновом тигле с 3 г смеси буры и соды (1 : 2) с добавлением 10—20 мг натриевой селитры при 1000 °С или в никелевом, корундизовом или железном тигле с 3 г пероксида натрия при 700 °С. Плав выщелачивают водой при кипячении; в случае сплавления с пероксидом натрия кипятят до его разложения. Раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливая до метки водой. Фильтруют часть раствора в сухой стакан. Отбирают аликвотную часть 20—25 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл, нейтрализуют соляной кислотой (1 : 1) по индикатору метиловому оранжевому и добавляют 5 капель избытка (рН 1). Вводят 10 мл 5 %-ного раствора стронция, доливают водой до метки, перемешивают.

В полученном растворе измеряют абсорбцию ванадия при  $\lambda = 318,5$  нм в пламени оксид азота (I) — ацетилен, пользуясь для расчета градуировочным графиком или способом ограничивающих растворов.

Шкалу стандартных растворов готовят с учетом солевого состава анализируемых растворов в интервале от 1 до 100 мкг/мл  $V_2O_5$ .

### 8.3. Рентгенорадиометрический метод определения ванадия

Методика рекомендована для определения ванадия в горных породах и рудах при содержании от 0,01 до 5 % при условии, что соотношение между содержаниями титана и ванадия

не превышает 50. Методика разработана В. Е. Кованцевым и С. М. Пржиялговским (Инструкция НСАМ, № 157-ЯФ). Мешает определению барий, 1 % которого эквивалентен 0,06—0,09 % ванадия (определяется экспериментально). Метод основан на измерении интенсивности характеристического излучения ванадия, возбуждаемого с помощью радиоизотопного источника  $^{55}\text{Fe}$  активностью 1,5—2 ГБк.

Измерения порошковых проб проводят в насыщенном слое с поверхностной плотностью 0,5 г/см<sup>2</sup> в плексигласовых тарелочках с дном из тонкой конденсаторной бумаги или лавсана.

На полупроводниковом спектрометре выбирают для измерения три участка спектра, соответствующих аналитическим линиям ванадия ( $K_{\alpha} = 4,95$  кэВ), титана ( $K^{\alpha} = 4,51$  кэВ) и рассеянному излучению источника  $^{55}\text{Fe}$  (5,9 кэВ). Характеристическое излучение титана измеряют для учета наложения линии титана на аналитическую линию ванадия. Измерение рассеянного излучения позволяет учитывать различия в абсорбционных свойствах исследуемого материала.

Положение аналитических линий ванадия, титана и рассеянного излучения определяют, снимая спектр излучения от искусственной пробы, содержащей 1 %  $\text{V}_2\text{O}_5$  и 1 %  $\text{TiO}_2$ . Ширину участков спектра, соответствующих максимумам интенсивности излучения, устанавливают приблизительно равной энергетическому разрешению аппаратуры.

Для учета интенсивности фона измеряют искусственные смеси  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с различными соотношениями их (в соответствии с возможными вариациями анализируемых продуктов). По результатам измерений строят графики зависимости интенсивности излучений, зарегистрированных в участках спектра титана ( $I_{\text{Ti}}^0$ ) и ванадия ( $I_{\text{V}}^0$ ) от интенсивности рассеянного излучения ( $I_{\text{p}}$ ). Определяют коэффициенты вкладов титана в аналитическую линию ванадия ( $K_{\text{Ti}}^{\text{V}}$ ) и, наоборот, ванадия в аналитическую линию титана ( $K_{\text{V}}^{\text{Ti}}$ ). Для этого измеряют искусственные пробы — смеси из 5 %  $\text{TiO}_2$ , 95 %  $\text{SiO}_2$  и 5 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 95 %  $\text{SiO}_2$ . Коэффициенты вкладов рассчитывают по формулам

$$K_{\text{Ti}}^{\text{V}} = \frac{I_{\text{V}} - I_{\text{V}}^0}{I_{\text{Ti}} - I_{\text{Ti}}^0}; \quad K_{\text{V}}^{\text{Ti}} = \frac{I_{\text{Ti}} - I_{\text{Ti}}^0}{I_{\text{V}} - I_{\text{V}}^0}.$$

Истинную интенсивность характеристического излучения ванадия ( $I_{\text{пр}}$ ) вычисляют по формуле

$$I_{\text{пр}} = \frac{(I_{\text{V}} - I_{\text{V}}^0) - (I_{\text{Ti}} - I_{\text{Ti}}^0) K_{\text{Ti}}^{\text{V}}}{1 - K_{\text{Ti}}^{\text{V}} \cdot K_{\text{V}}^{\text{Ti}}}.$$

По результатам измерения 10—15 образцов сравнения вычисляют для каждого из них отношение  $\left(\frac{I_{\text{пр}}}{I_{\text{p}}}\right)_{\text{о.с.}}$  и строят градуиро-

вочный график зависимости  $C_V = f\left(\frac{I_{np}}{I_p}\right)$ . График имеет линейный характер и, следовательно, для расчета содержания ванадия  $C_V$  (в %) в пробе можно использовать зависимость

$$C_V = K' I_{np} / I_p, \text{ где } K' = C \operatorname{tg} \alpha.$$

В полученный результат вносят поправку на содержание бария в пробе, определенное любым аналитическим методом.

## 9. КОБАЛЬТ

В природе кобальт распространен в относительно небольших количествах. Содержание его в земной коре составляет  $1,8 \cdot 10^{-3} \%$ . В рассеянном состоянии он встречается во многих изверженных породах ( $2 \cdot 10^{-3}$ — $2,5 \cdot 10^{-2} \%$ ), в почвах до  $10^{-3} \%$ , в морской воде, в минеральных источниках. Кобальт обнаружен в железных (около 0,6 %) и каменных (0,08 %) метеоритах.

Он постоянный спутник никеля, присутствуя в никелевых минералах, часто является примесью в марганцевых рудах. Так, асболан представляет собой механическую смесь оксидов марганца с переменным количеством оксида кобальта (до 17,3 % CoO).

Для собственно кобальтовых минералов характерна связь с мышьяком. Известно до 40 кобальтовых минералов — арсенидов, сульфидов, арсенатов, сульфоарсенидов. Среди них — кобальтин  $\text{CoAsS}$ , скуттерудит  $\text{CoAs}_3$ , эритрин  $\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Чисто кобальтовые руды встречаются сравнительно редко, их месторождения маломощны.

Кобальт извлекают как побочный металл при переработке некоторых медных, никелевых, железных, марганцевых и полиметаллических руд.

Кобальт — элемент побочной подгруппы восьмой группы периодической системы Д. И. Менделеева, входящий в триаду железа. Относится к первому ряду переходных элементов. Его порядковый номер 27, атомная масса 58,93.

Природный кобальт состоит из одного стабильного изотопа  $^{59}\text{Co}$ .

Некоторые реакции образования радиоактивных изотопов кобальта используются при ядерно-физических методах его определения [47]:  $^{59}\text{Co} (n, \gamma) ^{60}\text{Co}$  ( $t_{1/2} = 5,26$  года, энергии измеряемых линий 1330 и 1170 кэВ).

Нейтронно-активационный анализ с облучением пробы в потоке нейтронов ядерного реактора (поток тепловых нейтронов  $10^{13}$ — $10^{14}$   $\text{c}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ , быстрых —  $10^{11}$ — $10^{12}$   $\text{c}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ ) позволяет достичь предела обнаружения, не доступного другим методам, —  $(1-3) \times 10^{-5}$  мкг Co. Предел обнаружения кобальта гамма-активационным анализом при использовании тормозного излучения с энергией 20—35 МэВ соответствует 0,1—1,0 мкг [23].

Электронная структура атома кобальта  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ .

Облучение кобальта рентгеновскими лучами или воздействие на него электронов высокой энергии приводит к возбуждению

электронов глубинных *K*, *L*-оболочек, в результате чего возникает рентгеновское излучение *K*-, *L*-серий атома кобальта. Интенсивность характеристического излучения — основной параметр в методах рентгеноспектрального определения кобальта. Предел обнаружения кобальта при этом составляет  $(1-4) \cdot 10^{-3} \%$ .

Конфигурация внешних электронов атома кобальта  $3d^7 4s^2$ , т. е. имеются два внешних электрона на *4s*-орбитали и незавершенная следующая оболочка. На *3d*-орбитали расположены семь электронов вместо десяти. В связи с этим наблюдается тенденция, характерная для ряда переходных элементов — титана, ванадия, хрома, марганца, железа, к понижению устойчивости высших состояний окисления и повышению устойчивости состояния в степени окисления  $+2$  по сравнению с  $+3$ .

Потенциалы ионизации  $Co \rightarrow Co^+ \rightarrow Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$  соответственно равны 7,86; 17,05; 33,49 эВ. Высокое значение третьего потенциала ионизации указывает на трудность достижения состояний окисления выше двух.

При испарении, диссоциации, возбуждении нейтральных или ионизованных атомов кобальта в угольной дуге возникает линейчатый спектр в ультрафиолетовой области. В спектре кобальта присутствует свыше 700 линий. Кобальт расположен в центре ряда летучести свободных элементов в угольной дуге рядом с железом и никелем. Оксиды кобальта при испарении в угольной дуге восстанавливаются до металла. В ряду летучести оксидов, так же как и металлов, кобальт занимает центральное положение. Сульфид кобальта в противоположность оксидам восстанавливается в дуге медленно. Карбонат кобальта легко разлагается при температуре угольной дуги, переходя в оксиды [37].

Наиболее интенсивная линия кобальта 345,35 нм появляется в угольной дуге при содержании около 0,001 %, несколько менее чувствительные линии 346,58, 340,51 и 344,92 нм появляются при концентрации кобальта 0,005—0,01 %. При определении в рудах более удобна для наблюдения линия 304,40 нм [14], хотя она менее чувствительна, чем линия 345,35 нм.

При атомизации соединений кобальта в пламени воздух — ацетилен атомы кобальта поглощают излучение монохроматической частоты постоянного внешнего источника света, на чем основано атомно-абсорбциометрическое определение. Используемая длина волны 240,7 нм. Метод позволяет определять содержания кобальта более 0,005 % непосредственно из водных растворов, более 0,0002 % — при экстракционном концентрировании или использовании электротермической атомизации.

Кобальт в ряду напряжений расположен левее водорода. Он медленно растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах с образованием солей кобальта (II) и выделением водорода. (Потенциал пары  $Co^{2+}/Co$  составляет — 0,277 В).

В подавляющем большинстве простых соединений согласно электронной конфигурации атома кобальт имеет степень окисления  $+2$  (карбонаты, нитраты, сульфаты). Для кобальта неизвест-

на степень окисления выше +4. Кобальт (III) обладает большей устойчивостью, чем кобальт (II) в случае гидроксида, фторидов и, главным образом, большого числа комплексных соединений. Так, в водных растворах, не содержащих комплексообразователей, окисление кобальта до кобальта (III) затруднено; в присутствии комплексообразователя (например,  $\text{NH}_3$ ) устойчивость кобальта (III) значительно возрастает за счет образования ковалентных связей.

Известны оксиды и гидроксиды кобальта (II), (III) и (IV). Оксид кобальта (II) образуется при окислении металлического кобальта парами воды при температуре красного каления, а также при нагревании в атмосфере инертного газа или в вакууме карбонатов, сульфатов, гидроксидов.

Гидроксид  $\text{Co}(\text{OH})_2$  образуется при добавлении раствора едкого натра или гидроксида аммония к растворам солей кобальта (II). При осаждении небольшим избытком едкого натра сначала выделяется синий осадок, которому приписывают формулу  $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$  или  $\text{CoO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , затем он переходит в розовый  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , медленно окисляющийся кислородом воздуха в  $\text{Co}(\text{OH})_3$  бурого цвета. Окисление ускоряется в присутствии хлора, брома, пероксида водорода и других окислителей [34]. рН начала осаждения  $\text{Co}(\text{OH})_2$  соответствует 6,8, полностью осаждение заканчивается при рН около 10.

Оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  образуется при нагревании оксида или гидроксида кобальта (II). При повышении температуры выше  $700\text{--}900^\circ\text{C}$  происходит его термическая диссоциация:  $\text{Co}_3\text{O}_4 = 3\text{CoO} + 1/2\text{O}_2$ .

Оксид и гидроксид кобальта (III) растворяются в кислотах с образованием солей кобальта (II) и выделением кислорода. Простые ионы кобальта (III) в водных растворах неустойчивы, легко восстанавливаются до ионов кобальта (II).

Сульфат кобальта  $\text{CoSO}_4$  (розового цвета) используется как гравиметрическая форма при определении кобальта. Соль гигроскопична. Из водных растворов кристаллизуются гидраты различного состава. Наиболее устойчивы моно-, гепта- и гексагидраты.

Хлорид кобальта безводный (синего цвета, гигроскопичен) и шестиводный  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (темно-розовый). Хорошо растворимы в этиловом, метиловом спиртах, диэтиловом эфире, ацетоне с образованием растворов, обладающих синей окраской. Гидратированные ионы кобальта (II) имеют розовую окраску.

Кобальт относится к элементам, в аналитической химии которых большая роль принадлежит комплексным соединениям.

Роданидные комплексы кобальта экстрагируются из водных растворов многими органическими растворителями: ацетоном, изоамиловым спиртом, этилацетатом, циклогексаноном и другими, придавая экстракту синюю окраску. Состав комплексов различен в зависимости от концентрации роданид-ионов и природы органического растворителя. Роданидные комплексы кобальта исполь-

зуются для фотометрического его определения (максимумы поглощения разных комплексов находятся в диапазоне 570—620 нм).

Для определения кобальта используют также экстракцию тройных комплексов, образованных роданидом кобальта и замещенными арсониевыми солями — тетрафениларсонием и другими.

Гексанитрокобальтиаты калия, таллия, серебра, а также двойные соли этих катионов мало растворимы в воде. На осаждении  $\text{Me}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  (где Me — калий, таллий и др.) основаны способы отделения кобальта от ряда сопутствующих элементов, а также некоторые гравиметрические и титриметрические методы.

Комплексные соединения кобальта с аммиаком ( $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ), пиридином используются при фотометрическом и полярографическом его определении.

Высокоселективными и чувствительными реагентами для определения кобальта являются содержащие нитрозо- и оксигруппы в орто-положении. К ним относятся 1-нитрозо-2-нафтол, 2-нитрозо-1-нафтол, 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (нитрозо-Р-соль).

Особенность реагентов с этой группировкой состоит в том, что, являясь окислителями, они окисляют кобальт до кобальта (III). Количественно реакция протекает в слабокислой и нейтральной средах, но образовавшиеся комплексы устойчивы в кислых растворах. Эти соединения широко используются для обнаружения и отделения кобальта, для его количественного определения гравиметрическими, титриметрическими и фотометрическими методами.

Кобальт образует соединения с оксимами — диметилглиоксимом, формальдоксимом, салицилальдоксимом и др. Многие из них можно использовать в качестве реагентов для его фотометрического определения.

Оксинат кобальта растворим в различных органических растворителях, что может служить основой для фотометрического определения и его экстракционного отделения.

Дитизонат кобальта, образующийся в нейтральном растворе, растворим в органических растворителях — четыреххлористом углероде, хлороформе. Он экстрагируется из водных растворов при pH 5,5—8,5, но после некоторого стояния экстракты становятся стабильными по отношению к разбавленным минеральным кислотам, что объясняют частичным окислением кобальта до трехвалентного [34]. Экстракт имеет красно-фиолетовую окраску. Экстракцией можно извлечь небольшие количества кобальта.

Диэтилдитиокарбамат кобальта (III) осаждается из водных растворов. Комплекс хорошо растворим в органических растворителях, экстрагируется из водных растворов при pH 5—11. Имеет значение для экстракционного отделения кобальта и его фотометрического определения.

Рубеанат кобальта — желто-коричневый аморфный осадок, нерастворим в разбавленных минеральных кислотах; используется для обнаружения и отделения кобальта.

В лабораториях геологического профиля приходится иметь дело с определением кобальта в широком диапазоне содержаний — с десятками процентов при анализе минералов, 1—3% — при анализе мышьяковых и сернистых руд,  $n \cdot 10^{-2}$ — $n \cdot 10^{-1}$ % для окисленных руд, а при комплексном использовании сырья промышленный интерес могут представить и содержания от 0,00*n*%.

Содержание кобальта в силикатных горных породах обычно колеблется от  $n \cdot 10^{-4}$  до  $n \cdot 10^{-2}$ %, поэтому геохимические исследования предполагают определение  $n \cdot 10^{-4}$ % Co, а в некоторых случаях (кварциты, карбонатные породы) желательны и определения  $n \cdot 10^{-6}$ % Co. При использовании фотометрических и атомно-абсорбциометрических методов необходимо предварительное концентрирование.

В зависимости от решаемой задачи используют различные методы определения — спектрографические, атомно-абсорбциометрические, фотометрические для анализа пород и руд. Для определения весьма низких содержаний — до  $2 \cdot 10^{-6}$ % применяют нейтронно-активационный с радиохимическим выделением. Повышенные концентрации кобальта до  $n \cdot 10$ % могут быть определены потенциметрическим, фотометрическим и атомно-абсорбциометрическим методами анализа.

## 9.1. Химические методы определения кобальта

### 9.1.1. Разложение кобальтсодержащих пород, руд и минералов

Сульфидные руды разлагают предварительной обработкой соляной кислотой с последующим добавлением азотной кислоты или осторожно обжигают для удаления большей части серы и мышьяка, а затем разлагают соляной кислотой или царской водкой\*. Руды, содержащие серебро, лучше обрабатывать азотной и серной кислотами.

Силикатные породы вскрывают фтористоводородной и серной кислотами. Руды, не разлагаемые кислотами, например хромиты, сплавляют с щелочными плавнями — едкими щелочами и пероксидом натрия, едкими щелочами и селитрой.

Так как кобальт входит в минералы и руды, часто имеющие сложный состав, и ему сопутствуют железо, никель, медь, хром, ванадий, молибден, мышьяк, при использовании ряда химических методов определения приходится прибегать к его отделению.

---

\* Если необходимо, нерастворимый остаток сплавляют с пиросульфатом калия или содой, плав растворяют в соляной кислоте и раствор присоединяют к основному. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, при обработке соляной и азотной кислотами в нерастворимом остатке содержание кобальта не превышает тысячные доли процента.

Наиболее избирателен способ отделения кобальта от многих элементов, основанный на осаждении гексакобальтата калия. При маскировании винной кислотой кобальт отделяется от ионов алюминия, железа, хрома, циркония, вольфрама, тантала, ниобия, молибдена. При высоких содержаниях титана, ниобия, тантала для маскирования следует применять фторид натрия. В присутствии больших количеств никеля, щелочноземельных металлов, свинца, вольфрама необходимо переосаждение осадка. Осаждение кобальта замедляют высокие содержания мышьяка и алюминия.

При анализе горных пород, минералов и руд кобальт можно отделить от железа, титана и циркония осаждением их фосфат-ионами в ацетатном растворе с рН 3,5.

Различная растворимость гидроксидов металлов позволяет отделять кобальт от легкогидролизующихся ионов III аналитической группы — титана, железа, алюминия, хрома, урана и других осаждением гидроксидов ацетатом или бензоатом аммония, суспензией карбоната бария, пиридином и другими. Кобальт при этом остается в растворе [34]. При осаждении аммиаком значителен захват кобальта осадком; количественное отделение от алюминия и железа происходит только при рН 5,5—5,9 из растворов, содержащих 5 % хлорида аммония [34]. При осаждении уротропином необходимо переосаждение осадка.

Осаждением гидроксида кобальта (III) последний отделяют от никеля и цинка.

При электрохимическом разделении выделение кобальта электролизом из аммиачных растворов позволяет отделить его от цинка, кадмия и других. Вместе с кобальтом на катоде осаждаются никель и медь.

Многие комплексные соединения кобальта хорошо растворимы в органических растворителях, что позволяет использовать их для экстракционного отделения кобальта. При экстракции дитизоном из кислых растворов (рН 4) кобальт отделяется от меди из слабощелочных в присутствии цитрата — от железа, титана, хрома, ванадия и других элементов. Диэтилдитиокарбамат кобальта (III) экстрагируется четыреххлористым углеродом, хлороформом, бутилацетатом из растворов с рН 4—11. Образовавшийся диэтилдитиокарбамат кобальта очень устойчив: мешающие элементы, экстрагирующиеся вместе с кобальтом, можно рекстрагировать разбавленными кислотами.

Экстрагирование комплекса кобальта с 1-нитрозо-2-нафтолом из раствора с рН 3—4 хлороформом, бензолом, толуолом позволяет отделить его от многих катионов. Частично извлекающиеся совместно с кобальтом никель и железо (IV) рекстрагируются 2M соляной кислотой.

Для отделения кобальта используют ионообменные смолы. Из 9M соляной кислоты кобальт сорбируется анионитами в виде анионного комплекса. При последующей обработке анионита 4M соляной кислотой кобальт переходит в элюат.

### 9.1.2. Гравиметрическое определение кобальта

Кобальт может быть определен взвешиванием в виде металла после выделения электролизом из аммиачного раствора. Последний не должен содержать металлов, осаждающихся совместно с кобальтом. Перед электролизом обычно проводят отделение Со от сопутствующих элементов.

Металлический кобальт может служить конечной формой гравиметрического определения после его выделения в виде сульфида, гидроксида, 1-нитрозо-2-нафтолата и прокаливания осадка в атмосфере водорода.

Гравиметрические методы определения кобальта в большинстве случаев малоселективны и в настоящее время редко применяются в анализе минерального сырья.

### 9.1.3. Титриметрическое определение кобальта

Наиболее широко распространены при анализе минерального сырья титриметрические методы определения кобальта, основанные на окислительно-восстановительных реакциях. Известны также методы, в основе которых лежат реакции комплексообразования и осаждения.

Из окислительно-восстановительных методов наибольшее признание получил метод окисления кобальта (II) до кобальта (III) раствором феррицианида калия в слабощелочной среде (Инструкция НСАМ № 40-X [27, 34]).



Титрование ведут в аммиачном растворе, содержащем хлориды и цитраты. В этих условиях кобальт образует аммиачные комплексы. Скачок потенциала в точке эквивалентности невелик.

Прямое титрование раствором феррицианида калия неудобно, так как кобальт при этом медленно окисляется кислородом воздуха. Применяют обратное титрование избытка  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  раствором сульфата кобальта. Прямое титрование можно вести в присутствии глутаминовой кислоты, образующей с кобальтом неокисляющийся на воздухе комплекс, но реагирующий с феррицианидом [34]. Аммиачные растворы солей кобальта (III) окрашены в вишнево-красный цвет, поэтому точку эквивалентности устанавливают потенциометрическим или амперметрическим способом.

Имеется много вариантов комплексонометрического титрования кобальта. Ионы кобальта (II) с комплексоном III образуют достаточно прочное комплексное соединение (рК 16, 31) и могут быть оттитрованы раствором комплексона III при pH 4—11. Описаны методы прямого и обратного титрования, при котором избыток комплексона III оттитровывают раствором сульфата цинка или магния. Комплексопат кобальта обладает собственной окраской, поэтому титруют весьма разбавленные растворы. В зависимости от

pH растворов, в которых ведут титрование, используют индикаторы мурексид, пирокатехиновый фиолетовый и др.

При определении кобальта с использованием реакций осаждения применяют титрование растворами 1-нитрозо-2-нафтола, рубеоноводородной, антрониловой кислот. Установление точки эквивалентности производят фотометрическими, фототурбидиметрическими или амперометрическими способами [34].

### 9.1.3.1. Потенциометрическое определение кобальта

Методика рекомендована для определения 0,5—30,0 % кобальта в рудах и концентратах, содержащих хрома менее 0,1 %, марганца не более 10 % от содержания кобальта.

В основе методики лежит реакция окисления кобальта (II) до кобальта (III) раствором феррицианида калия в аммиачной среде. Точку эквивалентности устанавливают потенциометрически по скачку потенциала. В испытуемый раствор перед титрованием вводят цитрат калия, натрия или аммония для удержания в растворе в виде растворимых комплексов железа (III), марганца (III), алюминия и других ионов (Инструкция НСАМ № 40-X, [27]).

Железо (III), никель, медь (II), хром (VI), цинк, ванадий (V), мышьяк (V), вольфрам (VI), молибден (VI) и другие элементы, не меняющие валентность в аммиачном растворе, не мешают определению кобальта.

Марганец (II), как и кобальт (II), окисляется феррицианидом в аммиачном растворе до марганца (III). Его содержание предварительно определяют фотометрическим или другим методом в aliquотной части раствора и вносят соответствующую поправку в результат определения кобальта. Этот прием дает вполне удовлетворительные результаты, если содержание марганца в 10 раз ниже содержания кобальта.

Хром (III) окисляется феррицианидом, и в его присутствии могут быть получены завышенные результаты. Однако заметные количества хрома редко встречаются в кобальтовых рудах.

*Реактивы.* 1. Феррицианид калия 0,05 и 0,1 н. растворы. Титр водных растворов остается постоянным в течение 3—4 недель. 1 мл 0,05 н. раствора феррицианида калия соответствует 0,002947 г кобальта, 0,1 н.—0,005894 г кобальта.

2. Раствор соли кобальта 0,05 и 0,1 н. Для получения 0,1 н. раствора Со навеску 28,2 г  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или 23,8 г  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в воде, прибавляют 50 г хлорида аммония, фильтруют, добавляют 40 мл HCl (1,19). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают до метки водой. В условиях титрования устанавливают соотношение между растворами соли кобальта и феррицианида калия —  $K = \frac{A}{B}$ , где  $A$  — объем феррицианида калия, взятого на титрование, мл;  $B$  — объем раствора соли кобальта, израсходованного на титрование, мл.

Навеску 0,1—3,0 г в стакане вместимостью 150—200 мл кипятят в течение 15—20 мин с 15 мл HCl (1,19) под часовым стеклом до прекращения выделения сероводорода. К охлажденному раствору приливают 15 мл  $\text{HNO}_3$  (1,40), несколько капель брома

и оставляют на холоде 30—45 мин для окисления выделившейся серы (в ее отсутствие бром не добавляют). Раствор осторожно нагревают, затем упаривают досуха. Обработку соляной кислотой повторяют дважды. Сухой остаток смачивают 3—5 мл  $\text{HCl}$  (1,19), разбавляют водой до 20—30 мл и нагревают под стеклом до растворения солей. Если на дне стакана останутся частицы элементарной серы, обработку азотной кислотой и бромом следует повторить.

Полученный раствор вместе с нерастворимым остатком переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки водой и перемешивают.

Из полученного раствора берут аликвотную часть 10—20 мл и в ней определяют содержание марганца фотометрическим методом или методом атомной абсорбции (см. главу 3).

Для определения кобальта из раствора отбирают аликвотную часть 25—50 мл в стакан вместимостью 100—150 мл, добавляют 5 г хлорида аммония и нагревают до его растворения.

В стакан вместимостью 200—250 мл вносят 4—5 г цитрата калия, натрия или аммония, 30 мл 25 %-ного раствора аммиака и точно из микробюретки 0,05 или 0,1 н. раствор феррицианида, взятый в небольшом избытке относительно предполагаемого количества кобальта. В раствор погружают индикаторный платиновый электрод, присоединенный к клемме потенциометра со знаком плюс, каломелевый электрод сравнения (карандашного типа) и мешалку. В аммиачный раствор феррицианида вливают медленно тонкой струей испытуемый слабокислый раствор вместе с нерастворимым остатком. Стакан тщательно ополаскивают 2—3 раза дистиллированной водой, вливая промывную воду в тот же аммиачный раствор. Общий объем раствора перед титрованием не должен превышать 100—150 мл (сильное разбавление снижает четкость титрования). Смешав растворы, проверяют наличие в них избытка феррицианида измерением разности потенциалов. Если в качестве вспомогательного электрода применяют насыщенный каломелевый, то разность потенциалов должна быть не менее 250 мВ. Если она меньше, то в раствор немедленно добавляют несколько миллилитров феррицианида калия.

На потенциометре устанавливают напряжение 200 мВ (при нажатии на ключ потенциометра указатель гальванометра резко отклоняется от своего нулевого положения и обычно уходит за пределы шкалы). Настроив прибор, из второй бюретки струей вливают вспомогательный раствор кобальта до тех пор, пока указатель гальванометра не вернется к нулевому положению. На потенциометре устанавливают новое напряжение, равное 150—160 мВ, и продолжают титрование раствором кобальта, добавляя его по каплям. После прибавления приблизительно 1—1,5 мл указатель гальванометра вновь возвращается в нулевое положение. Начиная с этого момента титрование ведут особенно осторожно, измеряя после прибавления каждой очередной капли значение разности потенциалов. Записывают количество прибавленного раствора ко-

бальта и измеряемую ЭДС. Конец титрования определяют по наибольшему изменению ЭДС после прибавления очередной капли раствора. Для контроля установления точки эквивалентности в раствор дополнительно прибавляют 1 мл раствора феррицианида и продолжают титрование до нового наибольшего изменения ЭДС.

При расчете результата анализа учитывается взятый на титрование объем раствора пробы. Вычитают поправку на присутствие в пробе марганца. Коэффициент пересчета содержания марганца в эквивалентное содержание кобальта — 1,073.

#### 9.1.4. Фотометрическое определение кобальта с нитрозо-Р-солью

Методика рекомендована для определения кобальта при содержании от 0,004 до 0,5 %.

Ионы кобальта образуют с нитрозо-Р-солью в слабокислой среде прочное комплексное соединение красного цвета\* (Инструкция НСАМ № 124-Х [27]). Максимум поглощения растворов комплекса кобальта лежит в фиолетовой части спектра. Абсорбцию раствора измеряют при 490—510 нм. Линейность абсорбции сохраняется до 0,3 мг кобальта в объеме 50 мл при толщине слоя 10 мм. Окраска раствора устойчива при рассеянном свете. При ярком свете она сохраняется в течение 60—90 мин.

Окрашенное соединение с нитрозо-Р-солью образуют также медь, никель, железо (II) и палладий. Комплексное соединение меди и никеля с нитрозо-Р-солью образуется раньше, чем комплексное соединение кобальта. Однако в отличие от соединений кобальта они разрушаются при кипячении с азотной кислотой. Влияние меди и никеля при их суммарном содержании до 50 мг устраняют по ходу анализа добавлением цитрата натрия. Железо (III) мешает собственной окраской: 100 мг  $Fe_2O_3$  могут быть приняты за 0,5—1,0 мкг кобальта. По ходу анализа железо связывают в слабоокрашенный фосфатный комплекс. В присутствии фосфатов медь и никель при их суммарном содержании менее 8 мг не мешают определению кобальта.

Присутствие в фотометрируемом растворе 1 мг хрома (VI) занижает результаты определения кобальта на 7—15 отн. %. Ионы хрома (III) вследствие своей окраски завышают результаты определения кобальта: 1 мг хрома (III) может быть принят за 1,0—1,5 мкг Со. Ионы ванадия (V), обладая собственной окраской, также завышают результаты определения кобальта, а ванадий (IV), образующийся при упаривании кислого раствора ванадия (V), разрушает окрашенное соединение кобальта. Присутствие в aliquотной части раствора 0,2—0,3 мг ванадия не влияет на результаты анализа. 0,5—1,0 мг ванадия при повышенном содержании железа (20 мг) или меди (10 мг) могут быть приняты прибли-

\* Прочное комплексное соединение кобальта с нитрозо-Р-солью образуется также в ацетатной среде (рН 5—6,5).

зительно за 1 мкг кобальта. При разложении пробы сплавлением влияние хрома и ванадия устраняется. Титан (IV) и вольфрам (VI) в слабокислом растворе подвергаются гидролизу. Вследствие этого в присутствии более чем 2 мг титана или 1 мг вольфрама конечный раствор получается мутным. При разложении навески кислотами вольфрам практически полностью выделяется в виде вольфрамовой кислоты, которую вместе с нерастворимым остатком отделяют от кобальта фильтрованием. С нерастворимым остатком отделяется и большая часть титана. Молибден (VI) при содержании его в фотометрируемом растворе более 3 мг занижает результаты определения кобальта. Марганец (II) при содержании до 50—60 мг в фотометрируемом растворе в присутствии фосфатов не мешает определению кобальта. На результаты определения 5—40 мкг кобальта в присутствии цитратов марганец при содержании до 5 мг не влияет, если в фотометрируемом растворе присутствуют 50 мг железа или 20 мг железа и более 5 мг меди.

Окрашенное соединение кобальта получают при pH 5,3—6,0 в присутствии ацетатного буферного раствора. После добавления нитрозо-Р-соли раствор нагревают на водяной бане 25—30 мин. При этом кобальт количественно реагирует с нитрозо-Р-солью даже при высоком содержании железа и других элементов, образующих осадки в слабокислой среде. После добавления азотной кислоты раствор кипятят 1—1,5 мин, чтобы разрушить окрашенные соединения железа (II), меди, никеля и перевести избыток нитрозо-Р-соли в слабоокрашенную нитроокислоту.

Для материалов, содержащих любые количества железа и марганца, но не более 8 % меди и никеля (в сумме), при максимальной навеске в аликвотной части раствора 100 мг влияние мешающих элементов устраняют добавлением фосфорной кислоты. Для материалов, содержащих любые количества железа, до 50 % меди и никеля (в сумме) и не более 5 % марганца, при максимальной навеске в аликвотной части раствора 100 мг влияние мешающих элементов устраняют добавлением фосфорной кислоты и цитрата натрия.

*Реактивы.* 1. Нитрозо-Р-соль, 0,2 %-ный раствор. Навеску реактива 0,2 г растворяют в 100 мл воды и фильтруют. Раствор сохраняют в темном месте.

2. Раствор, содержащий 2 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в 1 мл. 12 г  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 100 мл воды, в которую добавлено 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1).

3. Стандартный раствор кобальта. Раствор А: навеску электролитического кобальта 0,2 г помещают в колбу, накрытую воронкой, и растворяют при нагревании в 10 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора А содержит 0,2 мг кобальта. Раствор Б: 50 мл раствора А доливают 0,01М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 1 л. 1 мл раствора Б содержит 0,01 мг кобальта.

Разложение смесью кислот. К навеске 0,2—0,5 г в стакане вместимостью 100 мл приливают 10—15 мл  $\text{HCl}$  (1,19) и слабо кипятят в течение 15—20 мин. Если материал содержит силикатную часть, в которой может содержаться кобальт, приливают 2 мл  $\text{HF}$  или добавляют 0,5 г фтористого аммония и продолжают

кипятить еще 10 мин. Прибавляют 5—10 мл  $\text{HNO}_3$  (1,40), 10—15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и выпаривают до появления густых паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Охлаждают, смывают стенки стакана водой и снова выпаривают до появления паров. По охлаждении приливают 10—15 мл воды, нагревают до растворения солей, переносят раствор с осадком в мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают водой до метки.

Разложение сплавлением с пероксидом натрия. Навеску 0,2—0,5 г сплавляют с 2—5 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$  в фарфоровом тигле. Плав выщелачивают водой при нагревании в течение 10—15 мин в стакане вместимостью 250 мл. Разбавляют горячей водой приблизительно до 100 мл, дают осадку осесть и фильтруют. Смывают стенки стакана водой и промывают осадок на фильтре 2—3 раза горячим 2 %-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Осадок с фильтра смывают в тот же стакан, приливают 10 мл  $\text{HCl}$  (1,19) для растворения осадка и выпаривают почти досуха. Прибавляют 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и выпаривают до появления ее густых паров. И далее продолжают, как в способе разложения кислотами.

Полученный раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан. Аликвотную часть\* помещают в стакан вместимостью 100 мл. Дальнейший ход анализа зависит от предполагаемого содержания в пробе меди, никеля и марганца.

1. Руды и минералы, содержащие любые количества железа и марганца, не более 8 % меди и никеля в сумме. Аликвотную часть раствора, соответствующую навеске 100 мг, выпаривают до 10 мл, прибавляют 5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:9), осторожно нейтрализуют аммиаком (1:1) до легкого помутнения и прибавляют 1 мл в избыток. Приливают 15 мл 50 %-ного раствора ацетата натрия и 10 мл 0,2 %-ного раствора нитрозо-Р-соли. Стакан с раствором помещают на 25—30 мин в кипящую водяную баню. Вынув его из бани, приливают 10 мл  $\text{HNO}_3$  (1,40) и кипятят раствор 1—1,5 мин (не более). Остывший раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доливают водой до метки.

Измеряют абсорбцию раствора на фотоколориметре при 490—510 нм относительно раствора контрольного опыта.

Содержание кобальта определяют по градуировочному графику, который строят для интервала содержаний 2—18 мкг или 10—120 мкг кобальта, вводя по 2 мг оксида железа (III).

2. Руды или минералы, содержащие до 50 % меди и никеля в сумме и не более 5 % марганца. Аликвотную часть раствора, соответствующую навеске 100 мг, выпаривают до 10 мл, приливают 5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:9), осторожно нейтрализуют аммиаком (1:1) до легкой мути и добавляют 1 мл в избыток. Приливают 4 мл 20 %-ного раствора цитрата натрия, 10 мл 0,2 %-ного раствора нитрозо-Р-соли. И далее поступают, как в случае 1.

\* Для определения 0,004—0,08 % Со отбирают аликвотную часть, соответствующую навеске 100 мг.

## 9.2. Оптические спектральные методы определения кобальта

### 9.2.1. Спектрографическое определение кобальта

Методика рекомендована для определения кобальта в горных породах, железных рудах, магнетите, хромите и оливине при содержании 0,005—0,049 %.

Методика спектрографического определения заключается в испарении анализируемого образца из каналов двух угольных электродов в дуге переменного тока и измерении интенсивности спектральных линий фотографическим способом (Инструкция НСАМ № 106-С [27]). Буфером служит угольный порошок и карбонат бария, элементом сравнения — скандий. Анализ ведут способом трех эталонов (табл. 10).

Таблица 10

Аналитические линии кобальта

Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых содержаний, %	Мешающие элементы	
		Линия, нм	Содержание, %
Co I 345,351	0,0005—0,01	—	—
Co I 304,400	0,003—0,1	Mo 304,390	2
		Ta 304,392	2
		Zr 304,412	1
Co I 312,142	0,05—1,0	U 312,133	1
Co I 308,640	0,3—3,0	Mo 308,636	3
		V 308,650	0,1
		Zr 308,646	1

Одновременно определяют элементы Ni, V, Cr, Ti. Ход анализа аналогичен описанному в главе 7.

### 9.2.2. Квантометрическое определение кобальта

Методика позволяет определять 0,001—0,03 % кобальта в силикатных изверженных горных породах при относительном стандартном отклонении, соответствующем допустимому для анализа рядовых проб.

Методика заключается в испарении анализируемой пробы в электрической дуге переменного тока, в которую образец вводят способом воздушного дутья, и в измерении интенсивности спектральных линий фотоэлектрическим способом с использованием квантометра (Инструкция НСАМ № 168-С [27]).

Буферная смесь состоит из карбоната натрия, диоксида кремния и графитового порошка. Анализ выполняют способом трех эта-

лонов по относительной интенсивности спектральных линий. Элементом сравнения служит медь. Одновременно могут быть определены Co, Ni, Cr, V, Ti, Mn, Fe, Ga, Sr, Be, Sn и Sc.

Используют аналитическую линию Co I 345,35 нм. Определению мешают железо (Fe I 345,30 нм) при содержании 12 %, хром (Cr I 345,33 нм) и никель (Ni I 345,28 нм) при содержании каждого 0,1 %.

Подробное выполнение анализа изложено в главе 7.

### 9.2.3. Атомно-абсорбционное определение кобальта

Содержания кобальта легко устанавливаются методом атомной абсорбциометрии, затруднение вызывает в основном определение его низких содержаний —  $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-4}$  % в пробах сложного состава. Обычно абсорбцию измеряют по линии 240,7 нм, по которой достигается предел обнаружения 0,02 мкг/мл. Характеристическая концентрация в пламени воздух—ацетилен составляет 0,08 мкг/мл [31]. При определении высоких содержаний кобальта может быть использована линия Co 352,7 нм.

При работе по линии Co 240,7 нм используют узкую спектральную ширину щели — около 0,1 нм, иначе резко повышается предел обнаружения вследствие наличия близко расположенной неабсорбционной линии 240,8 нм.

Большая чувствительность достигается в пламени воздух—ацетилен. В этом случае определению кобальта не мешает присутствие 200 мкг/мл никеля, хрома, 1000 мкг/мл молибдена и меди, 500 мкг серы и фосфора. Однако, если концентрация сопутствующих элементов в исследуемом растворе достаточно высока, возможны неселективные помехи. На линии кобальта 240,7 нм они наблюдаются в присутствии железа, кальция, магния, калия и натрия, особенно при работе в низкотемпературном пламени. В пламени оксид азота (I) — ацетилен указанные помехи отсутствуют, но предел обнаружения повышается в 2,5 раза.

Добавление в измеряемый раствор органических веществ — ацетона, этанола, н-бутанола, монокарбоновых кислот — ведет к снижению предела обнаружения кобальта. Эффективность действия спиртов повышается с ростом молекулярной массы.

Повышение чувствительности и избирательности атомно-абсорбционного определения кобальта достигается предварительным концентрированием, например экстракцией метилэтилкетонем комплекса кобальта с этилксантогенатом калия или аммонийроданидного; комплекс кобальта с диэтилдитиокарбаматом экстрагируется также бутилацетатом, хлороформом, четыреххлористым углеродом.

Применение электротермической атомизации позволяет определять низкие содержания кобальта ( $5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-4}$  %) без предварительного концентрирования.

Методика атомно-абсорбционного определения кобальта рекомендована для определения кобальта в горных породах, рудах и технологических растворах при содержании 0,005—10 % [4].

Измерение абсорбции кобальта производится по резонансной линии 240,7 нм. Источниками возбуждения резонансного излучения служат спектральные лампы с полым катодом, высокочастотные типа ВСБ-2 и двухразрядные типа ЛК. Работают со стехиометрическим пламенем воздух—пропан или воздух—ацетилен. Высота просвечиваемой зоны пламени отстоит от поверхности горелки на 5—10 мм. Линейность градуировочного графика сохраняется до концентрации кобальта 15 мкг/мл.

При определении содержаний кобальта менее 0,01 % в присутствии более 3 мг CaO, Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 1 мл каждого или в сумме учитывают неселективные помехи, используя дейтериевый корректор или оценивая их значение по неабсорбционным линиям, в качестве которых могут служить линии Co 238,2; Co 245,6; Fe 240,4 или Fe 241,0 нм.

В пламени воздух—ацетилен при навеске пробы 0,1 г и объеме раствора 100 мл влияние сопутствующих элементов не наблюдается. С увеличением навески возможно появление неселективных помех. Применение навесок массой 1 г нежелательно; оптимальная навеска 0,1—0,2 г. При работе в пламени воздух—пропан—бутан навеска не должна превышать 0,1 г. В анализируемых и стандартных растворах содержание кислот, а для высокосолевого растворов и солей должно быть одинаковым.

При разложении сплавлением навеска не должна превышать 0,2 г. Кислотные способы вскрытия позволяют увеличить навеску, но при этом следует учитывать возникновение неселективных помех. При анализе технологических растворов необходимо иметь сведения о их приблизительном составе и кислотности.

*Реактив.* Стандартный раствор кобальта с содержанием 1000 мкг/мл. Последующим разбавлением 1М HCl готовят стандартные растворы, содержащие 100, 10, 1 мкг/мл Co.

При анализе полиметаллических руд и материалов с высоким содержанием железа, мышьяка, свинца навеску 0,1—0,5 г разлагают обработкой 15 мл HCl, после выделения H<sub>2</sub>S прибавляют 5—10 мл HNO<sub>3</sub>. Сухой остаток растворяют в 10 мл HCl (1:1) и разбавляют водой до 100 мл. При наличии нерастворимого остатка, если необходимо, его обрабатывают фтористоводородной кислотой, выпаривая досуха, и сплавляют с 0,5 г смеси соды и буры (2:1) или другим плавнем. После перевода в солянокислый раствор его присоединяют к основному.

При анализе проб с большим содержанием кремнекислоты и органических веществ навеску 0,1—0,5 г разлагают 10—20 мг HF, 7—10 мл HClO<sub>4</sub> и 3—6 мл HNO<sub>3</sub>. Остаток растворяют при нагревании в 10 мл HCl (1:1). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл.

Разложение сплавлением со смесью соды и буры применяют для проб разнообразного состава\*. Навеску 0,1—0,2 г сплавляют с 1,5 г смеси (2 : 1) в течение 10—20 мин при 900—950 °С. Остывший плав выщелачивают 40—50 мл горячей воды. После разрушения плава приливают 23 мл HCl (1,19) при перемешивании. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл (при выделении диоксида марганца вводят несколько капель пергидроля).

Для материалов разнообразного состава используют также сплавление со смесью пероксида натрия и соды (2 : 1) (навеска 0,1—0,2 г, пламень 1—1,5 г) или пероксидом натрия (1,0 г). Плав выщелачивают водой. К раствору объемом 50—60 мл вместе с осадком при энергичном перемешивании приливают 22 мл HCl (1,19). Остывший раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл.

Полученный раствор разбавляют 0,5—1M HCl так, чтобы концентрация кобальта находилась в диапазоне линейности градуировочного графика (до 15 мкг/мл). Технологические растворы разбавляют многократно — в 10, 50, 100, а иногда 1000 раз, иначе из-за высокой концентрации солей могут быть искажены результаты. Кислотность при разбавлении также учитывают.

Измерение атомной абсорбции ведут по аналитической линии кобальта 240,7 нм, используя пламя воздух — ацетилен или воздух — пропан — бутан. Работают способом градуировочного графика при выполнении рядовых анализов и при содержании кобальта не более 5 %, способом ограничивающих стандартов — при определении высоких содержаний или если требуется высокая точность, и способом добавок при анализе материалов неизвестного состава.

Шкалу стандартных растворов готовят с содержаниями от 0,05 до 15 мкг/мл Co в 0,5—1M HCl (соответственно кислотности растворов проб).

#### 9.2.4. Экстракционное атомно-абсорбционное определение кобальта

Методика пригодна для определения кобальта в горных породах и минералах при содержаниях 0,0002—0,01 %.

Концентрирование кобальта производят экстракционным извлечением его комплекса с диэтилдитиокарбаматом органическими растворителями. Экстракцию ведут из растворов с pH 10—10,5 в присутствии цитрата аммония, удерживающего в водной фазе железо. Кобальт при указанных значениях pH окисляется до степени окисления +3; он и образует экстрагируемый комплекс. В качестве экстрагентов используют метилизобутилкетон или бутилацетат. Совместно с кобальтом экстрагируются Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Bi. Марганец при указанных условиях остается в водной фазе.

\* Ограничения составляют материалы, вызывающие повреждение платины (большие содержания Fe, As, Pb). При их анализе целесообразна предварительная кислотная вытяжка.

Измерение абсорбции ведут непосредственно в органическом экстракте, применяя для атомизации низкотемпературное пламя.

Солянокислый раствор, полученный в результате вскрытия навески, помещают в стакан, приливают к нему 15—20 мл 30 %-ного раствора цитрата аммония и добавлением аммиака устанавливают рН раствора 10—10,5, проверяя кислотность по индикаторной бумаге. Переносят раствор в делительную воронку, вводят 10 мл 3 %-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и экстрагируют диэтилдитиокарбаматные комплексы 5 мл бутилацетата или метилэтилкетона в течение 3 мин. По расслоении фаз водный раствор сливают в другую делительную воронку, органический слой переносят в бюкс вместимостью 10—15 мл. К водной фазе приливают 5 мл экстрагента и повторяют экстракцию. Органические слои объединяют. В экстракте измеряют абсорбцию кобальта.

Шкалу стандартов готовят с содержаниями 5—80 мкг Со, проводя растворы через экстракционное извлечение, как описано для пробы.

### 9.3. Нейтронно-активационный метод определения кобальта

Методика рекомендована для определения кобальта в горных породах, полиметаллических и железных рудах и породообразующих минералах при содержании  $2 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-3}$  %. Методика разработана М. Б. Ширяевой, Л. Н. Любимовой, Ю. П. Салминым, К. Н. Рюминой, М. А. Татаркиным и Н. А. Левиной (ВИМС).

Определение кобальта основано на образовании радиоактивного изотопа  $^{60}\text{Co}$  по реакции  $^{59}\text{Co} (n, \gamma) ^{60}\text{Co}$  с энергией излучения наиболее интенсивной линии 1333 кэВ. Период полураспада  $^{60}\text{Co}$  равен 5,3 года. Кобальт можно определять по схеме многокомпонентного анализа из одной навески с другими элементами. Облучение навески, разложение пробы подробно изложены в разделе 1.4.2. Кобальт определяют в растворе, полученном после выделения всех определяемых по схеме элементов. Для этого солянокислый раствор после экстракции из него Fe, Se, Hf и Ra 30 %-ным раствором ТБФ (см. раздел 1.4.2) упаривают досуха. Остаток растворяют при нагревании в 25 мл 5,5М нитрата аммония (2—3 порции), переносят в делительную воронку и экстрагируют сумму редкоземельных элементов 25 мл ТБФ в течение 1 мин. Для осаждения кальция, стронция и бария раствор нитрата аммония сливают из воронки в стакан вместимостью 300 мл, разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 1 мл раствора 10 %-ного по  $\text{CaCl}_2$  и 10 %-ного по  $\text{BaCl}_2$ , 5 мл ацетатного буферного раствора (рН 5,5), 15 мл насыщенного раствора ацетон-дищавелевой кислоты (4 г высушенной при 100 °С в течение 6 ч щавелевой кислоты растворяют в 100 мл ацетона; раствор выдерживают в течение суток), нагревают до кипения и прибавляют 15 мл 10 %-ного горячего раствора сульфата аммония. Смешанный осадок оксалата кальция и сульфатов стронция и бария отфильтровывают на следующий день, фильтрат

упаривают до 15 мл в стакане вместимостью 300 мл. Интенсивность гамма-излучения  $^{60}\text{Co}$  измеряют на многоканальном гамма-спектрометре с  $\text{Ge}(\text{Li})$ -детектором. Содержание кобальта рассчитывают по проанализированным и измеренным аналогично пробам образцам сравнения, в качестве которых используют  $\text{CoS}$ .

## 10. НИКЕЛЬ

Среднее содержание никеля в земной коре составляет 0,0058 %. Никель, так же как и кобальт, очень редко встречается в природе в самородном виде, чаще они находятся в виде твердого раствора с железом (в сплавах), в минералах земного происхождения аваруните и джозефините (2—7 % Ni) и в минералах метеоритного происхождения камасите и гэните (30—70 % Ni). Никель присутствует в природе и в виде сульфидов — миллерита  $\text{NiS}$ , пентландита  $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ ; арсенида — никелина  $\text{NiAs}$ ; реже сульфоарсенида — герсдорфита (никелевого блеска)  $\text{NiAsS}$ .

Наибольшие запасы никеля связаны с сульфидными медно-никелевыми рудами (0,3—2,0 % Ni). Последние являются также ценным полиметаллическим сырьем: кроме никеля и меди, они содержат  $\text{Co}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ , платиновые металлы.

Никель — типичный элемент ультраосновной магмы, для него характерно присутствие в магнезиальных изверженных породах, в которых он связан обычно с хромом. В дунитах, перидотитах, серпентинитах содержание никеля достигает 0,5 %. Богаты никелем силикаты — гарниерит и ревинскит. В гранитах и других кислых породах содержание никеля мало. Вторичные руды никеля представлены продуктами окисления сульфидов и арсенидов, например аннабергит (никелевый цвет). Повышенные количества никеля могут находиться в бурых железняках, частично связанных с основными силикатами. Ценным спутником никеля в окисленных рудах является кобальт.

Реже встречается никель в других минералах, например в фосфатах, где он сопровождается цинком, медью, хромом. В осадочных породах — глинах, сланцах, песчаниках — содержание никеля составляет обычно  $10^{-3}$  %. Содержание никеля в почвах зависит от характера пород, на которых образуются почвы, и в среднем составляет  $4 \cdot 10^{-3}$  %. В золе растений обычно находят около  $5 \cdot 10^{-4}$  % никеля.

Промышленное значение имеют сульфидные, силикатные и окисленные руды никеля.

Никель — химический элемент побочной подгруппы восьмой группы периодической системы Д. И. Менделеева, входящий в триаду железа. Относится к первому ряду переходных элементов. Его порядковый номер 28, атомная масса 58,71.

Природный никель состоит из пяти изотопов:  $^{58}\text{Ni}$  (67,76 %),  $^{60}\text{Ni}$  (26,16 %),  $^{61}\text{Ni}$  (1,25 %),  $^{62}\text{Ni}$  (3,66 %) и  $^{64}\text{Ni}$  (1,16 %). Последний изотоп с массовым числом 64 ( $T_{1/2} = 3 \cdot 10^{15}$  лет) излучает  $\beta$ -частицы. Изотопным составом объясняется меньшая атомная

масса природного никеля по сравнению с атомной массой кобальта 58,93, элемента с порядковым номером 27.

Электронная структура атома никеля  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ .

При воздействии на никель потока электронов или рентгеновского излучения большой энергии происходит возбуждение электронов глубинных  $K$ ,  $L$ -оболочек, следствием чего является испускание рентгеновского излучения. Интенсивность характеристического излучения пропорциональна содержанию элемента в исследуемом объекте, на чем основано определение никеля рентгеноспектральным методом. Для определения используют  $K_{\alpha}$ -линию с длиной волны 0,1658 нм.

Предел обнаружения никеля при определении рентгеноспектральным методом анализа составляет 0,001—0,004 %.

Конфигурация внешних электронов атома никеля соответствует  $3d^8 4s^2$ , т. е. атом никеля имеет два внешних электрона на  $4s$ -орбитали и незавершенную следующую оболочку:  $3d$ -орбиталь содержит восемь электронов вместо десяти. Два внешних  $4s^2$ -электрона легко отделяются, в результате чего образуется двухзарядный положительный ион. Энергия ионизации в ряду  $Ni \rightarrow Ni^+ \rightarrow Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$  соответствует 7,63; 18,15; 35,16 эВ. Высоким значением третьего потенциала ионизации объясняется трудность окисления ионов  $Ni^{2+}$ . Известны лишь немногие соединения, в которых никель имеет более высокие степени окисления (+3 и +4).

При испарении, диссоциации и возбуждении нейтральных или ионизованных атомов никеля в угольной дуге возникает линейчатый спектр, обладающий большим числом линий, наиболее интенсивные из которых расположены в ультрафиолетовой части ( $Ni$  341,48, 305,08 и 310,16 нм) и появляются в спектре дуги при содержании никеля около 0,001 %.

По скорости испарения из отверстия угольного электрода вместе с кобальтом и железом никель находится в средней части ряда летучести свободных элементов. Оксиды и сульфиды никеля восстанавливаются в угольной дуге до металла, восстановление сульфида замедленно. Карбонат никеля разлагается в угольной дуге с образованием оксида никеля [14, 37].

При атомизации соединений никеля в пламени воздух — ацетилен атомы никеля поглощают излучение определенной монохроматической частоты от постоянного источника света. На измерении степени поглощения излучения основан атомно-абсорбционный метод определения никеля. Работают по аналитической линии никеля 232,0 нм. Непосредственно из раствора, полученного после вскрытия навески, можно определить содержания 0,005 % и больше. Для меньших содержаний прибегают к экстракционному концентрированию.

Никель в электрохимическом ряду напряжений находится правее кобальта ( $E_0 = 0,250$  В). Поэтому он медленнее, чем железо и кобальт, реагирует с разбавленными кислотами. Серная и соляная кислоты медленно растворяют никель, разбавленная азотная — легко; концентрированная азотная кислота пассивирует ме-

талл. Щелочи, сода в водных растворах и расплавах не действуют на никель.

Известно несколько оксидов никеля. Оксид никеля (II) NiO светло-зеленовато-желтого цвета растворим при нагревании в азотной кислоте и в растворе гидроксида аммония благодаря образованию аммиачных комплексов  $Ni(NH_3)_4(H_2O)_2^{2+}$  и  $Ni(NH_3)_6^{2+}$ .

Оксиды никеля  $Ni_2O_3$  и  $Ni_3O_4$  — желто-серый и черно-коричневый соответственно — растворимы в серной и азотной кислотах с выделением кислорода и в соляной кислоте с выделением хлора.

С гидроксил-ионом в зависимости от условий ионы никеля образуют ряд соединений, проявляя склонность к образованию основных солей. Гидроксид никеля (II)  $Ni(OH)_2$  светло-зеленый, разлагается на оксид никеля (II) и воду при 230 °С. Растворим в кислотах и  $NH_4OH$ . В щелочной среде в присутствии сильных окислителей ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ) переходит в гидроксид никеля (III). Последний растворим в серной кислоте с выделением кислорода. Разлагается при нагревании до 138—140 °С.

Почти все соли никеля (II) и анионов сильных кислот хорошо растворимы в воде. Их растворы вследствие гидролиза обладают кислой реакцией. Сульфат никеля образует ряд кристаллогидратов:  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 4H_2O$ . Известны двойные сульфаты аммония и калия.

Двухзарядный ион никеля гидратирован, максимальное координационное число гидратации равно шести —  $Ni(H_2O)_6^{2+}$ . Гидратированные соли никеля имеют зеленую окраску. Со всеми галогенами никель, кроме простых солей  $NiF_2 \cdot 3H_2O$ ;  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ;  $NiBr_2 \cdot 6H_2O$ ;  $NiI_2 \cdot 6H_2O$ , образует двойные соли и комплексные соединения типа  $Me_3[NiF_6]$ .

Несмотря на то что для никеля наиболее распространенным является лишь одно состояние окисления, химия никеля не проста, так как имеют место сложные взаимопревращения различных структур. Особенности электронной конфигурации атома никеля, связанные с доступностью для образования связей *d*-электронов, обуславливают образование устойчивых комплексных соединений. Последние играют важную роль в аналитической химии никеля.

С аммиаком никель образует ряд комплексных соединений с максимальным координационным числом, равным 6, водные растворы которых окрашены в голубой цвет. В практике химического анализа используют образование аммиаков никеля для удерживания его в растворах при высоких значениях pH.

Для никеля характерна способность образовывать окрашенные соединения с рядом органических соединений, содержащих хелатные группировки, в основном диоксимные.  $\alpha$ -диоксими являются наиболее распространенными реагентами для обнаружения, отделения и определения никеля. В результате их взаимодействия с никелем образуются устойчивые внутрикомплексные соединения. Чаще других в анализе используют диметилглиоксим,  $\alpha$ -бензилдиоксим,  $\alpha$ -фурилдиоксим. Природа радикала оказывает влияние на свойства диоксиматов никеля, на их растворимость в воде и орга-

нических растворителях. В соединениях с  $\alpha$ -оксимами никель обычно проявляет степень окисления +2, но известны также его комплексные соединения с рассматриваемыми реагентами, в которых он проявляет более высокую валентность. Такие соединения получают в щелочной среде в присутствии окислителей.

Наиболее широко применяют диметилглиоксим для гравиметрического, а благодаря способности диметилглиоксимата никеля растворяться в органических растворителях и для фотометрического определения. Другие диоксими ( $\alpha$ -бензилдиоксим, диоксим 1,2-циклогександиона) позволяют выделять никель в более кислой среде, что делает способ избирательнее.  $\alpha$ -фурилдиоксим используют для выделения никеля и его фотометрического определения. В основу фотометрического метода определения положено также образование комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом.

Никель образует окрашенные соединения с азот- и серусодержащими органическими реактивами (ПАН, дитизон, рубановодородная кислота, диэтилдитиокарбамат), однако эти реакции малоизбирательны и используются в основном для отделения никеля или никеля в группе элементов.

Соединения никеля с нитрозо-нафтолами (1-нитрозо-2-нафтол, 2-нитрозо-1-нафтол) менее устойчивы, чем соединения кобальта, что позволяет устранять мешающее влияние никеля при экстракционно-фотометрическом определении кобальта промывкой экстракта 2М HCl [28].

Рубановодородная кислота дает с никелем (также с кобальтом и медью) окрашенное малорастворимое внутрикомплексное соединение, что используется для группового отделения указанных элементов.

Комплексные соединения никеля с дитизоном количественно экстрагируются хлороформом из растворов с pH 8—11, а комплексные соединения никеля с диэтилдитиокарбаматом натрия — органическими растворителями из растворов с pH 5—11. Они используются для концентрирования и фотометрического определения никеля.

Комплексоны с никелем образуют комплексные соединения, что используется для его титриметрического определения. Комплексоны III взаимодействуют с никелем в отношении 1:1.

Ионы никеля в водных растворах солей щелочных металлов и его комплексных соединений — аммиако- и роданидов, пиридина- и тиоцианатов — восстанавливаются до металла на капаящем электроде. Потенциал полуволны находится в интервале — 0,8—1,2 В. Ионы никеля дают хорошо выраженную волну в присутствии аммиака, на фоне ацетата аммония с добавкой роданида калия.

При определении в горных породах перед полярографированием на фоне  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{CaCl}_2$  приходится прибегать к отделению никеля от железа, титана, алюминия, марганца и других металлов, например, рубановодородной кислотой в присутствии ли-

монной кислоты. Обычно одновременно определяют медь, кадмий, цинк, кобальт.

Определение никеля производят в широком диапазоне содержания: десятки процентов для минералов, от 0,1 до 4 % для сульфидных и окисленных руд. Содержание никеля в горных породах, за редкими исключениями, составляет  $n \cdot 10^{-4}$  —  $n \cdot 10^{-1}$  %. Эти же содержания представляют интерес для геохимических исследований.

В зависимости от содержания используют спектрографические, фотометрические и атомно-абсорбциометрические методы анализа, причем при изучении известняков, доломитов и песчаников, крайне бедных никелем, для фотометрического и атомно-абсорбциометрического метода необходимо предварительное концентрирование никеля. Для повышенных концентраций никеля в рудах и минералах, кроме атомно-абсорбциометрического, применяют титриметрические и гравиметрические методы.

## 10.1. Химические методы определения никеля

### 10.1.1. Разложение никельсодержащих пород, руд и минералов

Окисленные руды никеля и многие никельсодержащие силикаты полностью разлагаются соляной кислотой. Сульфидные руды вскрывают азотной кислотой или царской водкой. При анализе мышьяковистых и сульфидных руд навеску перед обработкой кислотами рекомендуют осторожно прокалить для удаления большей части мышьяка и серы.

Неразлагаемые соляной кислотой силикаты обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами. Если необходимо, нерастворимый в кислотах остаток может быть переведен в раствор сплавлением с содой или пиросульфатом калия. Руды, не разлагаемые кислотами, например содержащие хромит, сплавляют с едкой щелочью и пероксидом натрия или с едким натром и нитратом калия.

От большинства элементов никель надежно отделяется осаждением диметилглиоксимом и другими  $\alpha$ -диоксимами ( $\alpha$ -бензилдиоксим,  $\alpha$ -фурилдиоксим). Железо (III), алюминий, хром (III), сурьму (III) и висмут удерживают в растворе добавлением тартрата, свинец — введением ацетата.

Групповой способ выделения никеля совместно с кобальтом и железом — осаждение раствором едкой щелочи, свободной от аммиака и солей аммония. Наилучший результат достигается при медленном вливании предварительно нейтрализованного едким натром раствора в избыток горячего раствора щелочи при помешивании. Добавление в едкую щелочь окислителя — персульфата, пероксида, гипобромита или гипохлорита щелочного металла — способствует количественному выделению никеля в осадок. Отделение никеля от тяжелых металлов осаждением их избытком аммиа-

ка следует избегать, так как никель может соосаждаться с полученными гидроксидами.

Для отделения никеля от железа, алюминия, титана используют методы их осаждения в виде гидроксидов или основных солей при определенной концентрации ионов водорода в растворе, создаваемой аммиаком, пиридином, уротропином, бензоатом аммония, карбонатом бария.

### 10.1.2. Гравиметрическое определение никеля с диметилглиоксимом

Большинство гравиметрических методов определения никеля основано на осаждении его  $\alpha$ -диоксиматов. В качестве осадителей применяют диметилглиоксим,  $\alpha$ -бензилдиоксим,  $\alpha$ -фурилдиоксим. Наиболее широко используемый диметилглиоксим  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$  позволяет отделить никель от большинства элементов. Диметилглиоксимат никеля количественно выделяется из слабоаммиачных, нейтральных или уксуснокислых растворов (рН 6,0—10,2). Осадок растворим в разбавленных растворах минеральных кислот, в растворах цианидов и в спиртовых растворах, содержащих более 40—50 % спирта (по объему). Совместно с никелем осаждается палладий.  $\alpha$ -Бензилдиоксимат никеля устойчив в более широком интервале рН (4,2—10,4) [28]. Применение  $\alpha$ -бензилдиоксима позволяет вести осаждение никеля из более кислой среды, что облегчает отделение алюминия, хрома и других элементов.  $\alpha$ -Фурилдиоксим более чувствительный реагент, чем диметилглиоксим;  $\alpha$ -фурилдиоксимат никеля содержит 11,85 % никеля [28]. Количественное осаждение происходит при рН 6,4—10,5.

Методика определения никеля с диметилглиоксимом рекомендована для определения никеля в рудах и горных породах при содержании его 0,05 % и более (Инструкция НСАМ № 42-Х).

Методика основана на осаждении диметилглиоксимата никеля из слабоаммиачного раствора и взвешивании полученного осадка. Для удерживания в растворе железа, алюминия и других элементов полуторных оксидов перед осаждением никеля прибавляют винную или лимонную кислоту. Однако при высоком содержании железа (железные руды), марганца (марганцевые руды) или алюминия осадок диметилглиоксимата никеля пересаждают.

Кобальт и медь образуют с диметилглиоксимом растворимые комплексные соединения. Присутствуя в растворе в больших количествах и связывая реагент, они замедляют осаждение никеля. В этом случае следует прибавлять достаточный избыток осадителя и после осаждения оставлять раствор до следующего дня. Слишком большой избыток диметилглиоксима вследствие плохой его растворимости может частично выпасть в виде белых кристаллов и увеличить массу осадка.

Спирт при содержании его в растворе более 50 % по объему несколько растворяет осадок диметилглиоксимата никеля, поэтому при необходимости введения большого количества диметилглиок-

сима следует применять более концентрированные его растворы.

Железо (II) не образует осадка с диметилглиоксимом, но окрашивает раствор в красный цвет. При стоянии или нагревании растворов, содержащих диметилглиоксим, винная кислота частично восстанавливает оксидное железо, и растворы окрашиваются в красный цвет, характерный для железа (II).

Металлы IV и V аналитических групп при высоком их содержании отделяют сероводородом. Небольшие количества меди, мышьяка и сурьмы и большие количества молибдена и ванадия не мешают определению никеля.

Частично осаждаются из слабоаммиачного раствора вместе с осадком диметилглиоксимата никеля палладий, золото и платина. Их влиянием можно пренебречь, так как содержание их в минеральном сырье незначительно.

Разложение соляной и азотной кислотами. Если в руде содержатся органические вещества или большое количество сульфидов, навеску 0,5—1 г осторожно прокаливают, а затем разлагают 15—20 мл HCl при нагревании. Затем приливают 5—10 мл HNO<sub>3</sub>, кипятят минут десять и выпаривают раствор досуха. Приливают 10 мл HCl и повторяют выпаривание. Сухой остаток смачивают 5—10 мл HCl, через 5 мин приливают 20—30 мл горячей воды, кипятят. Отфильтрованный нерастворимый остаток промывают горячей водой, подкисленной HCl. Если нет уверенности в полном переведении никеля в раствор, фильтр с нерастворимым остатком озоляют и остаток разлагают фтористоводородной и серной кислотами. Сухой остаток сплавляют с пиросульфатом калия, плав растворяют в соляной кислоте и раствор присоединяют к основному.

Разложение фтористоводородной и серной кислотами. Навеску 0,5—1 г в платиновой чашке обрабатывают 3—5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и 10—15 мл HF при нагревании, выпаривая до густых паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, дымят 3—5 мин. Дают остыть, смачивают стенки чашки водой и вновь выпаривают до полного удаления избытка H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Остаток смачивают 5—10 мл соляной кислоты и через 5 мин переносят содержимое чашки горячей водой в стакан, доводя объем раствора до 75—100 мл, и кипятят до растворения солей. Если остается нерастворимый остаток, то раствор фильтруют через фильтр «белая лента» и промывают осадок водой, подкисленной HCl.

К 200—250 мл раствора, полученного одним из указанных способов, приливают, в зависимости от количества присутствующих металлов аммиачной группы, 5—25 мл 10 %-ного раствора винной или лимонной кислоты и аммиак до слабощелочной реакции (в присутствии больших количеств кальция и магния лучше употреблять лимонную кислоту). Если при прибавлении аммиака раствор мутнеет или выпадает осадок, это свидетельствует о недостатке кислоты. Образовавшийся осадок растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, приливают еще 5—10 мл раствора винной (лимонной) кислоты и аммиак до щелочной реакции.

Раствор подкисляют несколькими каплями соляной кислоты, нагревают до 70—80 °С и приливают при перемешивании 1 %-ный свежеприготовленный спиртовой раствор диметилглиоксима (из расчета по 6—8 мл раствора на каждые 0,01 г никеля) с небольшим избытком. Затем добавляют по каплям при перемешивании 25 %-ный перегнанный аммиак до отчетливого запаха. Раствор проверяют на полноту осаждения, прибавляя 3—5 мл раствора диметилглиоксима, оставляют в теплом месте на 1—1,5 ч. При малом содержании никеля осадок выделяется только после тщательного перемешивания раствора и более продолжительного стояния (в течение ночи).

В присутствии больших количеств железа, алюминия и марганца осадок диметилглиоксимата никеля переосаждают. Отфильтровывают осадок через высушенный при 110—120 °С тигель с пористым дном № 3 и 4 или через тигель Гуча. Промывают холодной водой и высушивают в сушильном шкафу при 110—120 °С до постоянной массы.

Коэффициент пересчета диметилглиоксимата никеля на никель 0,2031, на оксид никеля 0,2586.

### 10.1.3. Титриметрическое определение никеля

Наиболее распространены титриметрические методы определения никеля, основанные на реакциях комплексообразования и осаждения.

Никель с комплексоном III образует комплексное соединение с отношением металла к лиганду 1 : 1 в широком интервале значений рН 2—10,5. Предложено много методик определения никеля в кислой и аммиачной средах, непосредственным титрованием раствором комплексона III и обратным титрованием солями магния, висмута, тория и других. Методики недостаточно избирательны, требуют во многих случаях предварительного выделения никеля.

Метод определения никеля с использованием титрованного раствора диметилглиоксима с применением в качестве индикатора диметилглиоксимной бумаги совмещает точность гравиметрического метода с быстрой титриметрической. Титрование ведут в слабоаммиачном растворе 0,01 или 0,04М растворах диметилглиоксима. Медь предварительно отделяют осаждением электролизом; железо (III) связывают в комплекс винной или лимонной кислотами [28].

### 10.1.4. Фотометрическое определение никеля

#### 10.1.4.1. Определение никеля с диметилглиоксимом

Методика рекомендована для определения 0,02—2 % никеля в минеральном сырье при содержании марганца не более 4—5 %, меди — не более 2—3 %, кобальта — не более 0,5 %\*.

\* Более низкие содержания никеля могут быть определены с предварительным концентрированием.

Методика основана на измерении интенсивности окраски комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом, образующегося в щелочной среде в присутствии окислителя буро-красного цвета, состав которого мало изучен (Инструкция НСАМ № 43-X [27]).

Максимум светопоглощения раствора окрашенного комплекса находится при  $\lambda = 460-470$  нм. Молярный коэффициент погашения растворов окисленного комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом 14 000. Изменение абсорбции раствора подчиняется закону Бера при концентрации никеля от 0,004 до 0,3 мг в 100 мл. Окраска растворов при соблюдении условий анализа устойчива в течение нескольких часов.

Определению никеля мешают элементы, образующие осадки в щелочной среде: железо (III), алюминий и титан, кальций, магний, марганец и др. Железо (III), алюминий и титан удерживают в фотометрируемом растворе введением тартрата калия-натрия (сегнетовой соли), магний и кальций — добавлением комплекса III.

Марганец (II) окисляется в щелочной среде кислородом воздуха до марганцовистой кислоты, которая выпадает в осадок. При содержании марганца выше 4—5 % он мешает определению никеля. В этом случае марганец следует предварительно осадить с гидроксидом железа из аммиачного раствора при окислении персульфатом аммония.

Комплекс тартрата железа (III) имеет собственную слабую окраску, которая накладывается на окраску комплекса никеля с диметилглиоксимом (6 мг железа можно принять за 4,5 мкг никеля) при содержании железа (III) выше 25 % и содержании никеля около  $10^{-2}$  %. Для устранения влияния окраски тартратного комплекса железа (III) абсорбцию испытуемого раствора измеряют относительно такого же объема раствора пробы, к которому добавлены все реактивы, кроме диметилглиоксима. Этот прием позволяет устранить также влияние хрома (VI) и ванадия (V), ионы которых в щелочных растворах окрашены в желтый цвет.

Железо (II), медь и кобальт образуют с диметилглиоксимом окрашенные комплексные соединения. Железо (II) в ходе анализа окисляется до железа (III) и при указанных выше условиях не мешает определению никеля. Окраска комплекса меди с диметилглиоксимом в 60 раз, а кобальта в 40 раз слабее окраски диметилглиоксима никеля. При высоких содержаниях меди (более 3 %) и кобальта (0,5 %) результаты определения никеля могут быть завышены.

Природные материалы разлагают обработкой соляной, азотной и серной кислотами. Во избежание потерь никеля с нерастворимым остатком в растворе при разложении добавляют фтористоводородную кислоту. В случае необходимости нерастворимый остаток может быть обработан отдельно.

*Реактив.* Стандартный раствор никеля. Раствор А: 0,1 г металлического никеля растворяют в 15 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1), выпаривают до 2—3 мл, добавляют 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и продолжают выпаривание до выделения паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Остывший раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают до метки водой. 1 мл раствора А содержит 0,1 мг никеля. Раствор Б: 50 мл раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 250 мл и доливают до метки 1 %-ной  $H_2SO_4$ . 1 мл раствора Б содержит 0,02 мг никеля.

Навеску 0,1—0,25 г разлагают кислотами, как указано ранее. Раствор вместе с нерастворимым остатком переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают водой до метки.

Раствор фильтруют и отбирают пипеткой 5—10 мл в колбу вместимостью 100 мл. Нейтрализуют избыток кислоты 5 %-ным раствором NaOH (до бурого цвета бумаги конго), добавляют по каплям HCl (1,19) до полного растворения гидроксидов, прибавляют 10 мл 20 %-ного раствора сегнетовой соли, 10 мл 5 %-ного раствора NaOH, 10 мл 5 %-ного раствора персульфата аммония, 10 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима в 5 %-ном NaOH и перемешивают раствор. Через 5 мин добавляют 20 мл 10 %-ного раствора комплексона III, доливают до метки 5 %-ным раствором NaOH и снова перемешивают. После добавления комплексона III растворяется осадок гидроксидов кальция и магния. Через 5—7 мин измеряют абсорбцию раствора на фотоколориметре с синим светофильтром относительно такой же аликвотной части испытуемого раствора, в которую добавляют все реактивы, кроме диметилглиоксима.

Одновременно с анализом выполняют контрольный опыт, который проводят через все стадии анализа, используя те же реактивы.

Содержание никеля определяют по градуировочному графику. Построение градуировочного графика ведут для интервала содержаний от 0,01 до 0,22 мг никеля, прибавляя те же реактивы, что в анализируемые пробы.

#### 10.1.4.2. Экстракционно-фотометрическое определение никеля с диметилглиоксимом

Методика рекомендована для анализа железных и медных руд, а с указанными ограничениями и для других видов минерального сырья. Из навески 1,0 г можно определить никель при содержании от 0,001 до 0,5 %.

Никель образует с диметилглиоксимом в щелочной среде осадок, который хорошо растворяется в несмешивающихся с водой органических растворителях (Инструкция НСАМ № 41-X [27]). Экстракт имеет желтую окраску. Максимум поглощения находится в ультрафиолетовой области около 350 нм. При экстрагировании 6 мл хлороформа или бензола из 50—60 мл водной фазы, имеющей рН 8—9, прямолинейность градуировочного графика сохраняется в пределах до 50 мг никеля.

Определению никеля мешают висмут, железо (III), золото, палладий, платина, марганец, медь и кобальт. Влияние висмута и железа (III), также образующих с диметилглиоксимом окрашенные соединения, устраняется вводимым в ходе анализа цитратом. Присутствие значительных количеств золота, палладия и платины мало

вероятно. В условиях определения никеля кобальт и медь частично извлекаются в органический слой. Марганец при его содержании более 25—30 мг также может экстрагироваться и снизить извлечение никеля. Влияние больших содержаний марганца и 20—25 мг кобальта и меди устраняют промыванием экстракта аммиаком, разбавленным водой в отношении 2 : 98.

Пробу разлагают кислотным способом. Часть исходного раствора, содержащую 5—50 мкг никеля, нейтрализуют до pH 8—9, добавляют диметилглиоксим, экстрагируют хлороформом или бензолом, промывают экстракт аммиаком и после разделения фаз фотометрируют. pH устанавливают по индикаторной бумаге.

Разложение пробы производят так же, как при определении кобальта. Аликвотную часть раствора, полученного при разложении навески, объемом 25 мл помещают в стакан вместимостью 100 мл, нейтрализуют аммиаком (1 : 1) по универсальной индикаторной бумаге до pH 8—9 и добавляют 2 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима в эталоне. Переносят содержимое в делительную воронку, добавляют 6 мл хлороформа или бензола и экстрагируют в течение 2 мин. После разделения фаз органический слой промывают аммиаком (2 : 98), сливают в сухую пробирку и измеряют его абсорбцию.

Содержание никеля рассчитывают по градуировочному графику, построение которого ведут по растворам, содержащим от 5 до 50 мкг никеля, проводя их по ходу анализа пробы. Экстракты эталонных растворов фотометрируют одновременно с анализируемыми.

## 10.2. Оптические спектральные методы определения никеля

### 10.2.1. Спектрографическое определение никеля

Методика рекомендована для определения никеля в горных породах, железных рудах, магнетите, хромите и оливине при содержании 0,05—0,99 % (Инструкция НСАМ № 106-С [27]).

При спектрографическом определении никеля в качестве буфера используют угольный порошок и карбонат бария, в качестве элемента сравнения — скандий. Анализ ведут способом трех эталонов (табл. 11). Одновременно определяют Co, V, Cr и Ti. Ход анализа аналогичен описанному в главе 7.

### 10.2.2. Квантометрическое определение никеля

Методика позволяет определять 0,001—0,1 % никеля в силикатных изверженных горных породах.

Методика заключается в испарении анализируемой пробы в электрической дуге переменного тока, в которую образец вводят способом воздушного дутья, и в измерении интенсивности спек-

ральных линий фотоэлектрическим способом с использованием квантометра (Инструкция НСАМ № 168-С [27]).

Буферная смесь состоит из карбоната натрия, диоксида кремния и графитового порошка. Анализ выполняется способом трех эталонов по относительной интенсивности спектральных линий. Эталоном сравнения служит медь. Методика предназначена для

Таблица 11

Аналитические линии никеля

Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых содержаний, %	Мешающие элементы	
		Линия, нм	Содержание, %
Ni I 305,082	0,001—0,03	Co 305,093	1
		V 305,089	0,1
		Hf 305,076	0,05
Ni I 310,188	0,003—0,1	—	—
Ni I 300,363	0,005—0,1	Ti 300,364	3
		Zr 300,374	1
Ni I 299,260	0,05—0,5	Mo 299,262	1
Ni I 282,129	0,1—3	W 282,131	15
		Ti 282,142	5

определения Co, Ni, Cr, V, Ti, Mn, Fe, Ga, Sr, Be, Sn и Sc. Работают по аналитической линии Ni I 341,47 нм. Определению мешают кобальт (Co I 341,47) при содержании 0,01 % и железо (Fe I 341,55) — 12 %.

Подробнее выполнение анализа изложено в главе 7.

### 10.2.3. Атомно-абсорбционное определение никеля

Метод атомной абсорбции пригоден для определения различных содержаний никеля. Обычно работают по линии никеля 232,0 нм, по которой достигается предел обнаружения 0,02 мкг/мл. Характеристическая концентрация для обедненного пламени воздух — ацетилен соответствует 0,1 мкг/мл [31]. Для достижения максимальной чувствительности необходима узкая спектральная ширина щели монохроматора, около 0,2 нм. При большей спектральной ширине щели ощущается влияние рядом расположенных неабсорбционных линий никеля 231,7 и 232,1 нм, которое приводит к искривлению градуировочного графика.

Кроме пламени воздух — ацетилен, возможно применение светильного газа, но горячее пламя следует предпочесть, так как в нем менее сказывается влияние сопутствующих элементов. В пламени оксид азота (I) — ацетилен помехи отсутствуют, но несколько повышается предел обнаружения.

Предел обнаружения никеля почти не зависит от степени обогащения пламени топливом, но образование атомов никеля различно по высоте пламени.

В присутствии повышенных содержаний железа, кальция, нат-

рия при работе в пламени воздух — ацетилен наблюдаются помехи от неселективного поглощения. Поэтому при определении низких содержаний никеля в целях повышения чувствительности и специфичности метода прибегают к предварительному экстракционному концентрированию. Экстрагируют органическими растворителями комплексные соединения никеля. Экстракция диэтилдитиокарбамата никеля из растворов с рН 9—10,5 позволяет определить содержание никеля 0,0002—0,01 %. Метод аналогичен описанному в разделе 9.2.4.

Методика атомно-абсорбционного определения никеля рекомендована для определения никеля в горных породах, рудах и технологических растворах при содержании 0,005—10 %. Она основана на измерении поглощения резонансного излучения нейтральными атомами никеля, образующимися в процессе атомизации при распылении раствора пробы в пламя [4]. Источниками возбуждения резонансного излучения служат спектральные лампы с полым катодом, высокочастотные типа ВСБ-2 и двухразрядные типа ЛК.

В работе используют стехиометрическое пламя воздух — пропан или воздух — ацетилен. Высота наблюдения (просвечиваемая зона пламени) составляет 5—10 мм от поверхности горелки. Градуировочный график линеен до содержания 15 мкг/мл никеля.

При определении содержаний никеля менее 0,01 % в присутствии в 1 мл 3 мг  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  каждого или в сумме учитывают неселективные помехи, применяя дейтериевый корректор или измеряя поглощение резонансной и близрасположенной нерезонансной линий и вводя соответствующую поправку в первое значение. При этом используют линии Ni 231,6 или Co 238,3 нм.

При работе в пламени воздух — ацетилен, навеске пробы 0,1 г и объеме раствора 100 мл влияние порообразующих и сопутствующих элементов не отмечено. Оптимальная навеска составляет 0,1—0,2 г. С увеличением навески появляются неселективные помехи. Увеличение навесок до 1,0 г нежелательно. При использовании пламени воздух — пропан — бутан навеска не должна превышать 0,1 г. (Для стабилизации режима горения пламени воздух — пропан применяют трехщелевую горелку.)

Кислотность анализируемого раствора поддерживают 0,5—1,0М по HCl. В анализируемых и стандартных растворах содержание кислоты, а для высокосолевых растворов и солей должно быть одинаковым.

Анализируемую пробу переводят в раствор в зависимости от ее состава обработкой смесями кислот или сплавлением со щелочными плавнями, как описано в главе 9.

*Реактив.* Стандартный раствор никеля с содержанием 1000 мкг/мл в 0,5М HCl. Последовательным разбавлением этого раствора указанной кислотой готовят растворы, содержащие 100, 10 и 1 мкг/мл никеля.

Определение никеля производят по аналитической линии 232,0 нм аналогично определению кобальта (см. раздел 9.2.3). Оба элемента могут быть определены из одной навески, одного раствора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ железных, марганцевых руд и агломератов/Ю. С. Ляликов, Н. С. Ткаченко, А. В. Добржанский, В. И. Сакунов). М., Металлургия, 1966.
2. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. Л., Госхимиздат, 1956.
3. Атомно-абсорбционное определение кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния и марганца в силикатных горных породах. Инструкция НСАМ № 172-ХС. М., ВИМС, 1980.
4. Атомно-абсорбционное пламенно-фотометрическое определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, никеля, железа и марганца в горных породах, рудах и технологических растворах. Инструкция НСАМ № 155-ХС. М., ВИМС, 1978.
5. Афонин В. П., Гуничева Т. Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск, Наука, 1977.
6. Багдасаров К. Н., Ахмедова Х. А., Тагаев О. А. Фотометрическое определение ванадия с помощью 4-(2-пиридилазо)-резорцина в присутствии пероксида водорода.—Завод. лаб., 1969, № 1, с. 16—18.
7. Базилевская Е. С., Варенцов И. М. Об определении окислов марганца различной валентности при их совместном нахождении в марганцевых рудах (на примере никопольских руд).—В кн.: Марганцевые месторождения СССР. М., 1967, с. 156—169.
8. Бусев А. И. Потенциометрическое определение марганца в марганцевых рудах, ферромарганце, нихроме и высокохромистых сталях.—Завод. лаб., 1948, № 10, с. 1198—1202.
9. Ватанабэ С. Определение окислов двух- и трехвалентного железа в присутствии окислов трех- и четырехвалентного марганца.—РЖХ, 1960, т. 24, № 7, с. 401—405.
10. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М., Мир, 1980.
11. Гумбар К. К. Определение закисного железа в турмалине.—В кн.: Химический анализ минералов. Л., 1966, с. 170—171.
12. Дедков Ю. М., Колузанова В. П., Киракосян А. К. Пикрамин-эпсилон как реагент для фотометрического определения меди (II).—Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, № 8, с. 1482—1485.
13. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. М., Мир, 1968.
14. Катченков С. М. Спектральный анализ горных пород. Л., Недра, 1964.
15. Клименко Ю. В., Федорова М. Н. Определение рудного и силикатного железа в железных рудах.—Завод. лаб., 1951, № 7, с. 789—796.
16. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Ч. 3: Химия переходных элементов. М., Мир, 1969.
17. Крошклина А. Б., Шилова Л. К., Бебешко Г. И. Изучение комплексобразования марганца (III) с пирофосфат-ионом.—Журн. аналит. химия, 1980, т. 35, № 2, с. 320—327.
18. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия марганца. М., Наука, 1974.
19. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия хрома. М., Наука, 1979.
20. Лайтинен Г. А. Химический анализ. М., Химия, 1966.
21. Магнитостатический метод исследования сильномагнитных минералов. Методические указания, № 8, М., ВИМС, 1981.
22. Методики фазового анализа, рекомендуемые для изучения вещественного состава различных типов железных руд/К. С. Криводубская, А. Б. Крош-

- кина, М. И. Попова, М. Н. Федорова.— В кн.: Изучение вещественного состава и обогатимости железных руд. М., 1976, с. 112—125.
23. *Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов.* Под ред. Г. В. Остроумова. М., Недра, 1979.
24. *Методы химического анализа минерального сырья.* М., ВИМС, 1977.
25. *Окура И.* Определение окислов железа.— РЖХ, 1960, т. 9, № 10, с. 845—849.
26. *Пахомова К. С., Волкова Л. П., Дернова В. А.* Определение меди в природных объектах.— В кн.: Методы химического анализа минерального сырья. М., 1975, вып. 14, с. 132—135.
27. *Перечень инструкций научного совета по аналитическим методам (НСАМ), изданных ВИМСом в 1965—1977 гг.* М., 1977.
28. *Пешкова В. М., Савостина В. М.* Аналитическая химия никеля. М., Наука, 1966.
29. *Пономарев А. И.* Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1961.
30. *Пономарев А. И.* Методы химического анализа железных титаномагнетитовых и хромовых руд. М., Наука, 1966.
31. *Прайс В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М., Мир, 1976.
32. *Практическое руководство по неорганическому анализу/В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт и др.* М., Госхимиздат, 1960.
33. *Природные и промышленные (технологические) типы железных руд/Ж. Я. Богачевская, В. М. Григорьева, Л. Г. Загоруйко и др.— В кн.: Изучение вещественного состава и обогатимости железных руд.* М., 1976, с. 9—33.
34. *Пятницкий И. В.* Аналитическая химия кобальта. М., Наука, 1965.
35. *Радиохимия хрома, мышьяка, кадмия и галогенов/Ж. Пайк, Г. Верд, Дж. Дево и др.* М., Мир, 1964.
36. *Рипан Н., Четяну И.* Неорганическая химия. М., Мир, 1972. Т. 2.
37. *Русанов А. К.* Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., Недра, 1978.
38. *Салли А.* Хром. М., Гос. науч.-техн. изд-во по черной и цветной металлургии, 1958.
39. *Славин Уолтер.* Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л., Химия, 1971.
40. *Сочеванова М. М.* Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексонометрии. М., Наука, 1969.
41. *Сырокоцкий В. С.* Методы анализа железных руд. Свердловск — Москва, Гос. науч.-техн. изд-во по черной и цветной металлургии, 1950.
42. *Фазовый химический анализ руд черных металлов и продуктов их переработки/М. Н. Федорова, К. С. Криводубская, Г. Н. Осокина, Т. И. Костоусова.* М., Недра, 1972.
43. *Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А.* Анализ руд цветных металлов. М., Гос. науч.-техн. изд-во по черной и цветной металлургии, 1963.
44. *Филиппова Н. А.* Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М., Химия, 1975.
45. *Финкельштейн Д. Н., Борецкая В. А.* Методы анализа минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1958.
46. *Цветков А. И., Вальяшихина Е. П., Пилоян Г. О.* Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М., Наука, 1964.
47. *Якубович А. Л., Зайцев Е. И., Пржиялговский С. М.* Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. М., Атомиздат, 1973.
48. *Lingane J., Karplus R.* New method for determination of manganese. — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1946, v. 18, N 3, p. 191.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>1. Железо. А. Б. Крошкина . . . . .</b>	<b>4</b>
1.1. Химические методы определения железа . . . . .	8
1.1.1. Разложение железосодержащих пород, руд и минералов . . . . .	8
1.1.2. Титриметрическое определение общего железа . . . . .	9
1.1.3. Фотометрическое определение общего железа . . . . .	16
1.1.4. Титриметрическое определение железа (II) . . . . .	20
1.1.5. Титриметрическое определение металлического железа . . . . .	24
1.1.6. Фотометрическое определение металлического железа . . . . .	26
1.2. Оптические спектральные методы определения железа . . . . .	27
1.3. Рентгеноспектральный метод определения железа . . . . .	28
1.4. Рентгенорадиометрический метод определения железа . . . . .	29
1.5. Нейтронно-активационный метод определения железа . . . . .	30
<b>2. Анализ железных руд. А. Б. Крошкина . . . . .</b>	<b>32</b>
2.1. Определение компонентов железных руд химическими методами . . . . .	33
2.2. Определение компонентов железных руд атомно-абсорбционным методом . . . . .	39
2.3. Определение компонентов железных руд рентгенорадиометрическим методом . . . . .	44
2.4. Фазовый анализ железных руд . . . . .	48
2.4.1. Определение рудного железа . . . . .	49
2.4.2. Определение силикатного железа . . . . .	54
2.4.3. Определение железа магнетита . . . . .	55
2.4.4. Определение железа сидерита . . . . .	58
2.4.5. Определение гидроксидов железа . . . . .	60
2.4.6. Определение железа гематита в присутствии легкорастворимых силикатов . . . . .	61
2.4.7. Определение минералов железных руд рентгенодифрактометрическим методом . . . . .	62
<b>3. Марганец. А. Б. Крошкина . . . . .</b>	<b>64</b>
3.1. Химические методы определения марганца . . . . .	67
3.1.1. Разложение марганецсодержащих пород, руд и минералов . . . . .	67
3.1.2. Гравиметрическое определение марганца . . . . .	68
3.1.3. Титриметрическое определение марганца . . . . .	68
3.1.4. Фотометрическое определение марганца . . . . .	75
3.2. Оптические спектральные методы определения марганца . . . . .	80
3.2.1. Спектрографическое и квантометрическое определение марганца . . . . .	80
3.2.2. Атомно-абсорбционное определение марганца . . . . .	80
3.3. Рентгеноспектральный метод определения марганца . . . . .	81
3.4. Рентгенорадиометрический метод определения марганца . . . . .	81
<b>4. Анализ марганцевых руд. А. Б. Крошкина . . . . .</b>	<b>83</b>
4.1. Определение компонентов марганцевых руд . . . . .	83
4.2. Фазовый анализ марганцевых руд . . . . .	91
4.2.1. Определение марганца манганокальцита . . . . .	92
4.2.2. Определение марганца родохрозита . . . . .	93
4.2.3. Определение оксидов марганца . . . . .	93
4.2.4. Определение силикатного марганца . . . . .	93
4.2.5. Определение манганита в присутствии пиролюзита и псиломелана . . . . .	94

<b>5. Хром.</b> <i>В. А. Хализова</i> . . . . .	95
5.1. Химические методы определения хрома . . . . .	100
5.1.1. Разложение хромсодержащих пород, руд и минералов . . . . .	100
5.1.2. Титриметрическое определение хрома . . . . .	101
5.1.3. Фотометрическое определение хрома . . . . .	102
5.1.4. Полярографическое определение хрома . . . . .	105
5.2. Оптические спектральные методы определения хрома . . . . .	105
5.2.1. Спектрографическое определение хрома . . . . .	105
5.2.2. Атомно-абсорбционное определение хрома . . . . .	106
5.3. Рентгенорадиометрический метод определения хрома . . . . .	108
5.4. Нейтронно-активационный метод определения хрома . . . . .	111
<b>6. Анализ хромитов.</b> <i>В. А. Хализова</i> . . . . .	111
<b>7. Титан.</b> <i>И. А. Столярова, Н. Ю. Бунакова, В. Н. Топорский</i> . . . . .	119
7.1. Химические методы определения титана . . . . .	121
7.1.1. Разложение титансодержащих пород, руд и минералов . . . . .	121
7.1.2. Титриметрическое определение титана . . . . .	122
7.1.3. Фотометрическое определение титана с диантипирилметаном . . . . .	124
7.2. Оптические спектральные методы определения титана . . . . .	127
7.2.1. Спектрографическое определение титана . . . . .	127
7.2.2. Квантометрическое определение титана . . . . .	129
7.2.3. Атомно-абсорбционное определение титана . . . . .	132
7.3. Рентгеноспектральный метод определения титана . . . . .	133
<b>8. Ванадий.</b> <i>Н. И. Шувалова, И. А. Столярова, Н. Ю. Бунакова</i> . . . . .	134
8.1. Химические методы определения ванадия . . . . .	137
8.1.1. Разложение ванадийсодержащих пород, руд и минералов . . . . .	137
8.1.2. Гравиметрическое определение ванадия . . . . .	139
8.1.3. Титриметрическое определение ванадия . . . . .	139
8.1.4. Фотометрическое определение ванадия . . . . .	142
8.2. Оптические спектральные методы определения ванадия . . . . .	147
8.2.1. Спектрографическое определение ванадия . . . . .	147
8.2.2. Квантометрическое определение ванадия . . . . .	148
8.2.3. Атомно-абсорбционное определение ванадия . . . . .	148
8.3. Рентгенорадиометрический метод определения ванадия . . . . .	149
<b>9. Кобальт.</b> <i>И. А. Столярова, Н. Ю. Бунакова</i> . . . . .	151
9.1. Химические методы определения кобальта . . . . .	155
9.1.1. Разложение кобальтсодержащих пород, руд и минералов . . . . .	155
9.1.2. Гравиметрическое определение кобальта . . . . .	157
9.1.3. Титриметрическое определение кобальта . . . . .	157
9.1.4. Фотометрическое определение кобальта с нитрозо-Р-солью . . . . .	160
9.2. Оптические спектральные методы определения кобальта . . . . .	163
9.2.1. Спектрографическое определение кобальта . . . . .	163
9.2.2. Квантометрическое определение кобальта . . . . .	163
9.2.3. Атомно-абсорбционное определение кобальта . . . . .	164
9.2.4. Экстракционное атомно-абсорбционное определение кобальта . . . . .	166
9.3. Нейтронно-активационный метод определения кобальта . . . . .	167
<b>10. Никель.</b> <i>И. А. Столярова, Н. Ю. Бунакова</i> . . . . .	168
10.1. Химические методы определения никеля . . . . .	172
10.1.1. Разложение никельсодержащих пород, руд и минералов . . . . .	172
10.1.2. Гравиметрическое определение никеля с диметилглюксимом . . . . .	173
10.1.3. Титриметрическое определение никеля . . . . .	175
10.1.4. Фотометрическое определение никеля . . . . .	175
10.2. Оптические спектральные методы определения никеля . . . . .	178
10.2.1. Спектрографическое определение никеля . . . . .	178
10.2.2. Квантометрическое определение никеля . . . . .	178
10.2.3. Атомно-абсорбционное определение никеля . . . . .	179
Список литературы . . . . .	181

70 коп.

103 1

4103

**НЕДРА**