

Е. Н. Варасова

Полярографический анализ минералов

(Государственный институт прикладной химии, Ленинград)

В последнее время применение полярографического метода для качественного и количественного анализа приобретает все большее значение. Метод этот особенно эффективен там, где мы имеем дело с чрезвычайно разбавленными растворами (например природные воды, котельные воды и т. д.), с определением компонентов, находящихся в небольших количествах по отношению к основному компоненту (например примеси в металлах, солях и т. д.) или тому, где анализ обычными химическими методами затруднен или слишком продолжителен. По последнему из указанных соображений в конце 1936 г. в ГИПХ была начата разработка полярографического метода анализа руд, первым этапом которой и является настоящее сообщение.

Полярографический количественный метод анализа является относительным методом. Он основан на том, что высота диффузионного тока („волны“) h_x исследуемого вещества концентрации x сравнивается с высотой диффузионного тока h_c , полученного в растворе с известной концентрацией c („стандарт“), искомая концентрация рассчитывается из простой пропорции:

$$\frac{x}{c} = \frac{h_x}{h_c}$$

Высота волны определяемых ионов не является только функцией концентрации этих ионов (при условии постоянной температуры и скорости капания ртути), но на нее оказывают влияние и посторонние ионы, присутствующие в растворе (1). Поэтому для правильного соотношения между высотами волн и концентрацией необходимо, чтобы концентрация посторонних ионов была постоянной и достаточной для создания хорошей электропроводности раствора, т. е. необходимо иметь избыток индифферентного электролита (солей Na^+ , K^+ , NH_4^+ (R), N^- и т. д.).

В случае анализа металла, где, после его растворения, индифферентного электролита в растворе не имеется, необходимо создавать такую фазу искусственно. Для этого удобнее всего приготовить ряд концентрированных растворов различных индифферентных электролитов, которые затем и смешивать с исследуемым раствором. Определив сначала в таких индифферентных электролитах высоты волн для различных концентраций отдельных компонентов, входящих в исследуемый раствор, можно вычертить кривую зависимости высоты волны каждого компонента от концентрации. Беря в дальнейшем всегда, такие же, одинаковые объемные соотношения индифферентного электролита и исследуемых растворов, можно находить искомую концентрацию гра-

фически. Такой способ «основного раствора» (Grundlösung) и применил очень удачно Н. Нohn (2) в своем методе полярографического анализа латуни.

Если мы имеем дело с рудой, то, в большинстве случаев, после ее обработки в растворе уже имеется достаточное количество индифферентного электролита, поэтому введение его не нужно, а иногда даже вредно. При этом концентрация индифферентного электролита не известна и меняется для каждого отдельного случая. Здесь нельзя работать также способом простого сравнения, так как создать такую же точно среду для стандартного раствора невозможно.

В таком случае наиболее удобным является определение высоты волны непосредственно в исследуемом растворе, а затем в том же растворе с добавлением стандарта. Для избежания изменения среды необходимо, чтобы объем добавляемого стандарта был мал по отношению к объему исследуемого раствора (например 1:9; 1:10). При таком способе работы, способе «добавления стандарта» искомая концентрация x рассчитывается по формуле:

$$x = \frac{c \cdot h_x}{h_a - \frac{m}{m+n} \cdot h_x}$$

где c — концентрация стандарта,

h_x — измеренная высота волны в растворе x ,

h_a — то же в растворе x + стандарт,

$\frac{m}{m+n}$ — поправка на разведение (т. е. m — число миллилитров раствора и n — число миллилитров стандарта).

Такой способ работы и был принят нами для анализа медноникелевой руды.

Экспериментальная часть

Прибор, на котором мы работали (рис. 1), был изготовлен Геохимсектором ЦНИГРИ (Ленинград) по образцу заграничного прибора, описание и схема которого даны в книге Я. Гейровского (3) и в статье Е. Варасовой (4).

Гальванометр был обычный зеркальный (Физический институт ЛГУ) с чувствительностью $0,98 \cdot 10^{-9}$ а/мм, периодом колебания $T = 7$ сек., внутренним сопротивлением $R_g = 478$ ом и критическим $R_c = 1850$ ом.

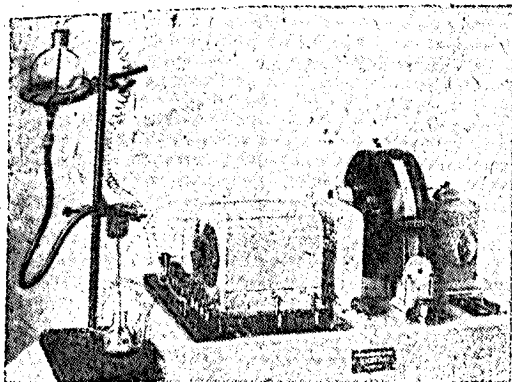


Рис. 1. Полярограф Геохимсектора ЦНИГРИ

В полярографической литературе имеются работы, указывающие на возможность определения как меди (5), так и никеля (6). Но авторы этих работ имели дело с синтетическими растворами и специально вопросом количественного определения меди и никеля в рудах при совместном присутствии никто не занимался. Потенциалы восстановления меди и никеля довольно далеки друг от друга ($\Delta E = \sim 1,0$ в), поэтому заранее можно было сказать, что совместное определение этих металлов не вызовет особенных затруднений. Кроме того в рудах они присутствуют примерно в одинаковых количествах, что тоже благоприятно для полярографического анализа, так как определение никеля в присутствии большого количества меди (больше 20:1) требует или удаления ее из раствора, или перевода в комплекс, восстанавливающийся при потенциале отрицательнее потенциала никеля ($E_{Cu} = +0,05$ в, $E_{Ni} = -1,06$ в).

Прежде всего нами был проверен способ добавления стандарта. Для этого приготовленные растворы анализировались обычным методом (медь — электролитически, никель — осаждением диметилглиоксимом), а затем как исследуемые растворы, так и исследуемые растворы с добавлением стандарта подвергались поляризации на ртутном капельном катоде. Результаты, приведенные в табл. 1, получились вполне удовлетворительные.

Таблица 1

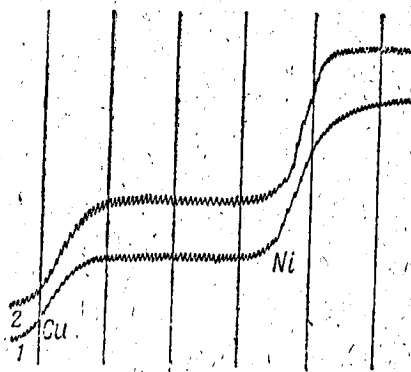
Компонент	Концентрация в г/л, определяемая		Относительная ошибка %
	химически	полярнографически	
Cu	0,103	0,101	-2,0
Ni	0,311	0,309	-0,7
		0,313	+0,7

Для разложения никелевой руды можно пользоваться или сплавлением, или разложением плавиковой кислотой или царской водкой. Так как нас интересовала только полярографическая часть, т. е. анализ раствора, мы этим вопросом специально не занимались, но в большинстве случаев пользовались последним способом, убедившись предварительно, что медь и никель извлекаются полностью. Для проверки полноты разложения незначительный осадок, оставшийся после разложения руды, отфильтровывался, промывался горячей водой и снова подвергался двукратному разложению царской водкой. Ни при применении диметилглиоксима, ни при анализе полярнографом медь и никель обнаружены не были. Кроме того был сделан анализ того же образца сплавлением с $K_2S_2O_8$ и разложением. Оба способа дали совпадающие результаты.

Анализ руды мы проводили следующим образом: навеска около 1 г обрабатывалась 2 раза царской водкой и выпаривалась с соляной кислотой. Так как железо, находящееся в руде, дает волну в начале кривой и этим мешает определению меди, необходимо было предварительно удалить его из раствора. Поэтому мы осаждали железо аммиаком и раствор вместе с осадком перенесли в мерную колбу на 250 мл. Затем отбирали пробы для анализа, пропускали водород (рис. 2) для удаления кислорода и подвергали растворы поляризации на ртутном капельном катоде¹.

Определение меди из нейтральных или кислых растворов неудобно, так как медь выделяется сразу же при включении тока, но с аммиаком и медь, и никель образуют комплексы, которые хорошо определяются на полярнографе (рис. 3). Медь при этом образует две волны, одну сразу же в начале кривой, а другую примерно при 0,4 в. Мы пользова-

¹ Для удаления кислорода можно пользоваться добавлением к исследуемым растворам сульфита, что сокращает время проведения анализа. Как видно из рис. 2, присутствие SO_3^{2-} (кривая 1) не мешает определению меди и никеля из аммиачных растворов.

Рис. 2. Полярнограмма определения меди и никеля: 1 — при добавлении SO_3^{2-} , 2 — при пропускании H_2 .

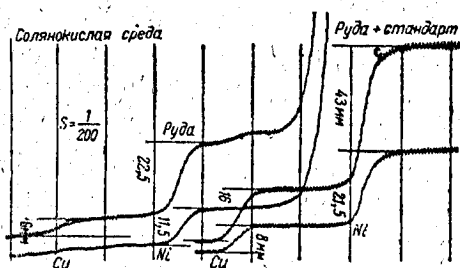


Рис. 3. Полярограмма определения меди и никеля из аммиачных растворов

лись для расчетов только второй волной и поэтому начинали поляризацию наших растворов от $-0,15$ в (приложенной э. д. с.)

Для того чтобы убедиться, не происходит ли окклюдирование никеля и меди осадком при осаждении железа и алюминия аммиаком, отфильтрованный осадок промывался водой, растворялся в соляной кислоте, железо снова осаждалось аммиаком и раствор подвергался полярографическому анализу. Кроме того, производили пробу диметилглиоксимом на никель. Ни тем, ни другим способом медь и никель обнаружены не были.

Так как фильтрование и отмывание осадка гидрата окиси железа занимает много времени и приводит к излишнему разведению раствора, мы рекомендуем переносить осадок вместе с раствором в мерную колбу. Для выяснения вводимой при этом ошибки был определен по отстаиванию объем осадка. Полученные 2 опыта показали следующее: 1) навеска 10 г, объем осадка 90 мл; 2) на-

веска 1,97 г, объем осадка 21 мл, т. е. в среднем 10 мл на 1 г руды, которую мы обычно растворяли в 250 мл. Так как осадок гидрата окиси железа чрезвычайно рыхлый и объемистый и большую часть его объема надо отнести за счет самого раствора, то величина вводимой таким образом погрешности находится в пределах ошибки опыта.

В качестве стандарта применялся раствор с концентрацией 0,0289 г Ni на 100 мл (0,00985) + 0,0259 г Cu на 100 мл (0,00815 н.); 1 мл этого раствора добавлялся к 9 мл исследуемого раствора.

Расчет процентного содержания никеля и меди в руде производился по формуле:

$$\% \text{Ni, Cu} = \frac{c \cdot r \cdot h_x}{g \left(h_a - \frac{m}{m+n} h_x \right)},$$

где c — концентрация стандарта (г/100 мл);
 g — навеска в г;

r — разведение в мл;

h_x — высота волны раствора x ;

h_a — высота волны раствора x + стандарт;

$\frac{m}{m+n}$ — поправка на разведение от добав-

ления стандарта (в нашем случае $\frac{9}{10}$).

Полученные данные представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, воспроизводимость, хорошая и ошибка параллельных анализов

Таблица 2

№ п/п	Количество грамм руды в мл раствора	Определение никеля					Определение меди				Определенная химически концентрация в %	
		S чувств. гальвано-метра	h_x в мм	h_a в мм	c в %	ошибка в %	S чувств. гальвано-метра	h_x в мм	h_a в мм	c в %	никеля	меди
1	1,1138 в 250 ...	$\frac{1}{200}$	22,5 22,0	43,0 43,0	0,64 0,62	1,7 1,7	$\frac{1}{200}$	6,0 6,0	16,0 16,0	0,26 0,26	0,60	0,25
				ср. 0,63						0,26		
2	0,9086 в 250 ...	$\frac{1}{200}$	19,5 19,5	42,0 43,0	0,64 0,61	3,3 1,7	$\frac{1}{200}$	4,5 4,5	16,0 16,0	0,27 0,27	0,60	0,25
				ср. 0,62								
3	1,9700 в 500 ...	$\frac{1}{200}$	12,0 14,0	39,0 ¹ 30,0	0,61 0,59	1,7 3,3	$\frac{1}{50}$	13,0 13,0	53,0 53,0	0,21 0,21	0,60	0,25
				ср. 0,60						0,21		
4	1,1735 в 200 ...	$\frac{1}{200}$	25,0 25,0	46,0 46,0	0,53 0,53	0 0	$\frac{1}{200}$	6,0 6,0	17,0 17,0	0,23 0,23	0,55	0,24
				ср. 0,53								

¹ Добавлялся стандарт концентрации 0,0578 г/100 мл.

² Определения №№ 1—3 производились на одном образце.

для одного и того же опыта не превышает 3,5%, ошибка же параллельных опытов не превышает 5%, что как раз и лежит в пределах точности полирографического анализа вообще.

По нашим подсчетам весь анализ (от момента взятия пробы) занимает² около 1,5 часов и может быть еще ускорен при серийных анализах и при условии взятия меньшей навески (порядка 0,5—0,1 г), так как этим уменьшается время разложения, а на точность полярографического анализа такое уменьшение концентрации раствора не окажет влияния. Кроме того, для двух параллельных определений достаточно 50 мл раствора, поэтому вся навеска может быть растворена в 50—100 мл.

Выводы

Большая чувствительность полярографического метода позволяет определять растворы концентрации 10^{-5} мол., т. е. содержание меди и никеля порядка 0,005 г/л. Таким обра-

² Взятие раствора и подготовка прибора — 10 мин., снятие полярограммы и проявление — 15 мин., расчет — 5 мин.

Таким образом собственно полиэрографическое определение меди и никеля занимает 30 мин. Остальное же зависит от руды и зависит перевода ее в раствор, т. е. времени, затрачиваемого для подготовки раствора и для обычного анализа с тем только различием, что здесь оно несколько сокращается, так как навеска, требуемая для полиэрографического анализа меньше, чем для обычного.

зом разработанным методом полярографического определения меди и никеля при совместном присутствии применительно к медно-никелевым рудам при условии растворения 0,1—0,5 г руды в 50—200 мл могут уже быть определяемы 0,01% Ni и 0,01% Cu в руде с точностью 2—5% относ. Продолжительность анализа от момента взятия пробы около 1,5 час.

Метод этот может быть с успехом применен для анализа различных медно-никелевых руд, где содержание никеля составляет не меньше 5% по отношению к меди.

В экспериментальной работе принимала участие Л. И. Шеталова.

Получена 19/V 1937

Литература

1. D. Ilković, Coll. of Cz. Chem. Comm., 8, 13, 1936.
2. H. Hohn, Z. Elektroch., 43, 127, 1937.
3. Я. Гейровский, Полярограф, теория и практическое применение, ОНТИ, Ленинград, 1937.
4. Е. Варасова, В книге „Современные физико-химические методы химического анализа“, II вып., 1935.
5. K. Suchy, Coll. of Cz. chem. Comm., 3, 354, 1931.
6. I. Prajzler, Coll. of Cz. chem. Comm., 3, 406, 1931.

Г. А. Маркова

К методике определения фтора в присутствии аморфной кремнекислоты

(Химическая лаборатория горно-рудного сектора НИУИФ)

Для определения фтора в присутствии аморфной кремневой кислоты мы имеем следующие способы:

1) сплавление и определение фтора по Бергелиусу-Розе (1, 2); этот метод часто дает неправильные результаты и очень кропотлив и трудоемок, поэтому он начинает выходить из аналитической практики;

2) метод Штарка-Ховлея (4, 6, 8) в виде-изменении Рейнольдса и Джекоба (11), основанный на применении кислой экстракции сплава, причем фтор в присутствии P_2O_5 извлекается полностью и затем определяется весовым путем в виде $PbFCl$; метод является одним из наиболее точных, но продолжителен и для массовой работы трудно применим;

3) сплавление, комбинированное с отгонкой фтористого кремния по Лейнингену в модификации Буркхарта (3, 7); сплавление ведется при температуре 630—650° в дорожной аппаратуре и определение фтора в дес-

тиллате производится потенциометрически; одно определение занимает 5—6 час.:

4) перерогонка фтора в виде H_2SiF_6 по Тананаеву (10, 12) со слабой серной кислотой; метод достаточно точен для объектов, не содержащих аморфной кремневой кислоты, но в присутствии даже небольших количеств последней дает непостоянные и пониженные результаты.

5) метод Виллард-Винтера (13), основанный на отгонке фтора в виде H_2SiF_6 из разбавленной хлорной кислоты и дальнейшем титровании фтора в отгоне азотнокислым то-рием.

Последний метод рекомендуется авторами для анализа на фтор природных фосфатов и золы растений и по литературным данным единогласно признается наиболее точным при определении фтора в фосфатных минералах в присутствии аморфной кремнекислоты (15, 18, 19, 20). В описании авторов метод не требует особой аппаратуры, прост и быстр по