

Р. СТЕЙНТОН

**БЫСТРЫЕ
МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СЛЕДОВ
ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ
ГЕОХИМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЯХ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО

«М И Р»

**RAPID
METHODS
OF
TRACE
ANALYSIS**

FOR GEOCHEMICAL APPLICATIONS

*R. E. Stanton, D. I. C.
Research Fellow in Applied Geochemistry
Imperial College, London*

EDWARD ARNOLD (PUBLISHERS) LTD. LONDON

1966

543
580.4

Р. Стейнтон

БЫСТРЫЕ МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЯХ

~~20454~~

17572

Перевод с английского

Н. П. ПОПОВА

Под редакцией

В. В. АРНОЛЬДОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

1969



Книга представляет собой сборник быстрых методов определения следов элементов, применяемых при геохимических исследованиях почв и осадочных образований, а также для анализа горных пород и растений. Методы предназначены для использования их в полевых условиях мало-квалифицированным персоналом. В книге описаны аналитические приемы — подготовка проб, оборудование, приготовление растворов, их очистка и т. д. Основная часть работы посвящена рабочим приемам определения 25 важнейших элементов (As, Au, Ba, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Ge, Hg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, U, Fe, V, W, Zn). Упрощение аналитических операций позволило резко повысить производительность труда лабораторных работников.

Справочник представляет большую ценность для геохимиков, геологов, химиков и специалистов, занимающихся анализом осадочных образований, почв и горных пород.

Редакция литературы по вопросам геологических наук

Общая эффективность геологических исследований, проводимых на обширных пространствах нашей страны, в значительной мере зависит от объема и качества первичной информации, которую геологи собирают на месте, в поле. Помочь геологам быстро получать достоверные геохимические сведения и призвана настоящая книга, обобщающая практический опыт английских и американских исследователей по определению следов различных химических элементов в почвах, грунтах и горных породах. И здесь прежде всего необходимо подчеркнуть основное достоинство книги — она содержит проверенные на практике ценные данные и советы, описание тщательно отобранных и оправдавших себя методов, которые широко и успешно применялись как английскими геохимиками, так и сотрудниками Геологической службы США и были признаны вполне надежными. Знакомство с рекомендуемыми автором апробированными быстрыми методами химического анализа, применяемыми за рубежом, несомненно, будет весьма полезным для советских геологов, геохимиков и химиков-аналитиков, причем главным образом для тех из них, кто занимается практической работой в сложных полевых условиях.

Совершенно очевидно, что на месте поисков успешно выполнить минералогический, качественный и полуколичественный анализы можно только при наличии удобной и достаточно оснащенной полевой химической лаборатории. Устройству такой лаборатории автор уделяет значительное внимание в самом начале изложения. Описываемое в книге лабораторное оборудование несложно; в то же время оно позволяет

проводить все необходимые операции вполне уверенно и, что особенно ценно, очень быстро. Благодаря сочетанию удобного оборудования и простых методик определения элементов обеспечивается высокая производительность работы — до ста определений в день.

Тем не менее хотелось бы обратить внимание на то, что рекомендуемое автором оборудование для лаборатории, хотя оно и проверено в практической работе, не следует считать окончательно отработанным и незаменимым. Более того, применение описанных в книге методик в наших условиях может и должно быть приспособлено к имеющемуся лабораторному оборудованию или оборудованию, соответствующим образом модернизированному. В первую очередь надо использовать хорошо известное отечественное лабораторное оборудование, сконструированное специально для геологических исследований в полевых условиях¹.

Что касается основных аналитических приемов, рассматриваемых в гл. 1, то они, как справедливо отмечает автор, действительно не могут удовлетворить химика-аналитика в обычной практике, но в особых условиях полевых геологических работ применение их вполне оправдано — они обеспечивают необходимую точность и позволяют предельно упростить операции. Автор описывает приемы отбора проб, указывает стандартные отклонения для различных измерений, способы получения раствора для анализа и особенности обработки этого раствора, приготовления и очистки необходимых реагентов, указывает на меры предосторожности, которые нужно соблюдать при работе. Эти несомненно полезные сведения желательно дополнить, обратившись к имеющимся отечественным руководствам по общей технике лабораторных работ и особенно по технике выполнения обычных определе-

¹ Описание полевых геологических лабораторий и ценные указания по их оборудованию можно найти в следующих книгах: П. М. И с а к о в, Полевой качественный анализ руд и минералов. Руководство для геологов, Госгеолиздат, 1950; П. М. И с а к о в, Полевая походная химическая лаборатория, Госгеолтехиздат, 1955; П. И. В о с к р е с е н с к и й, Полевая походная химическая лаборатория типа МИЦМ и 3-3, Госгеолтехиздат, 1958; П. И. В о с к р е с е н с к и й, Аналитические реакции между твердыми веществами и полевой химический анализ, Госгеолтехиздат, 1963.

ний, проводимых в химико-аналитических лабораториях геологической службы¹.

Весьма важную роль при геохимических исследованиях играет точность анализа на пороге низких концентраций. Этому вопросу посвящена гл. 2 «Статистический контроль анализа», в которой подробно рассмотрены два наиболее приемлемых метода контроля точности проводимого анализа.

Реагенты для колориметрирования описаны автором в гл. 3 хотя и сжато, но достаточно полно и, как правило, с указанием их свойств и химических формул, а в ряде случаев также и методов получения и очистки важнейших реагентов. Необходимо заметить, что иногда автор приводит формулы соединений, несколько отличающиеся от принятых в нашей литературе или грешащие неточностями. Эти неточности были исправлены при редактировании перевода. В необходимых случаях к тексту даны примечания.

В гл. 4 освещаются вопросы чистоты применяемых реагентов, их токсичности и техники безопасности при работе с ними. Следующая глава содержит описание методов разложения проб (кислотное разложение, кислотное сплавление, щелочное сплавление и разложение аммонийными солями).

Наконец, последняя глава (6) полностью посвящена методам определения отдельных элементов (здесь описаны методы определения 25 важнейших элементов) по проведению того или иного анализа. При подготовке текста перевода последовательность расположения разделов, относящихся к отдельным элементам, для удобства читателей была перестроена в соответствии с русским алфавитом (у автора эти разделы даны в порядке латинского алфавита).

Подробное описание рекомендуемых методик с кратким изложением сущности протекающих реакций

¹ Ценные сведения об особенностях выполнения аналитической работы в системе геологоразведочной службы читатель может найти, например, в книге В. А. Мейке «Руководство для препараторов химико-аналитических лабораторий» (Госгеолтехиздат, 1956). Необходимые сведения по общей технике лабораторных работ содержатся в книге П. И. Воскресенского «Техника лабораторных работ» (Изд-во «Химия», М., 1964), в работе Е. В. Аринушкиной «Руководство по химическому анализу почв» (Изд-во МГУ, 1961) и других трудах.

дает возможность, как правильно подчеркивает автор книги, проводить работу даже лицам, не имеющим специальной химической подготовки. Автор книги отмечает и возможности внесения изменений в рекомендуемые методы, пути их совершенствования при сохранении общих условий проведения анализа. Но такой творческий подход будет возможен только в том случае, если химику-аналитику удастся подкрепить практический опыт глубокими знаниями теории. В ходе изложения автор делает ссылки на соответствующую литературу, включающую доступное советским читателям руководство Сендела, переведенное на русский язык¹.

При работе с книгой могут возникнуть и отдельные трудности, связанные с необходимостью замены некоторых реактивов английского производства и принятой в Англии квалификации, но эти трудности легко преодолеть, подобрав соответствующие отечественные реактивы на основании имеющихся о них сведений. Для более широкого ознакомления с теоретическими и практическими аспектами обсуждаемой проблемы, и в частности с характеристиками применяемых в советских лабораториях реактивов и требованиями к ним, необходимо воспользоваться справочниками, пособиями и монографиями советских авторов².

В заключение хотелось бы выразить надежду, что эта небольшая книга окажется надежным помощником геологов и геохимиков, их верным спутником при геологических исследованиях в самых далеких краях нашей страны.

¹ Е. Сендел, Колориметрические методы определения следов металлов, изд-во «Мир», 1964. В этой книге даны общие принципы колориметрического определения следов элементов и подробный обзор важнейших неорганических и органических колориметрических реагентов. В ней же можно найти справочные сведения и подробное описание детально разработанных методов определения 48 металлов и редкоземельных элементов.

² Исчерпывающая библиография по вопросам аналитической химии систематизирована в книге Г. В. Ефремова «Литература по неорганическому химическому анализу» (изд-во «Химия», 1967). См. также: В. И. Кузнецов и др., Химические реактивы и препараты, Госхимиздат, 1953; Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, изд-во «Химия», 1965; Справочник химика, под ред. Б. П. Никольского, т. IV, изд-во «Химия», 1965.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга представляет собой сборник избранных методов определения следов элементов в почвах и осадочных образованиях; эти методы апробированы при геохимических исследованиях; в некоторых случаях они применялись также для анализа горных пород и растений. Важное значение придается организации лаборатории, способной выполнять большое количество массовых анализов. Методы предназначены главным образом для использования их в полевых условиях сравнительно малоквалифицированными сотрудниками; простота методов дает возможность во многих случаях выполнить 100 определений за восьмичасовой рабочий день, хотя для некоторых элементов производительность снижается до 25 определений в день.

Методики описаны достаточно детально, что позволяет исполнителю, не знающему аналитических процессов, выполнять анализ, просто следуя инструктивным указаниям, однако каждый метод кратко рассмотрен так, что читатель, владеющий элементарными основами аналитической химии, может уяснить сущность протекающих химических реакций.

Подчеркнута важность проведения аналитического контроля, что особенно необходимо при выполнении анализа малоквалифицированным персоналом; в книге описано два метода контроля. Для геохимических целей достаточна точность $\pm 25\%$ при достоверности 95%, а такой уровень легко доступен малоквалифицированным сотрудникам, в то время как опытные аналитики обычно достигают точности $\pm 10\%$. Получение более высоких результатов едва ли возможно без более точного измерения объемов и взвешивания.

Оптимальная степень измельчения проб диктуется геохимическими соображениями, обычно же измельчают до —80 меш. Более крупные фракции должны быть доведены по крайней мере до указанной тонкости. Описанные методы, лишь несколько видоизмененные, можно применять и для других целей. Основное изменение, вероятно, будет заключаться в совершенствовании способа разложения пробы, но могут быть внесены и другие усовершенствования при сохранении общих условий проведения анализа.

Большинство включенных в книгу методов использовались в работе Исследовательской группы прикладной геохимии (Лондонский научно-технический колледж) под руководством проф. Уэбба, который принимал участие в подготовке этой книги, за что автор приносит ему глубокую благодарность. Методы определения ряда элементов широко применялись многими студентами и сотрудниками как Исследовательской группы, так и Геологической службы США, что позволяет считать их вполне надежными.

Р. Э. Стейнтон

Лондон, 1966 г.

ОБЩИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ

Описываемые здесь аналитические приемы рекомендуются на том основании, что для геохимических исследований достаточно аналитическая точность, не превышающая $\pm 25\%$. При этом предусматривается проведение таких измерений, которые в обычной практике, возможно, и встретят возражение со стороны аналитиков, но в то же время они позволяют настолько упростить операции, что их в состоянии выполнять даже малоквалифицированный персонал.

Подготовка раствора навески

Навески до 500 мг получают на торзионных весах (фиг. 1), обладающих преимуществом перед обычными аналитическими весами: их не нужно арретировать после добавления или удаления вещества. При надлежащем опыте обычно можно достичь средней скорости одного взвешивания 25—30 сек, что позволяет с приемлемой точностью (см. табл. 1) взять несколько сот навесок.

Весы снабжают хомутиком из тонкого картона, подвешенным на крючок, на нем помещают кусочек лощеной бумаги; все это уравнивают регулировкой нуля. Анализируемое вещество взвешивают на этой бумаге, потряхивая шпатель (фиг. 1), ссыпают в чистую сухую пробирку из боросиликатного стекла или в другой сосуд и последние следы пробы удаляют не кисточкой, а легкими ударами пальца. Этот способ переноса пробы, если она сухая, не дает «вносимых» загрязнений. Пробирки хранят в деревянном штативе (фиг. 2) на 50 гнезд; нижнюю полочку

штатива покрывают листовым асбестом толщиной ~3 мм. В случае применения тиглей они должны находиться в штативе, показанном на фиг. 3, или помещаться на лоток, покрытый асбестом и разделенный на нумерованные квадраты. Чтобы обеспечить работу в течение дня, необходимо взвешивать достаточное количество проб, при этом лучше перестраховаться.

Таблица 1

Стандартные отклонения для различных измерений

Способ измерения	Номинальное количество	Среднее количество	Стандартные отклонения
Взвешивание на торзионных весах	100 мг	98 мг	$\pm 2,85$ мг
То же	200 мг	196 мг	$\pm 5,91$ мг
Отбор пробы обычной пипеткой (с засасыванием ртом)	1 мл	0,96 мл	$\pm 0,0183$ мл
Отбор пробы автоматической ручной пипеткой	2 мл	1,91 мл	$\pm 0,0294$ мл
Отбор пробы наклонной автоматической пипеткой	5 мл	5,29 мл	$\pm 0,4004$ мл
Отбор пробы полуавтоматической пипеткой	5 мл	4,92 мл	$\pm 0,0668$ мл
Введение раствора с помощью промывалки	4 мл	4,48 мл	$\pm 0,1657$ мл

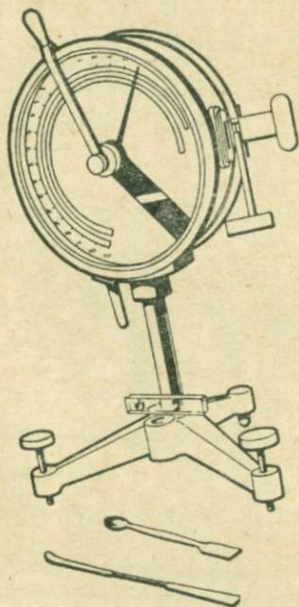
Для навесок от 1 г и более следует применять торзионные весы с коромыслом (фиг. 4).

Твердые реагенты можно вводить в пробу при помощи шпателя-ложки или совочка из перспекса или подобного ему материала (фиг. 1), а перемешивание осуществлять осторожным неоднократным постукиванием пробирки о ладонь руки. При применении тиглей перемешивать можно шпателем или стеклянной палочкой.

Растворы вводят несколькими способами: струей из полиэтиленовой промывалки в калиброванную про-

бирку автоматической пипеткой (фиг. 5), наклонной автоматической пипеткой (фиг. 6) или зиппетом (фиг. 6). Два последних прибора позволяют проводить операции с большей скоростью и более высокой точностью (см. табл. I).

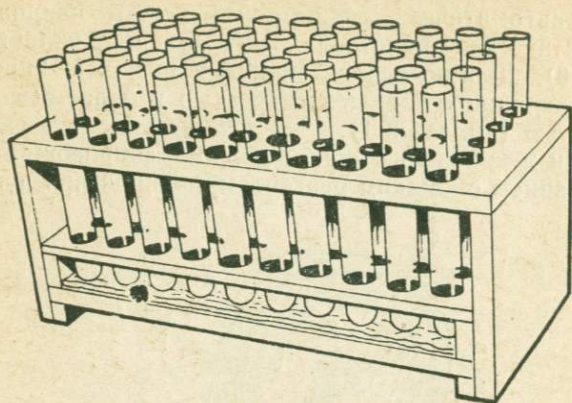
Если разложение пробы должно сопровождаться нагреванием с жидким реагентом, реакция при добав-



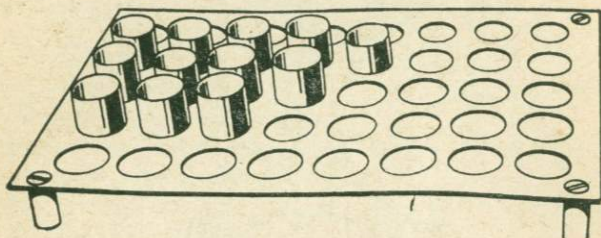
Ф и г. 1. Торзионные весы, шпатель, ложка.

лении последнего не должна протекать слишком бурно. Это возможно при добавлении кислоты к пробам, содержащим карбонаты, или при обработке азотной кислотой проб, богатых органическим веществом; в результате вспенивания и выброса пены из пробирки может произойти потеря анализируемого вещества.

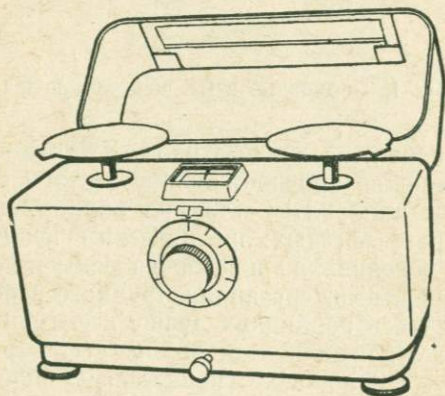
Сплавление в пробирках лучше всего производить на примусе с плиткой, хотя возможны и другие способы. Примус снабжают специальным приспособлением для крепления шести пробирок (фиг. 7). Для сплавления в тиглях существует много подходящих



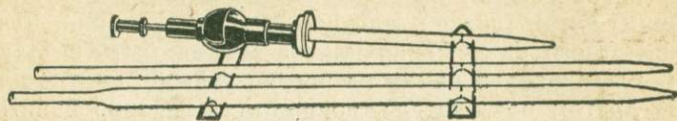
Ф и г. 2. Штатив с пробирками.



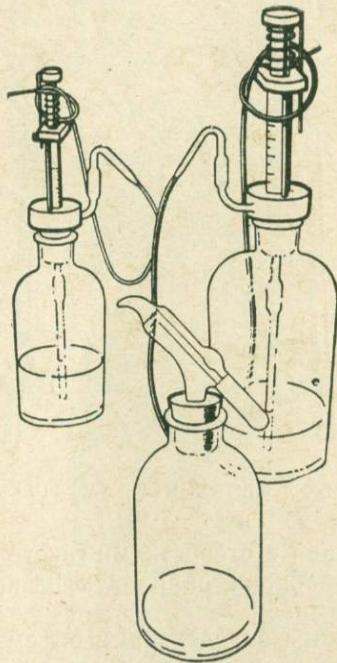
Ф и г. 3. Подставка с тиглями.



Ф и г. 4. Торсионные весы с коромыслом.

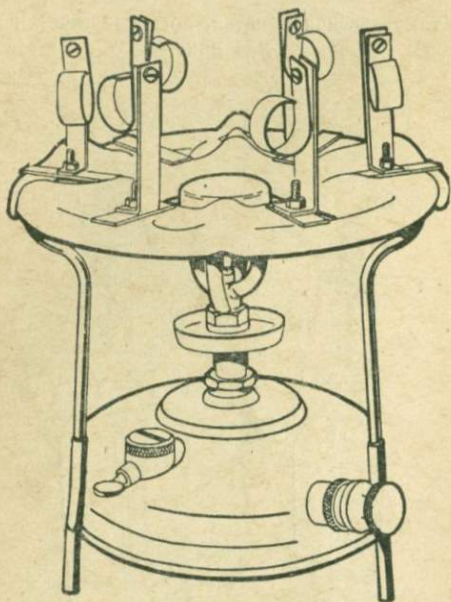


Ф и г. 5. Автоматическая пипетка, обычные пипетки и подставки для них.



Ф и г. 6. Полуавтоматические и наклонная автоматическая пипетки.

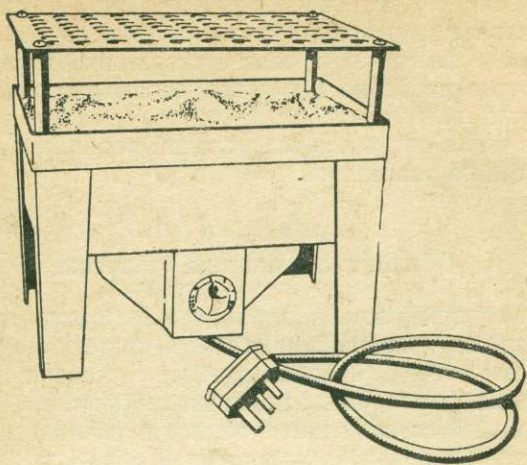
методов; чаще всего нагревание каждого отдельного тигля производят на газовой горелке или пользуются примусом с плиткой для полевых лабораторий. Для кислотного разложения плитка может быть сделана из алюминиевой рамки на нагревательной плитке или на другом нагревателе, покрытом перфорированным



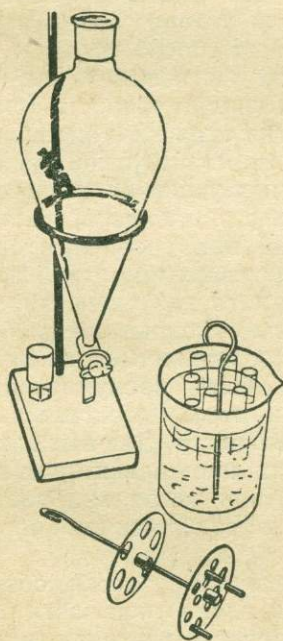
Ф и г. 7. Примус с плиткой и держателями для пробирок.

листом алюминия с отверстиями такого диаметра, чтобы висящие пробирки опирались на края отверстий своими кромками.

Если требуется определенный объем для растворения сплава или разбавления после кислотного разложения, его отбирают любым из описанных способов переноса жидкостей; растворитель из промывалки или из зиппетта может быть введен с такой силой, чтобы одновременно произошло и перемешивание. Для выщелачивания применяется песчаная (фиг. 8) или кипящая водяная баня (фиг. 9). Первая предпочтительнее, однако температура не должна быть настолько

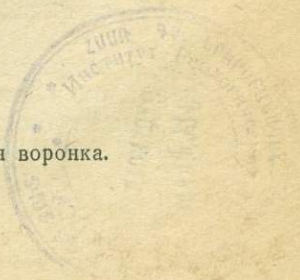


Ф и г. 8. Песчаная баня.



Ф и г. 9. Водяная баня и делительная воронка.

17572 20454



высока, чтобы растворы кипели и объем уменьшался в результате упаривания или разбрызгивания. Затем для определения берут соответствующую аликвотную часть этого раствора и обычно добавляют ее к измеренному объему раствора реагента, предназначенного для создания оптимальных условий реакции с колориметрическим реагентом.

Обработка раствора навески

Аликвотную часть анализируемого раствора отмеряют автоматической или обычной пипеткой (с засасыванием ртом); неиспользуемые пипетки следует хранить на фарфоровых подставках (фиг. 5). Если нерастворимый остаток после разложения пробы не должен быть исключен из дальнейшей обработки, удобно продуть через пипетку воздух в раствор, чтобы хорошо перемешать его непосредственно перед взятием аликвотной части, которая затем переносится в другую пробирку. Этот способ ускоряет перемешивание и отбор аликвотной части и в то же время позволяет сохранить необходимую точность (см. табл. 1).

После развития окраски в анализируемом растворе его сравнивают со стандартной серией, приготовленной в аналогичных условиях с известными количествами определяемого элемента. Для создания оптимальных условий при сравнении окраски требуется тепло-белая флуоресцентная трубчатая лампа с фоном из белой бумаги для сравнения окрасок в отраженном свете или с покрытием из белой бумаги для сравнения их в проходящем свете. Каждая серия стандартов должна быть пронумерована, чтобы быть уверенным в том, что они расставлены в соответствующей последовательности. Два высших члена стандартной серии служат лишь ориентиром для подбора подходящей аликвотной части при повторении анализа проб с высоким содержанием определяемого элемента.

Сочетание величины навески, объема разбавления и анализируемой аликвотной части обычно выбирается так, чтобы получить результат в микрограммах на грамм (или $10^{-4}\%$), пользуясь лишь простым ариф-

метическим множителем¹. Об этом нужно помнить, когда в метод вводятся поправки, так как при вычислениях с логарифмической линейкой или таблицей логарифмов можно потерять много времени.

Приготовление растворов реагентов

Растворы твердых реагентов обычно готовят нагреванием их с небольшим объемом растворителя в стакане с соответствующим разбавлением (см. гл. 6). Вместо нагревания можно пользоваться магнитной мешалкой. Сосуды для хранения всех растворов, как полиэтиленовые, так и стеклянные, следует очищать взбалтыванием с 6 М (или крепче) соляной кислотой; затем кислоту смывают водопроводной водой, при этом стремятся удалить все пары кислоты и несколько раз промывают сосуд деионизированной водой. После этого посуда пригодна для хранения водных растворов реагентов, но, если она предназначена для органического растворителя, ее следует, кроме того, промыть несколько раз ацетоном для удаления воды, а потом соответствующим растворителем.

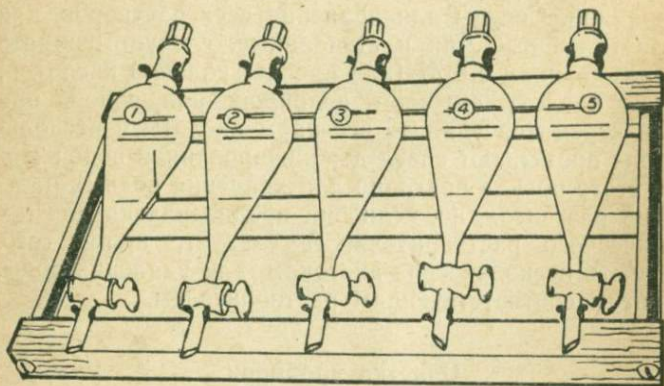
Очистка пробирок

Пробирки, в которых производят разложение проб, должны быть очищены кислотой и промыты водой, а затем высушены прямым нагреванием в неглубокой жестяной банке. Это наиболее быстрый способ. Пробирки и пробки, используемые для колориметрических операций, как для проб, так и для стандартов, должны быть тщательно очищены до отрицательной визуальной реакции на определяемый элемент. Пробирки для стандартных серий должны быть снабжены пробками, маркированными горячим металлом, с указанием количества содержащегося в них элемента; пробирки же для проб маркируются буквами или цифрами для их опознавания в процессе работы. Пробирки никогда не следует встряхивать. Для жидкостной экстракции удобно брать пробирки, плотно за-

¹ В ряде случаев при рассмотрении конкретных задач автор пользуется также размерностью $\mu\text{кг}/\text{мл}$. — *Прим. ред.*

крыв их пробками, в каждую руку; при этом можно одновременно взбалтывать 16—20 пробирок в зависимости от их диаметра и размера руки. Лучше пользоваться корковыми пробками, чем полиэтиленовыми; последние слишком жестки. Однако применимы и пробки из силиконовой резины, хотя они много дороже.

Если метод требует применения жидкостной экстракции в делительных воронках, может быть использован алюминиевый штатив с гнездами (фиг. 10).



Фиг. 10. Штатив для взбалтывания и делительные воронки.

Штатив вмещает пять делительных воронок с хорошо подогнанными несмазываемыми пробками.

Очистка реагентов

Реагенты могут содержать следы определяемого элемента, поэтому необходимо хотя бы раз в день провести слепой опыт. Для этого проводятся полностью все аналитические операции без участия анализируемой пробы. Если при этом получен неудовлетворительный результат, загрязненный реактив должен быть заменен другим — чистым. В некоторых случаях, например в случае буферных растворов, загрязнение обычно, и метод очистки применяется ко всем реагентам. Раствор в делительной воронке емкостью 2 л

(фиг. 9) экстрагируют 50 мл 0,01 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде, перевертывая закрытую воронку, причем немедленно открывают кран для снижения давления, осторожно взбалтывают несколько секунд при закрытом кране и затем снова открывают кран для спуска давления. Процесс повторяют до тех пор, пока давление упадет совершенно. Затем энергично взбалтывают приблизительно 2 мин. Металлы, реагирующие с дитизоном, изменяют окраску органической фазы от зеленой до сине-зеленой, синей, пурпуровой или розовой в соответствии с постепенной очисткой реагента. Органическую фазу отбрасывают и повторяют обработку до тех пор, пока цвет четыреххлористого углерода не перестанет изменяться. Дитизон, оставшийся в водной фазе, удаляют последовательными экстракциями с 50 мл количества четыреххлористого углерода; операцию заканчивают, когда четыреххлористый углерод обесцветится. В случае очистки буферного раствора, содержащего свинец, значительное количество дитизона переходит в аммиачную водную фазу и легче удаляется экстракцией хлороформом, чем четыреххлористым углеродом. Очистку этого раствора выгоднее проводить в отсутствие цианистого калия, который обычно не содержит свинца, но значительно повышает растворимость дитизона в водной фазе.

Меры предосторожности

Применение цианида требует строгого соблюдения мер предосторожности, из которых рекомендуются следующие. Через все сточные раковины должна протекать вода, и в них нельзя сливать ни кислые, ни цианидные растворы. У каждой раковины для сбора отработанных кислых растворов должны находиться стаканы, содержащие раствор едкого натра и индикатор рН (пригоден тимоловый синий). Выбрасываемые проанализированные растворы должны храниться отдельно. Метод ликвидации ненужных растворов должен быть согласован с соответствующей местной администрацией. Аналитик должен вымыть руки в проточной

воде непосредственно перед работой с пипеткой, а когда из пипетки вытечет анализируемая аликвотная часть, ее следует продувать до тех пор, пока жидкость не будет совершенно удалена из пробирки во избежание образования паров цианида. Противоядие (стр. 54) должно быть под руками в любой момент.

Людям с чувствительной кожей при работе с органическими растворителями рекомендуется пользоваться резиновыми перчатками, так как продолжительная работа с этими соединениями в некоторых случаях вызывает раздражение кожи. Перчатки необходимы также при работе с селеном, так как применяемый реагент (3,3'-диаминобензидин) является канцерогенным веществом для мышей; не исключено, что он может вызвать раковые заболевания у человека; поэтому контакта реагента с кожей следует избегать.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ АНАЛИЗА

При геохимических исследованиях существеннее знать точность анализа на пороге низких концентраций, чем при высоких аномальных значениях. В связи с этим ниже приводятся указания об оценке точности в интервале от низкого фона до низких аномальных значений, так как попытка охватить весь интервал до высоких аномалий может привести к тому, что мы не получим необходимых данных в области критических концентраций.

Метод А основан на работе Кравена [15], в которой статистическая обработка была критически оценена Стерном [47]. Приготовление «статистических серий» проб, предложенное Кравеном, является исключительно ценным приемом для контроля; при этом точные данные могут быть получены как в графическом, так и в цифровом выражении. Обработка по методу Стерна настолько длительна, что теряет практическое значение. Статистические серии с успехом используются также и для учебных целей.

Метод Б основан на многократном анализе и расчете стандартного отклонения от арифметического среднего; описание метода можно найти во многих книгах по статистике, например в книге Бауэра [8].

Какая бы система контроля ни применялась, пробы должны отбираться случайные, и желательно, хотя это и не всегда возможно на практике, чтобы аналитик не знал, какие пробы контрольные, а какие относятся к текущей работе. Необходимо помнить, что эти методы предназначены для контроля точности, но не правильности, хотя они могут быть применены и для последней цели.

Метод А

1. Получают две пробы просеянного материала, по крайней мере по 250 г каждая: одну (L), имеющую низкое фоновое содержание, и другую (Н) с содержанием определяемого элемента в 3—4 раза выше.

2. Каждую пробу хорошо перемешивают.

3. Взвешивают 9 частей пробы «L» и тщательно смешивают с 1 частью пробы «Н».

4. Аналогично готовят другие пробы из «L» и «Н», пользуясь соотношениями 8:2; 7:3; 6:4; 4:6; 3:7; 2:8 и 1:9 «L» и «Н» соответственно.

5. Дополняют эту серию до 10 проб исходными пробами с низким и высоким содержанием.

6. Применяя статистическую обработку Кравена, рассчитывают следующие константы:

а) $\theta = h/(h+l)$ и $\lambda = l/(h+l)$, где h и l — фракции с высоким и низким содержанием соответственно, так что $\theta + \lambda = 1$.

Таким образом, когда пробы смешаны в соотношениях, указанных в пунктах 3 и 4, θ и λ имеют следующие значения:

θ : 0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
λ : 1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,4	0,3	0,2	0,1	0

б) суммируют квадраты каждого значения для θ , $\Sigma\theta^2 = 3,6$;

в) аналогично для λ , $\Sigma\lambda^2 = 3,6$;

г) умножают θ и λ для каждой пробы и суммируют результаты, $\Sigma\theta\lambda = 1,4$;

д) подставляя значения, приведенные в (б), (в) и (г), получают

$$\Sigma\theta^2\Sigma\lambda^2 - (\Sigma\theta\lambda)^2 = 11,0.$$

Примечание. Приведенные выше константы применимы только для проб, приготовленных указанным способом. Если в процессе приготовления смесей брались другие соотношения или было приготовлено или использовано меньшее количество проб, то константы должны быть соответственно исправлены.

7. Умножают аналитический результат (A), полученный для каждой пробы, на значение θ для этой же пробы и суммируют результаты, $\Sigma A\theta$.

8. Получают ΣA суммированием всех аналитических результатов и вычитают $\Sigma A\theta$, получая $\Sigma A\lambda$, так как $\Sigma A = \Sigma A\theta + \Sigma A\lambda$.

9. Получают расчетное значение (\hat{H}) для компонента с высоким содержанием из уравнения

$$\hat{H} = \frac{\Sigma A\theta\Sigma\lambda^2 - \Sigma A\lambda\Sigma\theta\lambda}{\Sigma\theta^2\Sigma\lambda^2 - (\Sigma\theta\lambda)^2}.$$

10. Аналогично для компонента с низким содержанием

$$\hat{L} = \frac{\Sigma A\lambda\Sigma\theta^2 - \Sigma A\theta\Sigma\theta\lambda}{\Sigma\theta^2\Sigma\lambda^2 - (\Sigma\theta\lambda)^2}.$$

11. Получают расчетное значение (\hat{A}) для каждой пробы, пользуясь соответствующим сочетанием θ и λ из уравнения

$$\hat{A} = \hat{H}\theta + \hat{L}\lambda.$$

12. Получают разность ($A - \hat{A}$) для каждой пробы. Точность расчета на этой стадии может быть проверена суммированием разностей, так как $\Sigma(A - \hat{A})$ должна равняться нулю. Вычисленные значения обычно округляют до ближайшего целого числа, при этом сумма может отклониться от нуля, но не более чем на ± 5 .

13. Для каждой пробы получают квадрат разности и сумму этих квадратов $\Sigma(A - \hat{A})^2$.

14. Вычисляют дисперсию

$$\frac{\Sigma(A - \hat{A})^2}{n - 2},$$

где n — число обработанных аналитических результатов.

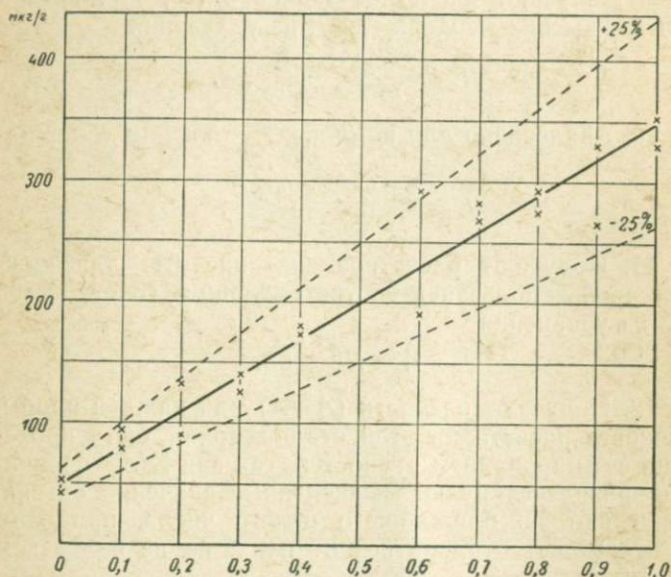
15. Извлекают квадратный корень из величины дисперсии, чтобы получить величину стандартного отклонения (σ).

16. Среднюю точность при 95% достоверности рассчитывают из соотношения

$$\frac{2 \cdot \sigma \cdot 100}{(\hat{H} + \hat{L})/2}.$$

Приближенное определение точности может быть получено графически (см. фиг. 11).

17. На линейной графической бумаге откладывают на оси абсцисс значения для θ , на оси ординат — значения в микрограммах на грамм.



Ф и г. 11. График контроля проб, метод А.

18. Наносят результаты, полученные для каждой пробы.

19. Проводят наиболее вероятную прямую через эти точки.

20. Около этой линии отмечают точность, ограниченную $\pm 25\%$.

21. Если точность находится в интервале $\pm 25\%$ при 95% достоверности, только одна проба из 20 может выйти за эти пределы. На основании этих требований могут быть определены границы точности проведением контрольных линий.

Метод Б

1. Отбирают не менее трех проб, причем каждая должна содержать не менее 50 г просеянного материала. По этим пробам следует установить различные концентрации определяемого элемента: фоновое содержание, пороговое и низкое аномальное.

2. Хорошо перемешивают каждую пробу.

3. После по крайней мере пятикратного анализа любой пробы вычисляют среднее арифметическое значение \bar{A} .

4. Получают разность $(A - \bar{A})$ для каждого определения, соблюдая при этом, чтобы $\Sigma(A - \bar{A}) = 0$.

5. Для каждого определения вычисляют квадрат разности и получают сумму $\Sigma(A - \bar{A})^2$.

6. Рассчитывают дисперсию

$$\frac{\Sigma(A - \bar{A})^2}{n - 1},$$

где n — количество определений.

7. Извлекают квадратный корень из величины дисперсии и получают величину стандартного отклонения (σ).

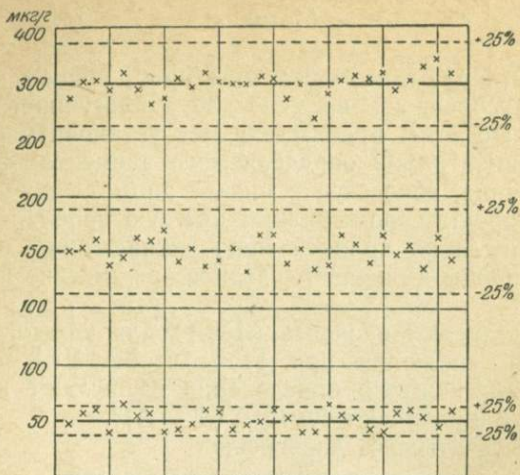
8. Точность (в процентах) при 95% достоверности вычисляют из соотношения

$$\frac{2 \cdot \sigma \cdot 100}{\bar{A}}$$

9. Для изображения этой обработки графически отмечают число последовательных определений по оси абсцисс, а содержание определяемого элемента в микрограммах на грамм — по оси ординат (см. фиг. 12).

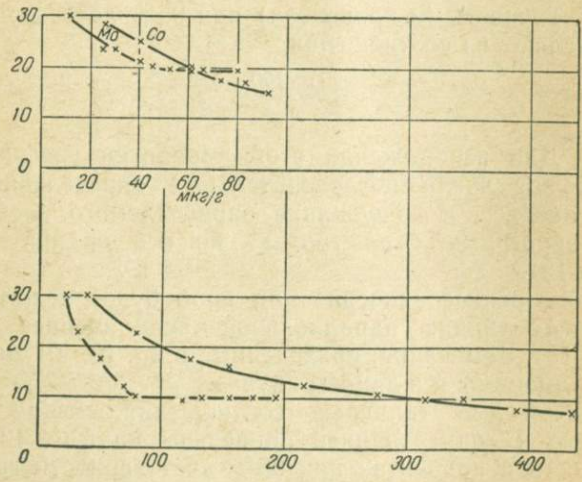
10. Среднее значение для проб будет лежать на прямой линии, параллельной оси абсцисс (см. фиг. 13). Замечания, приведенные в пп. 18—21 метода А, применимы и в данном случае.

Некоторые типичные соотношения между точностью и концентрацией приведены на фиг. 13, где точность в процентах при 95% достоверности графически выражена по отношению к концентрации. Данные, на которых основаны эти кривые, получены из многократных анализов контрольных проб, пригото-



Последовательные анализы

Ф и г. 12. График контроля проб, метод Б.



Ф и г. 13. Изменение точности анализа в зависимости от концентрации определяемого элемента,

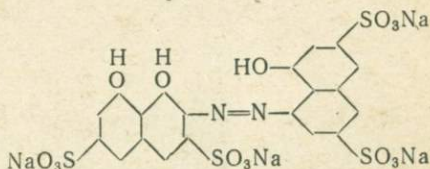
ленных по методу *A*; каждая проба отдельно была обработана, как указано в методе *B*. Примененные методы описаны в гл. 6, а количество аналитиков и выполненных определений в табл. 2. Можно заметить, что при низком уровне концентраций точность хуже, но она увеличивается с повышением концентрации определяемого элемента и достигает оптимального значения.

Таблица 2

Элемент	Число аналитиков	Число определений
Кобальт	3	7
Медь	19	63
Молибден	10	18
Никель	6	9

РЕАГЕНТЫ ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИРОВАНИЯ

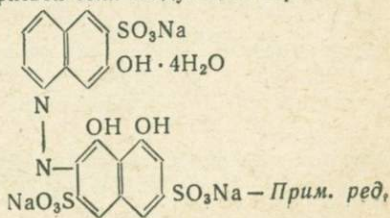
В этой главе рассматриваются разные колориметрические реагенты, применяемые в работе. Названия заголовков разделов в основном соответствуют соединениям, приведенным в каталоге Хопкина и Вильямса [25]; синонимы даны под формулой соединения. Для более детального ознакомления с большинством реагентов можно рекомендовать руководство Сендела [37]; в работе Велчера [56] описаны методы их синтеза. Спектрофотометрические данные приведены в Трудах Международного союза чистой и прикладной химии [28].

Бериллон II¹

Тетранатриевая соль 8-оксинафталин-3,6-дисульфокислоты-(1-азо-2')-1',8'-диоксинафталин-3',6'-дисульфокислоты

Этот реагент взаимодействует с бериллием в щелочном растворе с образованием синего комплекса. Цвет реагента фиолетово-красный в кислом или нейтральном растворе и фиолетовый в щелочном. Замечено, что цвет водного нейтрального раствора посту-

¹ Известна разновидность этого реагента в виде гидратированной тринатриевой соли следующего строения:



пающего в продажу реагента по истечении двух недель сильно изменяется.

О растворимости комплекса в органических растворителях данных нет.

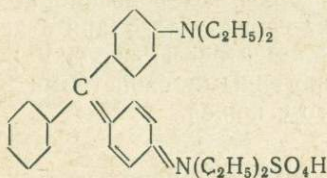
ПОЛУЧЕНИЕ БЕРИЛЛОНА II

Суспензию 3,8 г аш-кислоты (в виде дигидрата моносодиевой соли) нагревают до 35° в 50 мл 4%-ной соляной кислоты. Через 10 мин добавляют раствор 0,7 г NaNO₂ в 5 мл воды и оставляют на 15 мин при температуре 30—35°. Охлаждают до 15°, добавляют раствор 4 г дигидрата динатриевой соли хромотропной кислоты в 60 мл 8%-ного раствора ацетата натрия и оставляют по крайней мере на 5 час, периодически помешивая. Фильтруют образовавшуюся суспензию и растворяют пасту нагреванием по меньшей мере 150 мл воды. Выпаривают раствор примерно до 100 мл и фильтруют через воронку Бюхнера в горячем состоянии, пользуясь бумажным фильтром (ватман № 540). Оставляют фильтрат на ночь для охлаждения; в результате выпадают кристаллы бериллона II в виде порошка темно-коричневого цвета с бронзовым блеском; фильтруют и сушат при 170°.

Аш-кислота: 8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота.

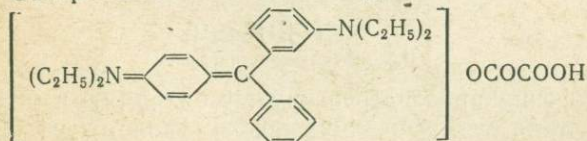
Хромотропная кислота: 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота.

Бриллиантовый зеленый¹



Сульфат тетраэтилдиаминотрифенилметана

¹ Этот реагент известен также в виде оксалата



(оксалат-тетраэтил-4, 4-диаминотрифенилметана). — Прим. ред.

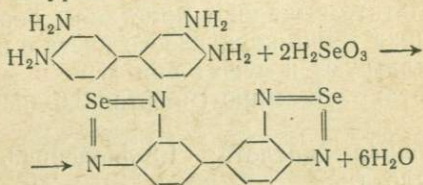
Хлор-анионы сурьмы (V), мышьяка (V), золота (III), таллия (III) и олова (II), взаимодействуя с этим реагентом, образуют синие комплексы, экстрагируемые толуолом, в то время как избыток реагента остается в водной фазе. Нитраты, перхлораты и бихроматы также реагируют, образуя при экстрагировании толуолом аналогичный синий комплекс.

Водный раствор бриллиантового зеленого разлагается в течение нескольких часов, поэтому его растворяют в этиловом спирте, в котором он устойчив по крайней мере в течение недели. Раствор этого реагента в толуоле нельзя хранить более недели.

3,3'-Диаминобензидин

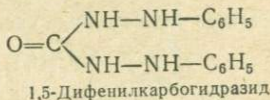


Согласно Ченгу [14], этот реагент взаимодействует с селеном по уравнению



образуя комплекс пиазселенола. Этот комплекс экстрагируется бензолом, что повышает возможности метода определения селена благодаря отделению селена от мешающих элементов. Поскольку реагент может обладать канцерогенными свойствами, следует избегать контакта его с кожей.

Дифенилкарбазид

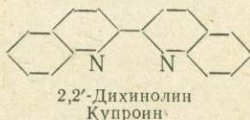


Дифенилкарбазид реагирует с бихромат- и молибдат-ионами с образованием красно-фиолетовых соединений, а с ванадат-, перманганат- и Fe³⁺-ионами с об-

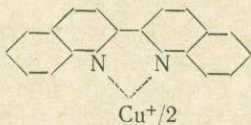
разованием коричневых соединений; реакция с хромом наиболее чувствительна. Комплексное соединение хрома экстрагируется *изо*-амиловым спиртом; его строение неизвестно.

Раствор реагента должен быть бесцветен, для повышения устойчивости в его ацетоновый раствор добавляют ледяную уксусную кислоту. Даже при таких условиях в течение 2—4 суток развивается коричневая окраска.

2,2'-Дихинолил

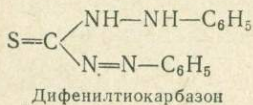


Реакция этого реагента с ионами Cu^+ в сущности специфическая и очень чувствительная; образуется соединение, окрашенное в розовый цвет, которое можно экстрагировать несколькими органическими растворителями. *Изо*-амиловый спирт наиболее употребителен. Соединение одновалентной меди является комплексным катионом.



который, находясь в растворе *изо*-амилового спирта, устойчив в течение многих суток при условии, если растворитель не содержит примесей окислителей. Реагент дает бесцветный раствор.

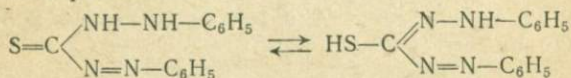
Дитизон



Дитизон реагирует со следующими ионами, образуя окрашенные комплексы: марганец (II), железо (II), кобальт, никель, медь (I и II), цинк, палладий (II), серебро, кадмий, индий (III), олово (II), теллур

(IV), платина (II), золото (III), ртуть (I и II), таллий (I и III), свинец, висмут и полоний. Селективность реакции достигается установкой рН и применением маскирующих агентов.

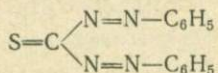
В растворе органических растворителей предполагается существование дитизона в двух таутомерных формах в равновесии:



Все элементы, реагирующие с дитизоном, образуют первичные дитизонаты и некоторые, кроме того, образуют вторичные комплексы; последние образуются при более высоких значениях рН, чем соответствующие первичные соединения, или при недостатке дитизона. Структуры этих комплексов неизвестны; прежние взгляды Фишера [16, 17] не находят подтверждения в последней работе Ирвинга и Белла [29].

Для растворения дитизона применялось большое число органических растворителей; устойчивость его растворов в значительной степени зависит от стабильности и чистоты применяемого растворителя. Такие углеводороды, как бензол и толуол, дают более устойчивые растворы, чем хлорсодержащие растворители — четыреххлористый углерод и хлороформ, способные легко давать окисляющие продукты разложения, например фосген. Дитизон как в твердом состоянии, так и в растворе может разлагаться под действием сильного света (особенно ультрафиолетового) или высоких температур; обе эти опасности можно свести к минимуму, сохраняя раствор в сосуде Дьюара [21], а твердый реагент — в холодильнике. Прямого солнечного света, особенно в тропических районах, следует всегда избегать.

Окисление дитизона может привести к образованию желтого дифенилтиокарбодиазона



или бесцветных продуктов разложения. Карбодиазон растворим в органических растворителях и обычно его присутствие придает зеленому раствору дитизона

желтый оттенок. Однако, если в растворе образуются бесцветные продукты разложения, вопрос о понижении концентрации дитизона становится менее очевидным. Реагент обычно хранят в виде 0,01%-ного раствора, устойчивого в течение двух-трех недель; из него ежедневно готовят 0,001%-ный раствор. Устойчивость растворов дитизона рассматривается в работе Р. И. Векслера и Е. М. Хватовой [49].

очистка дитизона

Если получаемый реагент имеет квалификацию «чда», обычно качество его удовлетворительное. Особенно рекомендуется реагент фирмы «Истмен органик кэмикл» № 3092. Реагент может быть испытан на присутствие карбодиазона взбалтыванием 0,01%-ного (вес на объем) раствора (в соответствующем растворителе) с двойным объемом 1 н. раствора аммиака — если органическая фаза бесцветна, то реагент удовлетворительного качества. Существенно, чтобы применяемый для этой пробы аммиак не содержал металлов, реагирующих с дитизоном. Оценка концентрации раствора может быть установлена приготовлением стандартной серии для цинка (стр. 130).

Оба метода очистки, приведенные ниже, описаны Сенделом [37].

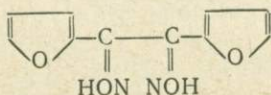
1. 2 г дитизона растворяют в 150 мл хлороформа и фильтруют через тигель с пористой стеклянной пластинкой. Фильтрат экстрагируют последовательно четырьмя объемами (по 50 мл каждый) чистого разбавленного аммиака (1:100). Объединенные экстракты взбалтывают с 10 мл хлороформа и отбрасывают органическую фазу. В водный раствор пропускают SO_2 для нейтрализации аммиака и осаждения дитизона. Экстрагируют дитизон двумя объемами (по 50 мл) чистого хлороформа и объединенные экстракты разбавляют равным объемом четыреххлористого углерода. Через раствор, нагреваемый приблизительно при 40° на водяной бане до тех пор, пока объем его не уменьшится до $\frac{1}{3}$, пропускают быструю струю чистого сухого азота. Охлаждают (лучше на льду), отфильтровывают дитизон на стеклянном пористом фильтре и промывают несколькими миллилитрами

чистого четыреххлористого углерода. Наконец сушат до постоянного веса над едким кали в вакуум-эксикаторе.

2. Почти насыщенный профильтрованный раствор дитизона в хлороформе выпаривают при 40° в токе азота или профильтрованного воздуха, пока $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ дитизона не выпадет в виде кристаллов. Собирают осадок в фильтровальном тигле из спеченного стекла, промывают несколькими небольшими объемами четыреххлористого углерода и сушат на воздухе.

Сендел [37] опубликовал исключительно ценную работу по дитизону и его комплексам.

α -Фурилдиоксим



α -Фурилдиоксим образует с никелем в аммиачной водной среде розовый осадок, экстрагируемый бензолом и другими органическими растворителями, давая желтый раствор. Медный комплекс экстрагируется в виде коричневого раствора, но эта реакция менее чувствительна, чем комплекс с никелем. Fe^{2+} также взаимодействует с этим реагентом, образуя фиолетовый комплекс, который собирается у поверхности раздела фаз.

Если реагент хранить в виде раствора в смеси бензола и этилового спирта, то через неделю или большее время может появиться желтая окраска. (Это не приносит вреда, если позволяет приготовить стандартную серию на никель, в которой нулевой стандартный раствор бесцветен.) Когда же это происходит со свежеприготовленным раствором α -фурилдиоксима, то реагент перед использованием должен быть очищен.

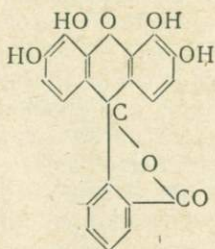
ОЧИСТКА α -ФУРИЛДИОКСИМА

5 г реагента растворяют, нагревая его приблизительно с 200 мл воды, добавляют 2 г гранулированного активированного угля и кипятят 5 мин. Раствор

фильтруют горячим и оставляют фильтрат кристаллизоваться. Эту операцию повторяют с полученными кристаллами и сушат конечный продукт при 100°. Объединенные маточные растворы от нескольких кристаллизаций можно упарить до половины первоначального объема и повторить вышеописанную обработку.

В работе Фрайера [18] сообщается о выпуске промышленностью реагента с квалификацией «очищенный». Он дороже обычного, но может оказаться более экономичным, если обычный реагент требует постоянной очистки, так как эта операция связана с очень большими потерями.

Галлеин



Пирогаллолфталейн
4,5-Диоксифлуоресцеин

Этот реагент образует розовый коллоидальный комплекс с оловом в водном растворе; комплекс можно экстрагировать амиловым спиртом или смесью циклогексанона и *o*-дихлорбензола. При растворении препарата в этиловом спирте получается раствор красно-коричневого цвета. От галлеина промышленного изготовления остается черный нерастворимый остаток; раствор перед употреблением должен быть профильтрован. В дальнейшем выпадает черный осадок, однако при условии ежедневного фильтрования раствором можно пользоваться до двух недель.

Галлеин является индикатором рН и дает желтую окраску при рН ниже 2, переходя в пурпурную при рН выше 3. Кроме образования комплекса с оловом, галлеин реагирует с медью (II), свинцом, железом (III), марганцем (II), титаном (IV), сурьмой (III и

V), молибдатами и вольфраматами. Реакция с первыми четырьмя ионами предотвращается установкой рН в присутствии иодида. Титановый комплекс при очень низкой концентрации имеет желтую окраску, но при содержании ~ 1 мкг/мл становится пурпурным; как комплексы сурьмы, так и комплексы молибдата и вольфрамата имеют красную окраску.

Хлорная ртуть



При введении фильтровальной бумаги, пропитанной хлорной (или бромной) ртутью, в контакт с небольшими количествами мышьяка образуется желтое пятно; при больших концентрациях мышьяка окраска оранжево-желтая — коричневая. Эта реакция используется в методе Гутцейта для определения мышьяка, в результате восстановления арсената и арсенита цинком в кислом растворе с образованием арсина.

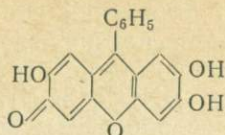
Со временем, даже когда ртутные бумажки хранятся в темноте, чувствительность их падает и после 3—4 недель может снизиться до половины. Бумажки должны сохраняться в изолированном от света герметично закрытом сосуде. Проверку стандарта следует включить в ежедневную работу. Окрашенные пятна также неустойчивы, и употребляются искусственные стандарты; сравнение следует производить немедленно по изготовлении.

Хотя такие соответствующим образом пропитанные бумажки и изготавливаются промышленностью, желательно, чтобы аналитик в полевых условиях изготавливал их самостоятельно.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ БУМАЖЕК, ПРОПИТАННЫХ HgCl_2

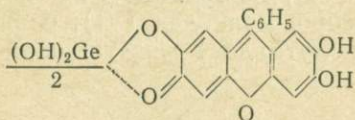
Растворяют 25 г HgCl_2 в 100 мл абсолютного этилового спирта, погружают в этот раствор по одному листу несколько фильтров (ватман № 40, диаметр 9 см) и оставляют на 30 мин. Вынимают и сушат на воздухе в темноте, разрезают на кусочки площадью приблизительно 1 см^2 и хранят в герметическом сосуде, защищенном от света.

Фенилфлуорон



2,3,7-Триокси-9-фенил-6-флуорон
2,6,7-Триокси-2-фенил-3-изоксантен
2,6,7-Триокси-9-фенил-изо-ксантен-3-он

Фенилфлуорон реагирует с германием, оловом (IV), цирконием, галлием, железом, титаном, мышьяком, сурьмой и молибденом. С германием в водном растворе образуется коллоидный комплекс, осаждающийся при продолжительном стоянии даже в присутствии защитного коллоида. Строение этого комплекса:



Роданид калия



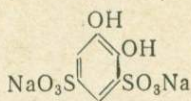
Многие роданиды окрашены; основные из них — роданиды титана, ванадия, железа, кобальта, никеля, меди, висмута, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, урана, рения, родия, иридия, рутения и осмия. Большинство из них образует серию последовательных комплексов в зависимости от концентрации роданида. Так, Fe^{3+} дает FeCNS^{2+} , затем $\text{Fe}(\text{CNS})_2^+$, далее $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, а с увеличением концентрации роданида образуются анионные комплексы.

Большинство роданидных комплексов можно экстрагировать из водной среды органическими растворителями, например простыми и сложными эфирами, обычно образующими более устойчивые растворы. Роданид калия сам неустойчив в водном растворе, особенно в кислом, и образует желтые продукты разложения.

Кроме того, некоторые из органических оснований образуют комплексные роданиды металлов, окрашен-

марганец, ртуть (I), кобальт, никель, UO_2^{2+} , золото, серебро, молибдаты и вольфраматы также реагируют с тиогликолевой кислотой.

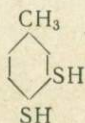
Тайрон



1,2-Диоксибензол-3,5-дисульфонат натрия

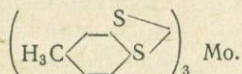
Этот реагент дает с титаном желтую окраску; из других металлов с ним реагируют молибден, вольфрам, ванадий, медь и хром.

Толуол-3,4-дитиол



Дитиол
4-Метил-1,2-димер-каптобензол

Дитиол реагирует со многими элементами, включая молибден, вольфрам, олово, висмут, свинец, сурьму, медь, кобальт, никель, железо, таллий, марганец, ванадий и рутений. Окрашенные комплексы молибдена и вольфрама экстрагируются разными органическими растворителями, давая соответственно желто-зеленый и сине-зеленый растворы. Формула молибденового комплекса:



Дитиол очень неустойчив. Он легко окисляется. Удобнее пользоваться его производным — цинкдитиолом, который в твердом состоянии более устойчив. В качестве ингибитора окисления к растворам реагента можно добавлять тиогликолевую кислоту, но как реагент, так и его растворы следует хранить в холодильнике. Комплексы вольфрама и молибдена отличаются исключительной устойчивостью.

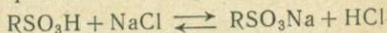
ЧИСТОТА РЕАГЕНТОВ

Приводимые ниже сведения основаны преимущественно на опыте работы с реагентами британского производства. Не следует полагать, что реагент, отвечающий, например, по стандарту [9] квалификации «аналар», будет безусловно приемлем для определения следовых концентраций в каждом конкретном случае. Например, если лимонная кислота квалификации «аналар» содержит максимально допустимую концентрацию свинца 2 мкг/г ($2 \cdot 10^{-4}\%$), то один лишь этот реагент будет давать эквивалент 10 мкг/г ($1 \cdot 10^{-3}\%$) свинца по отношению к пробе.

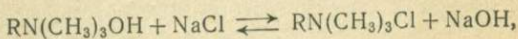
Кроме чистоты реагентов в эту главу включены некоторые замечания о их токсичности и замечания по технике безопасности.

Вода

В данной книге при упоминании о воде, если не сделано особой оговорки, подразумевается деионизированная вода. Даже в лабораториях, обеспеченных перегонными стеклянными аппаратами, предпочтительнее пользоваться свежей деионизированной водой. Вода деионизируется путем пропускания ее через смешанный слой ионообменной смолы, состоящей из катионита и анионита. Эти смолы — нерастворимые соединения, содержащие соответственно H^+ - и OH^- -ионы, которые легко обмениваются на другие ионы в растворе, проходящем через колонку со смесью:



и



причем обе реакции обратимы. Смола, состоящая из катионита и анионита, будет удалять из любого проходящего через нее раствора все катионы и анионы. Ионнообменная способность смол может быть восстановлена в их первоначальную форму путем обработки концентрированным раствором соляной кислоты или едкого натра для катионита и анионита соответственно. В смешанных смолах, применяемых для очистки воды, «R» обычно представлено полистирольным соединением с поперечной структурой с функциональными группами сульфокислоты и четвертичными аммониевыми группами для катионитов и анионитов соответственно.

Двумя основными смешанными смолами являются био-деминролит и амберлит MB-1; первая из них производится в Англии и поэтому гораздо дешевле. Биодеминролит состоит из смеси цео-карба 225 в H^+ -форме и де-ацидита FF в OH^- -форме. Амберлит MB-1 производится в США, состоит из амберлита IR-120 (катионит) и амберлита IRA-400 (анионит).

Емкость смолы в значительной степени зависит от общего содержания солей в потребляемой воде. Поэтому если колонка работает в полевых условиях и есть возможность выбирать источник водоснабжения, следует пользоваться водой с наиболее низким содержанием солей. Применение дистиллированной воды для питания обеспечит более длительный срок работы смолы. Хотя смолу и можно регенерировать, когда ее емкость использована, целесообразнее отходы выбросить. Однако если регенерация необходима, то соответствующие указания могут быть получены от фирм, производящих смолы.

Органические растворители

Большинство органических растворителей или токсичны или огнеопасны, а часто обладают и тем и другим свойством. Растворители с температурой вспышки ниже $22,8^\circ$ относят к огнеопасным, а в интервале $22,8-65,6^\circ$ — к легковоспламеняющимся. Точка вспышки смеси двух растворителей необязательно лежит между температурами отдельных компонентов смеси; если образуется азеотропная смесь, она может быть

ниже точки вспышки легковоспламеняющегося компонента.

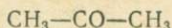
Очистка или регенерация растворителей перегонкой в полевых условиях — неудобная операция, особенно если растворитель огнеопасен. Петролейный эфир (кипящий в интервале 60—80°) и *n*-гексан очищаются пропусканием через силикагель [11]. Два литра растворителя пропускают через трубку длиной 1 м, диаметром в свету 5 см, содержащую 800 г силикагеля (—30 меш, британский стандарт).

Иногда амиловый спирт, бензол и толуол после обработки таким методом улучшают свои качества, но это не всегда удается. Пропускание растворителя через окись алюминия применяется при очистке углеводов для целей спектроскопии в ультрафиолетовой области, а циклогексанон очищают пропусканием сначала через силикагель, а затем через окись алюминия [22, 23]. Этот прием может быть успешно использован для некоторых растворителей, перечисленных в этом разделе, и не только для углеводов, но и для других реагентов. Он, несомненно, заслуживает внимания как полевой метод, предложенный как для регенерации, так и для исходной очистки растворителей. Однако SiO_2 и Al_2O_3 относительно дороги и для экономической очистки необходим простой метод регенерации.

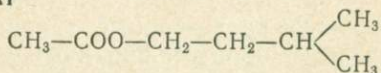
Органические растворители могут быть значительно загрязнены металлами, особенно при хранении их в металлических сосудах (в нашей практике бензол доставлялся в латунных банках лишь один раз). Такое загрязнение несмешивающихся с водой растворителей обычно легко устранимо экстракцией сильно-кислым раствором, например 6М соляной кислотой.

Многие органические растворители при неоднократном применении имеют свойство раздражать кожу. В этом отношении особенно опасны хлорсодержащие соединения, такие, как четыреххлористый углерод. Применение аналитиком хирургических резиновых перчаток снизит до минимума их действие на кожу.

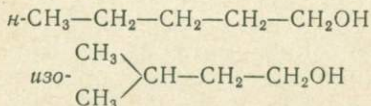
Подобные сведения о токсичности имеются в работе [13]. Температуры вспышки взяты из работы [10]. Случай, когда растворитель обладает свойством смешиваться с водой, в тексте оговариваются.



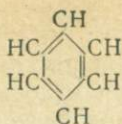
Температура кипения ацетона 56° , а температура вспышки -17° , т. е. он относится к довольно огнеопасным. Обладает наркотическим свойством с раздражающим действием на слизистые оболочки и легко смешивается с водой. Этот реагент обычно поступает в продажу в достаточно чистом виде.

ИЗО-АМИЛАЦЕТАТ

Температура кипения этого растворителя $139,5-140,5^\circ$, а температура вспышки 23° . Серьезной токсической опасности он не представляет, хотя при продолжительном вдыхании его характерный запах может оказывать раздражающее действие. Попытки регенерировать *ИЗО*-амилацетат прямой перегонкой после определения молибдена с дитиолом были безуспешны, по-видимому, из-за разложения дитиола.

АМИЛОВЫЙ СПИРТ

Изо-соединение имеет температуру кипения $130,5^\circ$, температуру вспышки 43° ; для *н*-соединения соответствующие значения: 138° и 33° . Эти растворители обычно можно приобрести в достаточно чистом виде. Их можно регенерировать после определения меди с 2,2'-дихинолилом прямой перегонкой. Однако после определения кобальта с роданидом продукты разложения последнего также перегоняются и очистка растворителя не удается. Амиловый спирт—сильный наркотик, и его высокие концентрации раздражают глаза, нос и горло. Рекомендуется применять реагент квалификации «чда»; он содержит 70—85% *ИЗО*-амилового спирта и 15—30% оптически активного амилового спирта, 2-метилбутанола.



Бензол имеет температуру кипения 80° и температуру вспышки -11° . Пары его образуют взрывоопасную смесь с воздухом при содержании в нем 5—8% бензола. Как сильный яд он является мощным наркотиком, в то же время оказывает действие как хронический яд, разрушая кроветворные ткани. Бензол поглощается главным образом при вдыхании и быстро переходит из легких в ток крови, поэтому растворы бензола нельзя засасывать в пипетку ртом.

Качество бензола весьма различно. Наибольшее влияние качеств бензола проявляется в методе с применением дитизона. Считают, что бензол содержит некоторые примеси, вероятно только в следовых концентрациях, которых, однако, достаточно для того, чтобы подавить реакцию и (или) экстракцию дитизонатов. Особенно это касается медного комплекса. Признак такого явления — более медленное развитие окраски для стандартных растворов по сравнению с анализируемыми. Дефект этот встречается часто, но не всегда, и устраняется предварительной обработкой бензола раствором бихромата калия. Подобная обработка применима при массовых анализах для любого дитизинового метода, в котором применяется бензол. Рекомендуется пользоваться бензолом, очищенным кристаллизацией.

В лаборатории регенерацию бензола можно осуществлять достаточно просто, но, поскольку для его перегонки нельзя пользоваться открытым пламенем, эту операцию нельзя выполнять в полевых условиях. Необходимость в регенерации бензола после применения обычно зависит больше от его наличия, чем от экономических соображений, так как бензол — сравнительно дешевый растворитель. И использованный бензол отделяют от водной фазы и 4 л перегоняют в цельностеклянном аппарате из колбы емкостью 5 л. Легкокипящую фракцию и первые 200 мл, отогнанные при $79,5^\circ$, отбрасывают и дистилят собирают, пока

температура не поднимается до $80,5^\circ$, остаток в колбе отбрасывают. Каждая из двух отброшенных фракций составляет обычно около 400 мл, а количество регенерированного бензола равно приблизительно 80%. Затем перегнанный бензол рекомендуется обработать бихроматом, так как следовые примеси, которые могут при дальнейшем использовании бензола разлагать дитизон, при дистилляции полностью не удаляются.

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД



Это наркотик с высокой потенциальной токсичностью, вызывающей поражение печени и почек. Он очень летуч, имеет температуру кипения 77° , но не огнеопасен. При разложении четыреххлористого углерода образуется фосген, который является вероятной примесью. При заметном содержании фосгена и при использовании растворителя в дитизиновом методе это может вызвать травянисто-зеленую или даже желтую окраску органической фазы. Четыреххлористый углерод квалификации «аналар» был испытан на его пригодность в качестве растворителя для дитизона, а также на примеси металлов, реагирующие с дитизином; реагент этой квалификации следует применять как растворитель для дитизона, кроме тех случаев, когда растворитель используется для очистки растворов, для которых пригоден более дешевый четыреххлористый углерод.

Четыреххлористый углерод регенерируется из остатков прямой перегонкой так же, как описано для бензола, только на 4 л перегоняемого растворителя необходимо добавить 5 г СаО. Таким же образом можно очищать и реагент, не бывший в употреблении. При этой обработке не устраняются соединения, подавляющие реакцию дитизона с медью; Сендел [37] описал метод, эффективный в этом отношении.

ХЛОРОФОРМ

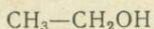


Это другой очень летучий неогнеопасный растворитель и сильный наркотик с температурой кипения 61° . Реагент квалификации «аналар» пригоден для

работы с дитизоном и рекомендуется как растворитель для него, кроме тех случаев, когда требуется очистка растворов, для которых применим более дешевый хлороформ. Хлороформ «аналар» испытан также на присутствие примесей металлов, реагирующих с дитизоном.

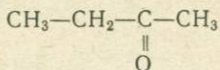
Хлороформ легко образует продукты разложения, такие, как фосген. Для подавления разложения обычно добавляют 1% этилового спирта. Его очистку или регенерацию из остатков можно выполнять способом, описанным для четыреххлористого углерода. Более совершенный, но сложный метод очистки приводит Сендел [37].

ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ



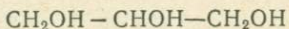
Этот реагент, называемый также этанолом, имеет температуру вспышки 12°, когда он фактически безводен (т. е. содержит не менее 99% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), кипит при 78° и смешивается с водой. Эффект интоксикации этим спиртом хорошо известен; индивидуальная толерантность к парам спирта весьма различна. В хорошо вентилируемой лаборатории сильного наркотического действия оказать не может.

ЭТИЛМЕТИЛКЕТОН



Этилметилкетон имеет температуру вспышки -7° и кипит при 79,6°. Это наркотик, который настолько сильно раздражает слизистые оболочки, что человек легко ощущает его высокую концентрацию. При промышленном использовании отмечена тенденция к появлению дерматитов. Другое название — 2-бутанон.

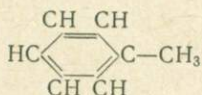
ГЛИЦЕРИН



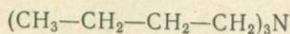
Этот спирт смешивается с водой, плавится при 20° и кипит при 290° с разложением. Температура вспышки 160°, нетоксичен.

Высококипящий, нелетучий растворитель, изготовляемый в США. Состоит главным образом из изопарафиновых углеводородов и обычно пригоден для использования, но от следов металлов может быть очищен кислотной обработкой.

ТОЛУОЛ



Толуол кипит при 110° , но имеет температуру вспышки 4° . По сравнению с бензолом это более сильный наркотик, хотя он и менее опасен как хронический яд. Замечания, касающиеся качества бензола, полностью применимы и к толуолу, особенно когда его используют как растворитель для дитизона; для масляной работы рекомендуется предварительная обработка бихроматом калия. Регенерацию толуола из остатков можно производить так же, как описано для бензола, кроме того, что легкую фракцию и первые 200 мл, отгоняющиеся при $109,5^\circ$, отбрасывают и отгонку заканчивают при температуре кипения выше $110,5^\circ$. Благодаря более высокой точке кипения его регенерируется несколько меньше, чем бензола, но, принимая во внимание его несколько более высокую стоимость, регенерация может быть экономически целесообразной. Рекомендуется применять толуол квалификации «без серы». При определении свинца или цинка бензол можно заменить толуолом.

ТРИ-*n*-БУТИЛАМИН

Этот реагент нетоксичен, кипит при 214° , температура вспышки 63° . Если он окрашен, то может быть очищен перегонкой. Рекомендуется три-*n*-бутиламин, выпускаемый фирмой «Истмен органик кэмикл», № 1266.

Это нефтяной отгон, кипящий в интервале 150—190° с температурой вспышки 25,5° и соответствующий британскому стандарту 245. В высоких концентрациях уайт-спирит проявляет наркотическое действие. Однако такие концентрации встречаются редко благодаря его низкой летучести. При продолжительной экспозиции вызывает небольшие дерматиты.

Обычный продажный уайт-спирит непригоден в качестве растворителя для дитизона и требует очистки. Рекомендуются следующий метод очистки [24]: экстрагируют 1 л уайт-спирита последовательно 50 мл объемами концентрированной серной кислоты до тех пор, пока кислота не станет бесцветной. Нейтрализуют избыток кислоты энергичным встряхиванием с избытком СаО, затем фильтруют и перегоняют.

Установка, сконструированная Джемсом [30], дает возможность использовать более удобный способ для обработки уайт-спирита серной кислотой; его аппарат можно применять и для очистки других растворителей. Метод состоит в пропускании уайт-спирита через серную кислоту и ионообменную смолу.

Другие реагенты

В этот раздел включены не все реагенты, а лишь имеющие большее значение. Реагенты, применяемые для приготовления стандартных растворов, где это возможно, должны быть марки «чда», но эта квалификация чистоты для других химикатов не всегда обязательна.

АММИАЧНЫЙ РАСТВОР



Этот реагент может быть получен в виде 35%-ного (по объему) раствора аммиака в воде (уд. в. 0,880). Должен применяться реагент квалификации «чда», но загрязненный аммиачный раствор очищают перегонкой и последующей абсорбцией NH_3 водой. Из водных растворов аммиак быстро улетучивается, поэтому реагенты, содержащие аммиак, следует хранить в сосудах с притертыми пробками вдали от на-

гревательных приборов; необходимо следить за этим при точном приготовлении некоторых растворов для крепких стандартов и для проб, так как возможна незначительная потеря аммиака даже за то время, пока бутыль с аммиаком открывают.

СОЛЯНАЯ КИСЛОТА



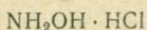
Рекомендуется кислота чда, получаемая в виде 36%-ного (по объему) раствора (уд. в. 1,18). Она образует с водой постоянно кипящую при 110° смесь и соответствует 6,11 М; продукты, загрязняющие кислоту, могут быть удалены путем перегонки такой смеси.

ФТОРИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА



Рекомендуется кислота чда, получаемая в виде 40%-ного (по объему) раствора (уд. в. 1,13). Смесь, содержащая 37% HF, также кипит при постоянной температуре, равной 120° . Однако ее очистка перегонкой неудобна, так как реагент агрессивно действует на стекло. Как раствор, так и пары фтористоводородной кислоты токсичны, оказывают корродирующее действие, и при работе с этим реагентом должна быть проявлена максимальная осторожность; при контакте кожи с ней образуются сильные ожоги и нагноение.

ГИДРОКСИЛАМИН СОЛЯНОКИСЛЫИ



Гидроксиламмонийхлорид

Этот реагент иногда загрязнен медью или свинцом (даже квалификация «чда»), а так как его очистка необходима, то по экономическим соображениям целесообразнее пользоваться реагентом квалификации «чистый».

При работе с солянокислым гидроксиламином наблюдалось несколько осложнений. Им подавлялась реакция меди и свинца с дитизоном, а также реакция

меди с 2,2'-дихинолилом, по-видимому, из-за неполного восстановления ионов меди (II). В последнем случае сомнительная партия подвергалась анализу по стандартному методу «аналар» [9], при опробовании не менее 98%. Хотя для гидросиламина испытание его восстановительной способности не специфично, трудно объяснить его аномальное поведение, указанное выше. Даже перекристаллизованный продукт не улучшал качества, и различие между точками плавления препарата из хорошей и плохой партии по качеству было лишь незначительное. За время написания книги не было предложено простого метода испытания качества этого реагента, кроме предложения устранять возникающие трудности путем тщательного выполнения специфических методов анализа с использованием гидросиламина.

Реагент оказывает раздражающее действие на кожу при работе во влажной атмосфере, и контакта с ним следует избегать.

Азотная кислота



Рекомендуется кислота квалификации «чда», 70%-ная (по объему, уд. в. 1,42). Азотная кислота может быть очищена перегонкой, хотя при этом происходит незначительное ее разложение. Она образует с водой постоянно кипящую смесь с 68% HNO_3 и с точкой кипения 120,5°.

Ортофосфорная кислота



Ортофосфорная кислота — бесцветная сиропообразная жидкость, затвердевает до образования кристаллов с температурой плавления 39°. Ее удобно применять в виде 90%-ного (по объему) раствора (уд. в. 1,75) квалификации «чда».

Хлорная кислота



Для этой кислоты рекомендуется 60%-ный (по объему) раствор (уд. в. 1,54) чда. Постоянно кипя-

шая смесь образуется с водой и содержит 72,5% HClO_4 с точкой кипения 203° . Концентрация примесей металлов, особенно свинца и цинка, от партии к партии может значительно изменяться, но очистка перегонкой не рекомендуется. Горячие растворы, содержащие 60% и более хлорной кислоты, окисляют большинство органических веществ, иногда с энергичным взрывом, однако холодные разбавленные растворы ведут себя совершенно спокойно. При разложении проб хлорной кислотой первоначально должна всегда присутствовать азотная кислота, это будет сдерживать реакцию более реакционноспособных компонентов при низких температурах. Детальное описание опасностей, связанных с применением хлорной кислоты, приведено в [6].

КАЛИЙ БИСУЛЬФАТ



Калий кислый сернокислый

Этот реагент наиболее удобно применять в плавленом виде, измельченном до порошка, хотя в таком состоянии он не может быть получен, как чда. Однако, не считая 1—2 *мкг/г* цинка и некоторого количества случайно попавших свинца и железа, загрязнения его металлами встречаются редко. Можно применять и кристаллический реагент, но, если он содержит избыточное количество влаги, возникает затруднение из-за конденсации ее на горячем стекле пробирки в процессе сплавления.

КАЛИЙ ЦИАНИД



Пригоден реагент квалификации «чда», не содержащий обычно примесей металлов. Это исключительно ядовитое соединение; растворы, содержащие KCN, никогда не берут пипеткой с засасыванием ртом; хранят их в щелочном состоянии. Лабораторный персонал должен полностью сознавать опасность этого реагента, а в отношении местонахождения отработанных растворов, содержащих цианиды, должны быть предприняты специальные меры.

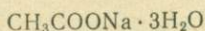
Противоядие должно быть под руками в любой момент, и в случае подозрения на отравление цианидом должна быть оказана помощь. Рекомендуются следующие рецепты [36]:

Раствор А: растворяют 158 г сульфата закисного железа (британская фармакопея) и 3 г кристаллической лимонной кислоты в 1 л воды.

Раствор Б: растворяют 60 г безводной соды в 1 л воды.

Вносят 50 мл раствора А в широкогорлую склянку емкостью ~170 г, закрывают полиэтиленовой пробкой и снабжают этикеткой «Противоядие от цианида, А»; аналогично поступают с раствором Б. Обе склянки должны быть снабжены этикетками «Смешать содержимое бутылей А и Б и проглотить смесь».

НАТРИЙ АЦЕТАТ



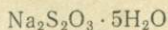
Обычно пригоден перекристаллизованный чистый реагент, но он неизменно бывает загрязнен цинком. Иногда в реагенте можно обнаружить небольшое количество карбоната натрия. В этом случае рекомендуется проверить рН конечного раствора и, если необходимо, довести до нужного значения путем добавления соляной кислоты.

НАТРИЙ ЦИАНИД



Замечания о токсичности цианида калия полностью применимы и для этого реагента; должны соблюдаться те же предосторожности.

НАТРИЙ ТИОСУЛЬФАТ



Пригоден перекристаллизованный реагент, хотя он и бывает загрязнен цинком.

Рекомендуется кислота квалификации «чда», которая выпускается как постоянно кипящая смесь, содержащая 98% H_2SO_4 (уд. в. 1,84). Поскольку серная кислота энергично реагирует с водой с большим выделением тепла, все растворы этой кислоты следует готовить, медленно добавляя кислоту к воде и хорошо перемешивая смесь. Растворы крепкой серной кислоты никогда не следует отбирать пипеткой с засасыванием ртом.

МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОБ

Методы разложения проб делят на четыре группы: кислотное разложение, кислое сплавление, щелочное сплавление и разложение аммонийными солями. При выборе метода разложения пробы руководствуются эффективностью, с которой этим методом тот или иной элемент переводится в реакционно-способное растворимое соединение и в состояние, удовлетворяющее условиям, предъявляемым последующей обработкой. Для многих элементов применимы несколько методов разложения; наиболее эффективные из них описаны в гл. 6. Однако если из одной и той же навески необходимо определить несколько компонентов, то, очевидно, при использовании одного раствора для всех определений получится экономия времени, хотя, возможно, возникнет необходимость в повышении уровня нижней границы для некоторых определений.

Эффективность любого метода разложения будет значительно меняться в соответствии с минералогическим составом пробы, и приведенные здесь методы не обязательно будут во всех случаях эффективными на 100%. Наибольшее приближение к полному растворению образцов почв достигается последовательной обработкой их фтористоводородной кислотой и щелочным сплавлением. Однако, чтобы сделать обоснованное сравнение результатов анализа проб, незначительно отличающихся по минералогическому составу, достаточно применить все рекомендуемые методы.

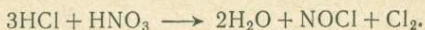
Кислотное разложение

ЦАРСКАЯ ВОДКА

Это смесь 4 объемов соляной кислоты (уд. в. 1,18) с 1 объемом азотной кислоты¹ (уд. в. 1,42); на холоду

¹ Широко используется и другое соотношение кислот $\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3 : 1$. — Прим. перев.

она медленно реагирует с образованием хлора и нитрозилхлорида. Реакция, по-видимому, довольно сложная, но может быть выражена элементарно следующим уравнением:



При нагревании смеси реакция протекает быстрее, а хлор в момент выделения реагирует с благородными металлами и некоторыми сульфидами, переводя большинство металлов в раствор или в виде простых хлоридов, или в виде хлор-анионных комплексов.

Этот метод разложения проб применим при определении золота, а также свинца и цинка [12]. Он, вероятно, пригоден также для определения кобальта, меди и никеля, если эти металлы присутствуют в виде сульфидов, сульфатов или карбонатов, но объем применяемой для разложения царской водки должен быть таким, чтобы анализируемый раствор мог быть разбавлен до кислотности, равной 0,5 н.

Если в пробе очень высоко содержание органического углерода, то царская водка как реагент при разложении навески не дает удовлетворительных результатов. В таком случае нужно сначала прокаливанием удалить органический углерод, иначе образуется суспензия углеродистого вещества, имеющая тенденцию адсорбировать окрашенные соединения, образующиеся на конечной стадии колориметрирования, и давать заниженные результаты. Когда реагент, используемый для колориметрирования, сам окрашен, эффект может быть настолько большим, что образуется бесцветная фаза растворителя, а в некоторых случаях органическое вещество может экстрагироваться с образованием желтого органического слоя.

РАЗБАВЛЕННАЯ АЗОТНАЯ КИСЛОТА

4 М раствор азотной кислоты применяется при определении свинца, однако у этого способа разложения пробы те же недостатки в присутствии органического вещества, что и у царской водки. Этот быстрый способ рекомендуется в тех случаях, когда требуется анализ только на один свинец, но для других определений он не пригоден. Хотя 4 М раствор азотной кислоты

полностью разлагает галенит, сфалерит и халькопирит, для цинка он дает результаты приблизительно на 10% ниже, а для меди на 20% ниже, чем результаты, получаемые при разложении проб сплавлением с бисульфатом калия.

АЗОТНАЯ И ХЛОРНАЯ КИСЛОТЫ

В этой смеси эффективным реагентом является хлорная кислота, а азотная кислота вводится лишь для реакции с легкоокисляемыми веществами, чтобы предотвратить бурное окисление их хлорной кислотой. Органическое вещество удаляется, а многие силикаты разлагаются, металлы переходят в раствор в виде перхлоратов. Смесь используется при определении железа и селена. Она также эффективна для разложения проб при определении сурьмы, мышьяка, кобальта, меди, свинца, марганца, никеля и цинка, но, так как конечная кислотность растворов анализируемых проб значительно колеблется, применение этого метода разложения для указанных элементов нецелесообразно, за исключением мышьяка и марганца. Для более полного использования его можно изменить, продолжая нагревание досуха, предпочтительнее на плитке, а затем обрабатывая остаток 1 М соляной кислотой. Полученный в результате раствор становится пригодным для определения кобальта, меди, железа, свинца, марганца, никеля и цинка, но не для определения сурьмы, мышьяка и селена.

ФТОРИСОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

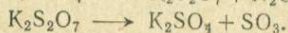
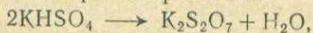
Фтористоводородная кислота является эффективным реагентом для разложения всех силикатов, кроме наиболее кислотоупорных, однако при применении ее для определения ниобия не получается раствора, пригодного для других определений, проведение которых требует предварительного удаления фторидов. В то же время если после определения титана выпарить избыток фтористоводородной кислоты, а остаток сплавить с бисульфатом калия и выщелочить, достаточно лишь незначительно изменить кислотность получен-

ного раствора, чтобы он стал пригодным для определения висмута, кобальта, меди, свинца, марганца, никеля, ванадия и цинка.

Кислое сплавление

Бисульфат калия

Бисульфат и пиросульфат калия фактически идентичны по своему поведению, как показывают уравнения их разложения при нагревании



В обоих случаях эффективным разлагающим реагентом, действующим в среде расплавленного сульфата калия, является SO_3 . Эти реагенты наиболее подходят для разложения проб: после сплавления остается незначительное количество кислоты, а присутствие сульфат-ионов не мешает в большинстве колориметрических методов. Сплавление можно также выполнять в пробирке из боросиликатного стекла, которая пригодна в среднем для десяти плавок.

Сплавление с бисульфатом или пиросульфатом калия — удобный способ разложения проб при определении сурьмы, мышьяка, кобальта, меди, железа, свинца, никеля и цинка, когда сплав выщелачивается разбавленной соляной кислотой. Выщелачивание разбавленной серной кислотой пригодно также для определения марганца. Обработка же слабой азотной кислотой исключает сурьму и мышьяк, но допускает определение висмута, марганца, фосфора и ванадия. Метод разложения неприемлем для веществ, богатых сульфидами или органическими соединениями, так как в составе плавня нет окислителя и окисление должно проходить за счет атмосферного кислорода.

Эффективность этого способа разложения колеблется в соответствии с минералогическим составом пробы; некоторые детали этого способа рассмотрены Гарденом и Тумсом [20].

Щелочные сплавления

Карбонат натрия и нитрат калия

Это сплавление с окислительной смесью применяется при определении бария, который переходит в

нерастворимый карбонат, а силикаты, алюминаты, хроматы, ванадаты, молибдаты и вольфраматы образуют растворимые натриевые соли. При определении молибдена и вольфрама используется аналогичный пламень, но содержащий, кроме того, хлорид натрия. Эта добавка помогает получить менее вязкий пламень, не оказывая влияния на химизм разложения пробы. Если в одной и той же пробе необходимо определить барий, молибден и вольфрам, сплавление следует производить со смесью, содержащей хлорид натрия, чтобы можно было определить барий в нерастворимом остатке, а молибден и вольфрам — в фильтрате. Этот раствор можно также использовать для определения мышьяка и ванадия, несколько изменив методы, но он непригоден для определения хрома с дифенилкарбазидом.

ПЕРЕКИСЬ НАТРИЯ И ЕДКИЙ НАТР

Этот метод разложения аналогичен вышеприведенному, только такие металлы, как железо и медь, остаются в виде нерастворимых гидроокисей вместо карбонатов. Нитрата следует избегать, так как он мешает при определении хрома дифенилкарбазидом. Фильтрат пригоден для определения мышьяка, необходимо лишь незначительно изменить метод.

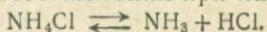
КАРБОНАТЫ КАЛИЯ И НАТРИЯ И ФТОРИД НАТРИЯ

Этот способ разложения пригоден только при определении урана, поскольку навеска пробы очень мала и непригодна для определения следов других элементов. Пробу разлагают, как описано для смеси карбоната натрия и нитрата калия, только окисление протекает за счет кислорода воздуха. Присутствие фторида усиливает флуоресценцию урана в ультрафиолетовом свете.

Разложение аммонийными солями

хлористый аммоний

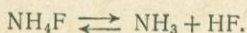
Разложение пробы достигается за счет безводного хлористого водорода, образующегося в процессе диссоциации хлористого аммония при нагревании



Большинство элементов переходит в простые хлориды или хлор-анионные комплексы, выщелачивание 6 М соляной кислотой удобно при определении сурьмы. Действительно, из проб, богатых железом, таких, как латеритовые почвы, обычно кристаллизуется хлороферрат аммония. Сурьма переходит в трихлорид и, хотя при этом может разлагаться большое число других соединений, ни один из элементов в определенной последовательности полностью в раствор не переходит.

ФТОРИСТЫЙ АММОНИЙ

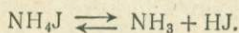
Как и в случае с хлористым аммонием, действие реагента также основано на диссоциации с выделением безводной кислоты



Безводный фтористый водород разлагает SiO_2 и силикаты, в частности берилл, чем и объясняется применение фторида аммония при определении бериллия. За одну обработку этим реагентом удаляется приблизительно 90% общего количества SiO_2 , содержащегося в пробе. Остаток от разложения выщелачивается таким путем, чтобы предотвратить растворение элементов, потенциально способных оказать помехи, а потому этот метод непригоден для других определений.

ИОДИСТЫЙ АММОНИЙ

И в этом случае проба разлагается безводным иодистым водородом, образующимся в процессе диссоциации



Хотя этот метод разложения применим для определения ртути и олова, одновременное разложение для определения обоих элементов неприемлемо, поскольку условия выщелачивания весьма различны. Соединения сурьмы также разлагаются, а раствор, подготовленный для анализа на олово, лишь с незначительным изменением может быть использован при определении сурьмы.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Барий, Ва

ХОД АНАЛИЗА

1. Навеску пробы 0,2 г помещают в пробирку (16×150 мм).
2. Смешивают с 1 г плавня и сплавляют до прекращения выделения коричневых паров двуокиси азота.
3. Охлаждают и добавляют 5 мл раствора карбоната натрия.
4. Нагревают на горячей бане 15 мин.
5. Вставляют экстрактор Стивенса в пробирку утолщенным концом вниз и фильтруют раствор в экстрактор. Фильтрат отбрасывают.
6. Вливают в пробирку 5 мл раствора карбоната натрия, несколько минут нагревают и снова фильтруют, как указано в п. 5, фильтрат отбрасывают.
7. Вливают в пробирку 5 мл 1,5 М соляной кислоты и фильтруют в экстрактор.
8. Переносят фильтрат в делительную воронку (60 мл) и добавляют 1 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия.
9. Добавляют 5 мл хлороформа, встряхивают закрытую воронку 30 сек и отбрасывают хлороформовую фазу.
10. Водную фазу фильтруют через бумажный фильтр (ватман № 41) в мерный цилиндр с притертой пробкой емкостью 100 мл, содержащий 5 мл 1,5 М соляной кислоты и 8 мл раствора хлористого натрия.
11. Разбавляют до 40 мл водой и добавляют 20 мл уксусной кислоты.
12. Добавляют 0,5 г сернистого калия, закрывают пробкой и хорошо перемешивают, встряхивают с частыми интервалами в течение 10 мин.

13. Сравнивают со стандартной серией.

14. Ва (мкг/г) = $5 \cdot$ (число мкг соответствующего стандарта).

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В четыре градуированных цилиндра, содержащих в каждом по 8 мл раствора хлористого натрия, 10 мл 1,5 М соляной кислоты и 20 мл уксусной кислоты, вводят пипеткой соответственно 0; 100; 200 и 300 мкг Ва, используя стандартный раствор, содержащий 100 мкг/мл Ва.

2. Разбавляют до 60 мл водой и добавляют 0,5 г сернистого калия.

3. Закрывают пробкой и хорошо перемешивают, встряхивая с частыми интервалами в течение 10 мин.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Натрий углекислый. Безводный, чда.

Калий азотнокислый. Чда, измельченный до 80 меш.

Плавень. Смешивают равные по весу части углекислого натрия и азотнокислого калия.

Раствор углекислого натрия. Растворяют 25 г соды в 500 мл воды.

Концентрированная соляная кислота, уд. в. 1,18, чда.

1,5 М соляная кислота. Смешивают 60 мл концентрированной кислоты с 380 мл воды.

Раствор диэтилдитиокарбамата натрия. Растворяют 1 г препарата в 100 мл воды и фильтруют.

Хлороформ, чда.

Раствор хлористого натрия. Растворяют 60 г NaCl в 250 мл воды и фильтруют.

Бумага фильтровальная. Ватман № 41.

Уксусная кислота. Смешивают равные объемы ледяной уксусной кислоты, чда, и воды.

Калий сернистый, чда, измельченный до 300 меш.

Барий хлористый, чда, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Стандартный раствор бария, содержащий 100 мкг/мл Ва: растворяют 0,0178 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды и фильтруют.

Большинство компонентов пробы при щелочном сплавлении переходит в карбонаты, за исключением Al_2O_3 и SiO_2 , которые образуют алюминаты и силикаты соответственно, а сульфиды и органический углерод окисляются азотнокислым калием плавня. Водонерастворимые карбонаты растворяются в соляной кислоте, добавляют диэтилдитиокарбамат натрия и его комплексы экстрагируют хлороформом; в частности, экстрагируется свинец. Водная фаза обрабатывается сульфатом для осаждения сульфата бария, мутность раствора сравнивается со стандартной серией. Присутствие стронция и кальция может привести к получению ошибочных завышенных результатов. Если известно, что содержание свинца незначительно, пп. 8 и 9 хода анализа могут быть опущены. Метод описан в работе [54].

Бериллий, Be

ход анализа

1. Навеску пробы 0,5 г помещают в кварцевый тигель (25 мл), содержащий 2 г фтористого аммония.

2. Хорошо перемешивают и осторожно нагревают до прекращения выделения пузырьков. Разбивают комочки шпателем и продолжают нагревание до прекращения выделения паров.

3. После охлаждения выщелачивают, доводя до кипения с 0,5 мл 0,2 М азотной кислоты.

4. Немедленно добавляют еще 5 мл 0,2 М азотной кислоты, перемешивают, покачивая тигель, и дают осадку осесть (если требуется, на 1 час). После операции п. 3 возможно перенесение раствора с осадком в пробирку (16×150 мм), калиброванную на 10 мл; разбавляют до 10 мл, промывая тигель 0,2 М азотной кислотой.

5. Берут пипеткой аликвотную часть чистого прозрачного раствора, равную 2 мл, в 5 мл комплексообразователя, находящегося в пробирке (18×180 мм), калиброванной на 5, 7 и 12 мл.

6. Вливают 5 мл 0,25 М раствора едкого натра и перемешивают.

7. Вливают 1 мл раствора бериллона II, перемешивают, оставляют стоять на 10 мин.

8. Сравнивают со стандартной серией.

9. Если содержание бериллия в пробе выше, чем в самом высшем стандарте, то от п. 5 анализ повторяют с меньшей аликвотной частью, разбавляют до 7 мл 0,2 М азотной кислотой и продолжают операции, как указано в пп. 6 и 7.

10. Be ($мкг/мл$) = $[20 \cdot (\text{число } мкг \text{ соответствующего стандарта})] / (\text{число } мл \text{ аликвотной части})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В 12 пробирок (18×180 мм), калиброванных на 5, 7 и 12 мл и содержащих в каждой по 5 мл комплексобразующего раствора, добавляют соответственно 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 2,0; 3,0; 3,5 и 4,0 мкг Ве, используя для этого стандартный раствор, содержащий 2,5 мкг/мл Ве.

2. Разбавляют до 7 мл 0,2 М азотной кислотой и перемешивают.

3. Вливают 5 мл 0,25 М раствора едкого натра и перемешивают.

4. Вливают 1 мл раствора бериллона II, перемешивают и перед использованием оставляют стоять на 10 мин.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Аммоний фтористый.

Концентрированная азотная кислота, уд. в. 1,42, чда.

0,2 М азотная кислота. Разбавляют 13 мл концентрированной кислоты до 1 л водой.

Этилендиаминтетрауксусная кислота. Двунатриевая соль.

N-N-ди-(2-оксиэтил)-глицин. 25%-ный раствор реагента известен под названием «Nervanaid F».

Комплексообразующий раствор. Растворяют 10 г двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в воде, добавляют 10 мл 25%-ного раствора N-N-ди-(2-оксиэтил)-глицина и разбавляют до 1 л водой.

0,25 М раствор едкого натра. Растворяют 10 г NaOH в 1 л воды.

Раствор бериллона II. Растворяют 20 мг бериллона II в 100 мл воды.

Бериллий сернокислый. $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, чда.

Стандартные растворы бериллия. 100 мкг/мл: растворяют 196 мг $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл 0,2 М азотной кислоты.

2,5 мкг/мл Be: разбавляют 2,5 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл Be до 100 мл 0,2 М азотной кислотой.

Предполагается, что бериллий присутствует в виде берилла, алюмосиликата бериллия, и что другие минералы бериллия, находящиеся в пробе, не более стойки к разложению химическим методом, чем берилл. Проба разлагается нагреванием с фтористым аммонием, который диссоциирует: $\text{NH}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HF}$. Таким образом эффективное действие на разложение оказывает безводный фтористый водород, а силикаты и алюмосиликаты разлагаются с выделением SiF_4 . Избыток фтористого аммония удаляют нагреванием, так как он подавляет реакцию бериллия с бериллоном II. Остаток осторожно выщелачивают, при этом бериллий легко растворяется, практически все железо удаляется из раствора и только небольшое количество алюминия растворяется.

Комплексообразующий раствор содержит этилендиаминтетрауксусную кислоту; предохраняющую большинство металлов, особенно алюминий, от взаимодействия, и *N-N*-ди-(2-оксиэтил)-глицин для маскировки железа. Кроме того, повышают значение pH до оптимальных пределов, добавляя едкий натр; для образования синего комплекса бериллия вводят бериллон II. Оптимальное значение pH 11,5, однако оно может быть повышено до 12,2 без существенной потери интенсивности окраски синего комплекса.

Если аликвотная часть анализируемого раствора содержит более 2,5 мг Li, 0,1 мг Cu^{2+} , 0,5 мг Ni^{2+} , 0,75 мг Fe^{3+} , 0,75 мг Al, 1 мг Mo в виде молибдата и 1 мг вольфрама в виде вольфрамата, получают завышенные результаты. Явное подавление реакции вызывают 0,5 мг кобальта, 0,01 мг Cr^{3+} и 25 мг фторида.

Стандартная серия имеет окраску от фиолетовой при нулевом значении до синей при 4 мкг Be, промежуточные стандарты постепенно меняют оттенок меж-

ду указанными крайними окрасками. Они стабильны при условии, если растворы не остаются в контакте с атмосферой, когда возможно заметное снижение рН из-за поглощения углекислоты воздуха.

Применение кварцевых тиглей удорожает метод, так как из-за разрушающего действия фтористого водорода их можно использовать всего раз пять. Возможно, что платиновые тигли работали бы более успешно и уменьшили расходы наполовину, но потребовались бы большие капитальные затраты, поскольку для достижения оптимальной производительности нужно, по крайней мере, штук шестьдесят тиглей.

Описанный метод покрывает интервал от 1 до 40 *мкг/г*, но он может быть расширен до 800 *мкг/г* при работе с аликвотной частью, равной 0,1 *мл*. Нижний уровень может быть расширен использованием навески 1 *г* и 4 *г* фтористого аммония. За один день можно анализировать 60 проб.

Метод основан на работе Хинта, Стейнтона и Веллса [27].

Ванадий, V

ХОД АНАЛИЗА

1. Навеску пробы 0,1 *г* помещают в пробирку (16×150 *мм*), калиброванную на 3 и 10 *мл*.

2. Добавляют 0,5 *г* бисульфата калия, перемешивают и сплавляют до получения однородного сплава.

3. После охлаждения выщелачивают 3 *мл* 4 *М* азотной кислоты на песчаной или кипящей водяной бане.

4. Разбавляют до 10 *мл* водой, перемешивают и оставляют до отстаивания.

5. Берут пипеткой аликвотную часть, равную 2 *мл*, прозрачного раствора в пробирку (16×150 *мм*), калиброванную на 10 *мл*.

6. Добавляют 1 *мл* концентрированной азотной кислоты и кипятят 5 *сек*.

7. Добавляют 0,3 *мл* ортофосфорной кислоты и перемешивают.

8. Добавляют 2 *мл* раствора вольфрамата натрия и перемешивают.

9. Разбавляют до 10 *мл* водой и перемешивают.

10. Нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин.

11. Сравнивают окраску со стандартной серией.

12. Если интенсивность окраски анализируемого раствора сильнее окраски самого высшего стандарта, повторяют все операции от п. 5, применяя аликвотную часть, равную 0,1 мл.

13. $V(\text{мкг/мл}) = [100 \cdot (\text{число мкг соответствующего стандарта})] / (\text{число мл аликвотной части})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В семь пробирок (16×150 мм), калиброванных на 10 мл, вводят соответственно 0; 3; 5; 10; 20; 40 и 80 мкг V, пользуясь стандартным раствором, содержащим 100 мкг/мл V.

2. Проводят все операции, описанные в пп. 6—10 хода анализа.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Калий бисульфат, плавленный, измельченный до порошка.

Концентрированная азотная кислота, уд. в. 1,42, чда.

4 М азотная кислота. Разбавляют 250 мл концентрированной кислоты до 1 л водой.

Ортофосфорная кислота, уд. в. 1,75, чда.

Раствор вольфрамата натрия. Растворяют 5 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды.

Метаванадат аммония, чда.

Стандартный раствор ванадия. 100 мкг/мл V: растворяют 0,2295 г метаванадата аммония в 30 мл 4 М азотной кислоты и 100 мл воды. Разбавляют до 1 л водой.

В процессе разложения пробы сплавлением с бисульфатом калия основное количество ионов окисляется кислородом воздуха, однако полное окисление обеспечивается кипячением с азотной кислотой. Влияние Fe^{3+} подавляется ортофосфорной кислотой, но другие окрашенные катионы, такие, как хром, кобальт, медь и никель, в случае присутствия в значительном количестве мешают. Молибден также образует окрашенный комплекс, однако он должен присут-

ствовать в высокой концентрации, чтобы его влияние было заметно.

Метод основан на образовании желтой фосфоровольфрамванадиевой кислоты. На холоду сначала образуется комплекс коричневого цвета, который через несколько часов становится желтым, однако при нагревании в течение 10 мин быстро достигается равновесие. Окраска стандартной серии бесцветна при нулевом значении, далее появляется желтая окраска все увеличивающейся интенсивности. Интервал определяемой концентрации составляет 50—4000 мкг/мл V, но может быть расширен до 8% при использовании аликвотной части, равной 0,1 мл. Производительность составляет 100 проб за рабочий день. Метод описан в [54].

Висмут, Вi

ХОД АНАЛИЗА

1. Навеску пробы 0,5 г помещают в стакан (60 мл).
2. Смешивают с 1,5 г бисульфата калия и сплавляют.
3. После охлаждения добавляют 2 мл 8 М азотной кислоты и доводят до кипения.
4. Добавляют 8 мл воды и нагревают до кипения.
5. Добавляют 1 г трилона Б.
6. Добавляют по каплям аммиак до установления в анализируемом растворе рН между 5 и 6, проверяя по индикаторной бумаге.
7. Добавляют 5 мл раствора цианида натрия и фильтруют через бумажный фильтр ватман № 1 (диаметр 9 см) в делительную воронку.
8. Добавляют к фильтрату 1 мл раствора аммиака и перемешивают.
9. Добавляют 1 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия.
10. Добавляют 5 мл хлороформа и взбалтывают закрытую воронку в течение 1 мин.
11. Помещают тампон ваты в сток воронки и сливают органическую фазу в пробирку.
12. Сравнивают со стандартной серией.
13. $V_i \text{ (мкг/г)} = 2 \cdot \text{(число мкг соответствующего стандарта)}$.

1. В пять делительных воронок, содержащих в каждой 8 мл воды и 1 г трилона Б, добавляют соответственно 0, 10, 20, 40 и 80 мкг Вi, используя стандартный раствор, содержащий 10 мкг/мл Вi.

2. Продолжают обработку растворов, как указано в пп. 6—11 хода анализа.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Калий бисульфат. Плавленый, измельченный до порошка.

Концентрированная азотная кислота, уд. в. 1,42, чда.

8 М азотная кислота. Смешивают равные объемы концентрированной кислоты и воды.

Трилон Б (этилендиаминтетрауксусная кислота, двунариевая соль).

Аммиак, уд. в. 0,91, чда.

Индикаторная бумага для измерения рН. С узким интервалом рН (5—6).

Раствор цианистого натрия. Растворяют 25 г NaCN в 500 мл воды.

Раствор диэтилдитиокарбамата натрия. Растворяют 1 г препарата в 100 мл воды.

Хлороформ.

Висмут азотнокислый. $(\text{BiNO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чда.

Стандартные растворы висмута. 1000 мкг/мл Вi: растворяют 1,1605 г $(\text{BiNO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл концентрированной азотной кислоты. 10 мкг/мл Вi: разбавляют 1 мл раствора, содержащего 1000 мкг/мл Вi, до 100 мл водой.

Пробу разлагают сплавлением с бисульфатом калия, большинство силикатов в результате такой обработки остается в остатке SiO_2 , другие же более важные компоненты образуют сульфаты. Образование диэтилдитиокарбаматов Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ и Cu^{2+} предотвращается применением аммиачного раствора в присутствии цианида и трилона Б при оптимальном рН 10—11.

Описанный метод пригоден в интервале 20—160 мкг/г. Предосторожности при работе с цианидом см. на стр. 53—54. Метод основан на работе [52].

Вольфрам, W

ход анализа

1. Навеску пробы 0,25 г помещают в никелевый тигель емкостью 15 мл, содержащий 1,25 г плавня.
2. Перемешивают пробу с плавнем и сплавляют до прекращения пенообразования.
3. После охлаждения сплава добавляют 2 мл воды и оставляют на ночь.
4. Переносят содержимое тигля в пробирку (16×150 мм), калиброванную на 5 мл, и, промывая тигель водой, наполняют пробирку до этого объема.
5. Доводят до кипения на песчаной бане и следят за тем, чтобы сплав полностью разрушился.
6. После охлаждения тщательно перемешивают и оставляют отстояться.
7. Берут пипеткой аликвотную часть 0,5 мл прозрачного раствора в пробирку (16×150 мм), калиброванную на 5 мл и содержащую 5 мл раствора хлористого олова.
8. Нагревают на кипящей водяной бане 4 мин.
9. Не удаляя с водяной бани, добавляют 0,5 мл раствора дитиола.
10. Продолжают нагревать приблизительно 30 мин, периодически взбалтывая содержимое пробирки.
11. Когда эфирная фаза уменьшается до размера небольшой капли, удаляют пробирку с бани.
12. После охлаждения добавляют 0,5 мл уайт-спирита и энергично взбалтывают для растворения капли.
13. Сравнивают окраску со стандартной серией.
14. Если интенсивность окраски органической фазы сильнее самого высшего стандарта, повторяют с п. 7 все операции, пользуясь аликвотной частью, равной 0,1 мл.
15. $W(\text{мкг/мл}) = [20 \cdot (\text{число мкг соответствующего стандарта})] / (\text{число мл аликвотной части})$.

приготовление шкалы стандартов

1. В 12 пробирок (16×150 мм), калиброванных на 5 мл и содержащих по 5 мл раствора хлористого олова, добавляют соответственно 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мкг W, пользуясь стандартным раствором, содер-

жащим 1 мкг/мл W и 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0 и 10,0 мкг W, пользуясь стандартным раствором, содержащим 10 мкг/мл W.

2. Проводят все операции, как описано в пп. 8—12 хода анализа.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Углекислый натрий, безводный, измельченный до порошка, чда.

Хлористый натрий, чда.

Азотнокислый калий, чда.

Шахта для плавки. Тщательно смешивают 500 г соды, 400 г хлористого натрия и 100 г азотнокислого калия.

Хлористое олово, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, чда.

Соляная кислота, уд. в. 1,18, чда.

Раствор хлористого олова. Растворяют 10 г хлористого олова в 500 мл соляной кислоты. Каждые 2—3 дня готовят свежий раствор.

Раствор дитиола. К навеске 0,5 г цинкдитиола в цилиндре с притертой пробкой емкостью 50 мл добавляют 1 мл соляной кислоты и взбалтывают 10 сек. Разбавляют до 50 мл изо-амилацетатом и хорошо перемешивают.

Серная кислота, уд. в. 1,84, чда.

Уайт-спирит (британский стандарт 245). Очищают, взбалтывая 1 л растворителя с 10 мл серной кислоты в делительной воронке. Кислый экстракт отбрасывают, смешивают уайт-спирит с 10 г CaO и фильтруют через бумажный фильтр ватман № 1 (диаметр 24 см).

Вольфрамовокислый натрий, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, чда.

Стандартные растворы вольфрама. 100 мкг/мл W: растворяют 90 мг $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде и разбавляют до 500 мл.

10 мкг/мл W: разбавляют 10 мл предыдущего раствора до 100 мл водой.

1 мкг/мл W: разбавляют 10 мл предыдущего раствора до 100 мл водой.

Проба разлагается так же, как описано для молибдена (стр. 90), анализируемый раствор обрабатывается так, что реакция дитиола с вольфрамом протекает в более благоприятных условиях, чем с молибде-

ном. Это достигается нагреванием раствора с хлористым оловом до восстановления молибдена перед добавлением дитиола и экстракцией комплекса вольфрама при кислотности не менее 10 М по соляной кислоте. Вольфрам реагирует также легче при высокой температуре, однако в процессе нагревания капля вольфрам-дитиолового комплекса не должна быть настолько мала, чтобы могла быть поглощена осадком двуокиси кремния. Керосин и петролейный эфир успешно были использованы как заменители уайт-спирита.

Окраска серии бесцветна при нулевом значении, затем появляется сине-зеленая окраска увеличивающейся интенсивности; шкала покрывает интервал 4—400 *мкг/мл*, применением аликвотной части, равной 0,1 *мл*, она может быть расширена до 2000 *мкг/мл*. Производительность составляет 40 проб за рабочий день.

Метод основан на работе [35], аналогичный метод описан в [12], кроме того, может быть использован метод, описанный в [50].

Германий, Ge

ход анализа

1. Берут соответствующую навеску пробы (0,25—1 г) в платиновую чашку.
2. Смачивают навеску водой и добавляют 10—15 *мл* фтористоводородной кислоты.
3. Медленно выпаривают досуха под тягой.
4. Добавляют 1,5 г смеси для сплавления и нагревают до получения прозрачного сплава.
5. Вливают 10 *мл* 6 М соляной кислоты и переносят кислоту и сплав в перегонную колбу.
6. Промывают чашку 10 *мл* 6 М соляной кислоты и выливают их в ту же перегонную колбу.
7. Соединяют колбу с холодильником.
8. Нагревают колбу, проводят дистилляцию, собирая 10 *мл* дистиллята в мерный цилиндр емкостью 25 *мл*.
9. Записывают объем отогнанного дистиллята.
10. Берут пипеткой аликвотную часть, равную 1 *мл* дистиллята, в пробирку, калиброванную на 10 *мл*.

11. Добавляют 1 мл раствора гуммиарабика.
12. Разбавляют до 10 мл водой.
13. Добавляют 0,5 мл раствора фенилфлуорона и перемешивают.
14. Оставляют раствор стоять на 1 час.
15. Сравнивают со стандартной серией, приготовленной одновременно.
16. $Ge (мкг/г) = [(число\ мл\ дистиллята) \cdot (число\ мкг\ соответствующего\ стандарта)] / (число\ г\ пробы)$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В семь пробирок (16×150 мм) вводят соответственно 0; 0,2; 0,4; 0,8; 1,5; 3,0 и 6,0 мкг Ge, пользуясь стандартным раствором, содержащим 1 мкг/мл Ge.
2. Добавляют 1 мл 6 М соляной кислоты.
3. Проводят операции, указанные в пп. 11—14.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Фтористоводородная кислота, 40%-ная (по объему).

Калий бисульфат. Плавленный, измельченный до порошка.

Калий персульфат.

Смесь для сплавления. Смешивают равные весовые части бисульфата и персульфата калия.

Концентрированная соляная кислота, уд. в. 1,18, чда.

6 М соляная кислота. Смешивают 2,4 л концентрированной кислоты с 2 л воды.

Раствор гуммиарабика. Растворяют 50 мг гуммиарабика в 100 мл воды при осторожном нагревании.

Серная кислота, уд. в. 1,84, чда.

2,6 М серная кислота. Осторожно вливают 14 мл концентрированной кислоты в 50 мл воды, охлаждают и разбавляют до 100 мл водой.

Раствор фенилфлуорона. Растворяют 50 мг фенилфлуорона в 85 мл этилового спирта и 5 мл 2,6 М серной кислоты при слабом нагревании на кипящей водной бане. Охлаждают и разбавляют до 100 мл этиловым спиртом.

Едкий натр. В чешуйках, чда.

0,1 М раствор едкого натра. Растворяют 4 г NaOH в 1 л воды.

Стандартные растворы германия. 100 мкг/мл Ge: растворяют 144 мг GeO₂ в 25 мл 0,1 М едкого натра и разбавляют до 1 л водой.

10 мкг/мл Ge: разбавляют 10 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл до 1 л водой.

Большинство силикатов разлагается выпариванием с фтористоводородной кислотой, кремний улетучивается в виде SiF₄; остаток при сплавлении окисляется и переводится в сульфаты. Ввиду того что GeCl₄ весьма летучее соединение, сплав должен переноситься в перегонную колбу без нагревания. Затем тетрахлорид германия отгоняется вместе с постоянно кипящей соляной кислотой, чем обеспечивается его отделение от потенциально мешающих примесей, таких, как сурьма, галлий, железо, молибден, олово и титан. Для реакции германия с фенилфлуороном кислотность дистиллята снижают до 0,6 М, для полного образования нерастворимого розового комплекса требуется 1 час. Чтобы удержать комплекс в виде суспензии, применяется защитный коллоид-гуммиарабик, но при стоянии суспензия медленно разрушается, поэтому стандартные растворы можно хранить не дольше 3 час. Окраска стандартных растворов от желтой при нулевом значении через оранжевую до розовой.

Метод основан на работе [5].

Железо, Fe

ход анализа

1. Навеску пробы 0,1 г помещают в стакан (30 или 50 мл).

2. Добавляют 5 мл кислотной смеси и выпаривают до выделения паров хлорной кислоты.

3. После охлаждения переносят в пробирку (16×150 мм), калиброванную на 10 мл, разбавляют до 10 мл водой, смывая стакан, перемешивают и оставляют для отстаивания.

4. Берут пипеткой аликвотную часть 1 мл в пробирку (18×180 мм), калиброванную на 5 и 10 мл и содержащую 5 мл раствора реагента.

5. Разбавляют до 10 мл водой и перемешивают.

6. Сравнивают окраску со стандартной серией.

7. Если окраска интенсивнее, чем самый высший стандарт, повторяют от п. 4 все операции, пользуясь аликвотной частью 0,1 мл.

8. $Fe(\text{мкг/мл}) = [100 \cdot (\text{число мкг соответствующего стандарта}) / (\text{число мл аликвотной части})]$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В 12 пробирок (18×180 мм), калиброванных на 5 и 10 мл и содержащих в каждой 5 мл раствора реагента, добавляют соответственно 0; 5; 10 и 20 мкг Fe, пользуясь стандартным раствором, содержащим 10 мкг/мл Fe и 30; 40; 50; 60; 80; 100; 150 и 200 мкг Fe, пользуясь стандартным раствором, содержащим 100 мкг/мл Fe.

2. Разбавляют до 10 мл водой и перемешивают. Сохраняют, когда не используют, в темном месте.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Азотная кислота, уд. в. 1,42, чда.

Хлорная кислота, 60%-ная (по объему), чда.

Кислотная смесь. Смешивают 400 мл азотной кислоты со 100 мл хлорной кислоты.

Винная кислота.

Тиогликолевая кислота, уд. в. 1,33.

Аммиак, уд. в. 0,88, чда.

Раствор реагента. Растворяют 40 г винной кислоты приблизительно в 200 мл воды, добавляют 45 мл тиогликолевой кислоты и 200 мл раствора аммиака, затем разбавляют до 1 л водой.

Аммоний-железо сернокислое. $\text{NH}_4\text{FeSO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, чда.

Соляная кислота, уд. в. 1,18, чда.

Стандартные растворы железа. 100 мкг/мл Fe: растворяют 432 мг $\text{NH}_4\text{FeSO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ приблизительно в 50 мл соляной кислоты и разбавляют до 500 мл водой.

10 мкг/мл Fe: разбавляют 10 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл, до 100 мл водой.

Проба разлагается смесью азотной и хлорной кислот, органическое вещество окисляется, а избыток азотной кислоты удаляется выпариванием до выделения паров хлорной кислоты. Силикаты разлагаются

до SiO_2 , а металлы образуют растворимые перхлораты. Однако некоторые железосодержащие минералы разлагаются трудно, и разложение может быть неполным; в этом случае выбранный способ разложения пробы должен применяться без изменения метода от п. 4 хода анализа.

Тиогликолевая кислота реагирует с Fe^{3+} в аммиачном растворе с образованием красновато-пурпурового анионного комплекса; осаждение алюминия и других металлов в виде гидроокисей предотвращается образованием комплекса тартратов. Стандартная серия бесцветна при нулевом значении; с повышением концентрации железа появляется красновато-пурпурная окраска все увеличивающейся интенсивности. Определяемый интервал составляет от 100 *мкг/г* до 1%, однако, применяя навеску 0,5 г без каких-либо изменений метода, могут быть определены концентрации и ниже этого уровня. Для концентраций выше 2% в пп. 3 и 5 хода анализа должны быть сделаны большие разбавления, а в п. 4 взята меньшая аликвотная часть. За рабочий день может быть проанализировано 80 проб.

Метод основан на работе, описанной Сенделом [37]. Может быть выбран и метод, опубликованный в работе [54].

Золото, Au

ход анализа

1. Навеску пробы 1 г помещают в пробирку (19 × 150 мм, с ободком), калиброванную на 5 и 10 мл.
2. Добавляют 5 мл кислотной смеси и выпаривают досуха на плитке.
3. После охлаждения добавляют 5 мл 2 М соляной кислоты и осторожно кипятят в течение 15 мин.
4. Добавляют 5 мл 2 М соляной кислоты, перемешивают и оставляют до отстаивания.
5. Берут пипеткой аликвотную часть 5 мл прозрачного раствора в стакан емкостью 100 мл, калиброванный на 50 мл, и разбавляют до 50 мл 2 М соляной кислотой.
6. Вливают 2 мл медно-теллурического раствора.
7. Вливают 5 мл раствора хлорного железа и хорошо перемешивают.
8. Добавляют 10 мл хлористого олова.

9. Доводят до кипения и поддерживают температуру, близкую к кипению, в течение 30 мин.
10. Добавляют 1—2 капли раствора хлористого олова для контроля полноты осаждения.
11. Фильтруют через стеклянный пористый фильтр (№ 3), пока раствор еще горячий, и промывают стакан и осадок 2 М соляной кислотой.
12. Растворяют осадок в 1 мл горячей царской водки.
13. Ополаскивают стакан, где проводилось осаждение, вторым миллилитром царской водки.
14. Сливают раствор через пористый фильтр и промывают его несколькими миллилитрами воды.
15. Выпаривают досуха в пробирке (19×150 мм, с ободком), калиброванной на 2,5 и 10 мл, на плитке.
16. Остаток растворяют в 2,5 мл 2 М соляной кислоты при осторожном нагревании.
17. Разбавляют до 10 мл водой.
18. Добавляют 1 мл 0,05%-ного раствора бриллиантового зеленого.
19. Закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают 30 сек.
20. Оставляют до разделения фаз, затем толуоловую фазу переносят автоматической пипеткой в пробирку (19×150 мм), калиброванную на 10 мл и содержащую 10 мл 0,5 М соляной кислоты и 0,05 мл 1%-ного раствора бриллиантового зеленого.
21. Закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают 2 мин.
22. Сравнивают окраску со стандартной серией.
23. Если окраска толуоловой фазы интенсивнее, чем самый высший стандарт, повторяют от п. 5 все операции, пользуясь аликвотной частью, равной 0,5 мл.
24. $Au \text{ (мкг/мл)} = [10 \cdot (\text{число мкг соответствующего стандарта})] / (\text{число мл аликвотной части})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В 11 пробирок (19×150 мм), калиброванных на 10 мл, вводят соответственно 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 и 2,0 мкг Au, пользуясь стандартным раствором, содержащим 1 мкг/мл Au.

2. Разбавляют до 10 мл 0,5 М соляной кислотой.
3. Проводят все операции, описанные в пп. 17—20.
4. Когда не используют, сохраняют в темном месте. Стандартная серия устойчива только в течение 3 час.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Концентрированная соляная кислота, уд. в. 1,18, чда.

2 М соляная кислота. Смешивают 80 мл концентрированной кислоты с 360 мл воды.

1 М соляная кислота. Смешивают 40 мл концентрированной кислоты с 400 мл воды.

0,5 М соляная кислота. Смешивают 20 мл концентрированной кислоты с 420 мл воды.

Азотная кислота, уд. в. 1,42, чда.

Царская водка. Смешивают 400 мл концентрированной соляной кислоты со 100 мл концентрированной азотной кислоты.

Кислотная смесь. Смешивают 500 мл царской водки с 500 мл воды.

Раствор медно-теллуrowый. Растворяют 2 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 210 г TeCl_4 в 100 мл 2 М соляной кислоты.

Раствор хлорного железа. Растворяют 100 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 2 М соляной кислоте и разбавляют до 1 л той же кислотой.

Раствор хлористого олова. Растворяют 200 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 2 М соляной кислоте и разбавляют до 1 л той же кислотой.

Бриллиантовый зеленый, индикатор. Цветовой индекс № 42040.

Этиловый спирт, абсолютный.

1%-ный раствор бриллиантового зеленого. Растворяют 1 г бриллиантового зеленого в 100 мл этилового спирта.

0,05%-ный раствор бриллиантового зеленого. Разбавляют 5 мл 1%-ного раствора до 100 мл толуолом.

Раствор двуххромовокислого калия. Растворяют 5 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 100 мл воды.

Толуол. Без серы. Взбалтывают 1 л в течение 2 мин с 10 мл раствора двуххромовокислого калия,

отбрасывают водную фазу и промывают толуол 4 раза, взбалтывая последовательно с 500 мл воды. Для удаления воды фильтруют толуол через бумажный фильтр (ватман № 1).

Стандартные растворы золота. 5 мг/мл Au: растворяют 504 мг $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл 1 М соляной кислоты и разбавляют до 50 мл водой.

50 мкг/мл Au: разбавляют 1 мл раствора, содержащего 5 мг/мл, до 100 мл 0,5 М соляной кислотой.

1 мкг/мл Au: разбавляют 2 мл раствора, содержащего 50 мкг/мл, до 100 мл 0,5 М соляной кислотой.

Растворы 50 мкг/мл и 1 мкг/мл необходимо перед употреблением готовить свежие.

При разложении пробы смесью соляной и азотной кислот золото переходит в раствор в виде хлорауратной кислоты; избыток кислот удаляется выпариванием, затем золото отделяется соосаждением с теллуrom из солянокислого раствора с использованием хлористого олова в качестве восстановителя. Для полноты выделения золота на этой стадии необходимо присутствие ионов как железа, так и меди.

Осадок теллура и золота растворяется в царской водке, а избыток кислот снова удаляется выпариванием. Хлорауратный комплекс с бриллиантовым зеленым образуется в 0,5 М соляной кислоте и экстрагируется толуолом, однако он может быть загрязнен следами комплекса нитратбриллиантового зеленого. Это загрязнение устраняется промыванием органической фазы свежим раствором бриллиантового зеленого в 0,5 М соляной кислоте. Перхлорат- и бихромат-ионы также реагируют, поэтому необходимо принять меры и быть уверенным, что после очистки толуола в нем не осталось бихромата. Органические вещества в почвах также дают аналогичную синюю окраску с бриллиантовым зеленым, однако это затруднение устраняется на стадии соосаждения.

Стандартная серия бесцветна при нулевом значении, потом появляется синяя окраска, интенсивность которой увеличивается, шкала устойчива только в течение 3 час. Качество толуола оказывает большое влияние на устойчивость комплекса; приемлемые результаты получаются в том случае, когда растворитель для удаления окислителей обрабатывается би-

хроматом калия. Интервал определяемых концентраций составляет 0,05—4 *мкг/г*, а средняя производительность 25 определений за рабочий день.

Метод основан на работе Стейнтон и Мак-Дональда [45].

Кобальт, Со

ХОД АНАЛИЗА

1. Навеску 0,25 *г* помещают в пробирку (16×150 *мм*).

2. Добавляют 1 *г* бисульфата калия, перемешивают, сплавляют до получения однородного сплава.

3. Выщелачивают 5 *мл* 0,5 *М* соляной кислоты на песчаной или кипящей водяной бане.

4. После охлаждения берут пипеткой аликвотную часть, равную 2 *мл*, в пробирку (16×150 *мм*), калиброванную на 10 и 12 *мл* и содержащую 10 *мл* буферного раствора.

5. Добавляют 0,5 *мл* 10%-ного раствора *n*-трибутиламина.

6. Закрывают пробирку пробкой и энергично взбалтывают 1 *мин*.

7. Сравнивают со стандартной серией.

8. Если окраска органического растворителя интенсивнее самого высшего стандарта, повторяют операции с п. 4, используя аликвотную часть 0,1 *мл*, и разбавляют до 12 *мл* 0,5 *М* соляной кислотой перед выполнением п. 5.

9. Со (*мкг/г*) = $[20 \cdot (\text{число мкг соответствующего стандарта})] / (\text{число мл аликвотной части})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В 23 пробирки (16×150 *мм*), калиброванные каждая на 10 и 12 *мл* и содержащие по 10 *мл* буферного раствора, добавляют соответственно 0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 и 5,0 *мкг* Со, пользуясь стандартным раствором, содержащим 5 *мкг/мл* Со, и 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 12,0; 14,0; 16,0; 18,0; 20,0 и 25 *мкг* Со, пользуясь стандартным раствором, содержащим 20 *мкг/мл* Со.

2. Разбавляют до 12 *мл* 0,5 *М* соляной кислотой.

3. Добавляют 0,5 мл 10%-ного *n*-трибутиламина.
4. Закрывают пробирки пробками и встряхивают их энергично 1 мин.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Калий бисульфат. Плавленный, измельченный до порошка.

Концентрированная соляная кислота, уд. в. 1,18, чда.

6 М соляная кислота. Смешивают 240 мл концентрированной кислоты с 200 мл воды или пользуются азеотропной смесью.

0,5 М соляная кислота. Смешивают 20 мл концентрированной кислоты с 420 мл воды.

Буферный раствор А: растворяют 170 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 40 г $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 5 г солянокислого гидроксилamina в воде, добавляют 140 мл 6 М соляной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

Буферный раствор В: растворяют 360 г KSCN в воде и разбавляют до 1 л.

Смешивают растворы А и В в соотношении 9:1 по мере надобности ежедневно.

*10%-ный *n*-трибутиламин.* Смешивают вместе 90 мл *n*- или *изо*-амилового спирта и 10 мл *n*-трибутиламина.

Стандартные растворы кобальта. 100 мкг/мл Со: растворяют 202,5 мг $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 0,5 М соляной кислоте и разбавляют до 500 мл 0,5 М кислотой.

20 мкг/мл Со: разбавляют 20 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл до 100 мл 0,5 М соляной кислотой.

5 мкг/мл Со: разбавляют 25 мл раствора, содержащего 20 мкг/мл, до 100 мл 0,5 М соляной кислотой.

В результате разложения пробы кобальт и другие металлы переходят в сульфаты, сплав выщелачивают разбавленной соляной кислотой, чтобы избежать гидролиза основных компонентов, в особенности железа и алюминия.

В этом методе образуется синий комплекс три-*n*-бутиламмоний-3 α -тетрароданидкобальтиат, который экстрагируют *n*- или *изо*-амиловым спиртом и сравнивают с окраской стандартной серии. Нулевой стан-

дарт бесцветен, в серии стандартов с увеличением концентрации кобальта возрастает интенсивность синей окраски.

Ацетат вводят в буферный раствор, главным образом чтобы обеспечить соответствующий контроль рН, однако присутствие его минимального количества вообще необходимо для протекания реакции. Полное образование комплекса происходит в интервале рН 1,0—5,2 в отсутствие других реакционно-способных ионов, но в анализируемых растворах для снижения помех следует применять узкие интервалы рН (4,5—5,2).

Медь в одновалентном состоянии не влияет на ход реакции, поэтому в качестве восстановителя вводится солянокислый гидроксилламин. Помехи от многих других элементов предотвращаются образованием их пиррофосфатов, но, поскольку большинство их нерастворимо при низкой кислотности конечного анализируемого раствора, возможно соосаждение некоторого количества кобальта; в частности, присутствие кальция в исходном материале в количестве более 5% может быть причиной значительно заниженных результатов. Допустимо присутствие железа, алюминия и марганца в количествах до 10%, но поскольку условия анализируемого раствора более благоприятны для реакции железа с роданидом, чем с пиррофосфатом, то при использовании последнего для маскировки других элементов, таких, как кальций и алюминий, даже следы железа будут изменять окраску амилового спирта. На слабое загрязнение от железа указывает желтая окраска растворителя, образующая зеленоватый оттенок комплекса кобальта, значительное же загрязнение дает интенсивную красную окраску. Однако для обычных почвенных проб никакой проблемы не возникает.

Этим методом можно достичь производительности 100 определений за рабочий день; определяемый интервал составляет 1—250 мкг/мл, а при применении аликвотной части 0,1 мл он расширяется до 20—500 мкг/мл.

Метод основан на работе Стейнтон и Мак-Дональда [42], возможно применение и другого метода [2].

Марганец, Мп

ХОД АНАЛИЗА

1. Навеску пробы 0,1 г помещают в пробирку (16×150 мм).
2. Добавляют 0,5 г бисульфата калия, перемешивают и сплавляют до образования однородного сплава.
3. Выщелачивают 5 мл 0,25 М серной кислоты на песчаной или водяной бане.
4. После охлаждения берут пипеткой аликвотную часть, равную 1 мл, чистого раствора в пробирку (18×180 мм), калиброванную на 5 и 10 мл и содержащую 5 мл кислотной смеси.
5. Добавляют 0,2 г периодата калия и доводят до кипения.
6. Кипятят 30 сек, затем нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин.
7. Разбавляют до 10 мл водой и перемешивают.
8. Сравнивают окраску со стандартной серией.
9. Если окраска интенсивнее окраски самого высшего стандарта, повторяют от п. 4 все операции, используя аликвотную часть, равную 0,1 мл.
10. Мп (мкг/мл) = $[50 \cdot (\text{число мкг соответствующего стандарта})] / (\text{число мл аликвотной части})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В 19 пробирок (18×180 мм), калиброванных на 5 и 10 мл и содержащих в каждой по 5 мл кислотной смеси, добавляют соответственно 0; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 18 и 20 мкг Мп в виде стандартного раствора, содержащего 5 мкг/мл Мп и 30; 40; 50; 60; 80; 100; 150 и 200 мкг Мп в виде стандартного раствора, содержащего 100 мкг/мл Мп.
2. Проводят операции, как описано в пп. 5—7 хода анализа. Сохраняют в темном месте.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Калий бисульфат. Плавленный, измельченный до порошка.

Концентрированная серная кислота, уд. в. 1,84, чда.

0,25 М серная кислота. Осторожно добавляют 14 мл концентрированной кислоты приблизительно к 500 мл воды, хорошо перемешивая. После охлаждения разбавляют до 1 л водой.

Азотная кислота, уд. в. 1,42, чда.

Ортофосфорная кислота, уд. в. 1,75, чда.

Кислотная смесь. Осторожно добавляют 125 мл серной кислоты (уд. в. 1,84) приблизительно к 500 мл воды, хорошо перемешивая. После охлаждения добавляют 62,5 мл азотной и 62,5 мл ортофосфорной кислоты, разбавляют до 1 л водой и хорошо перемешивают.

Калий периодат. Этот реагент удобно добавлять в форме таблеток.

Стандартные растворы марганца. 100 мкг/мл Mn: растворяют 203 мг $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ приблизительно в 100 мл воды, добавляют 100 мл 0,25 М серной кислоты и разбавляют водой до 500 мл.

5 мкг/мл Mn: разбавляют 5 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл, до 100 мл водой.

Проба разлагается сплавлением, марганец образует растворимый сульфат марганца, который в горячем серноокислом растворе окисляется периодатом до перманганата. Применения соляной кислоты в процессе выщелачивания раствора следует избегать, так как хлорид-ионы окисляются перманганатом до хлора. Помеха от Fe^{3+} устраняется ортофосфорной кислотой, которая предотвращает также осаждение иодата и периодата железа; однако другие окрашенные катионы, такие, как медь, никель, кобальт и хром, если они присутствуют в заметных количествах, будут мешать реакции.

Производительность составляет 100 определений за рабочий день, а интервал определяемых концентраций от 50 мкг/мл до 1%; интервал может быть расширен до 10% при использовании аликвотной части, равной 0,1 мл.

Метод основан на работе [3], аналогичный метод описан в [54].

Медь, Cu

ход анализа

1. Навеску пробы в 0,1 г помещают в пробирку (16×150 мм).

2. Добавляют 0,5 г бисульфата калия, перемешивают и сплавляют до образования однородного сплава.

3. Выщелачивают 5 мл 1 М соляной кислоты на песчаной или кипящей водяной бане.

4. Вливают 5 мл воды и перемешивают.

5. Берут пипеткой аликвотную часть, равную 2 мл, в пробирку (18×180 мм), калиброванную на 10 и 12 мл и содержащую 10 мл буферного раствора.

6. Добавляют 2 мл раствора 2, 2'-дихинолила.

7. Закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают 30 сек.

8. Сравнивают со стандартной серией.

9. Если окраска органической фазы интенсивнее окраски самого высшего стандарта, то добавляют еще 2 мл раствора 2, 2'-дихинолила и встряхивают дополнительно 30 сек.

10. Если окраска органической фазы снова интенсивнее, чем окраска самого высшего стандарта, повторяют от п. 5 все операции, пользуясь аликвотной частью 0,1 мл и разбавляя раствор до 12 мл 0,5 М соляной кислотой.

11. $Cu \text{ (мкг/мл)} = 100 \cdot (\text{число мкг соответствующего стандарта} \cdot \text{число мл органического растворителя}) / (\text{число мл анализируемой аликвотной части})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В 20 пробирок (18×180 мм), калиброванных на 10 и 12 мл и содержащих в каждой по 10 мл буферного раствора, добавляют соответственно 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мкг Си, пользуясь стандартным раствором, содержащим 1 мкг/мл Си и 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 12,0; 14,0; 16,0; 18,0 и 20 мкг Си, пользуясь стандартным раствором, содержащим 10 мкг/мл Си.

2. Разбавляют до 12 мл 0,5 М соляной кислотой.

3. Вливают 2 мл раствора 2, 2'-дихинолила.

4. Закрывают пробирки пробками и энергично встряхивают 30 сек.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Калий бисульфат. Плавленный, измельченный до порошка.

Концентрированная соляная кислота, уд. в. 1,18, чда.

1 М соляная кислота. Смешивают 40 мл концентрированной кислоты с 400 мл воды.

0,5 М соляная кислота. Смешивают 20 мл концентрированной кислоты с 420 мл воды.

Дитизон, чда.

0,01 %-ный раствор дитизона. Растворяют 40 мг дитизона в 400 мл четыреххлористого углерода и хранят в сосуде Дьюара.

Изо-амиловый спирт, чда.

0,02 %-ный раствор 2, 2'-дихинолила. Растворяют 100 мг препарата в изо-амиловом спирте при осторожном нагревании и разбавляют до 500 мл изо-амиловым спиртом.

Буферный раствор. Растворяют 200 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 100 г $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 20 г аскорбиновой кислоты в воде и разбавляют до 1 л. Экстрагируют 0,01 %-ным раствором дитизона для очистки от меди, а затем удаляют избыток дитизона экстракцией четыреххлористым углеродом. Буферный раствор должен иметь рН $6,0 \pm 0,15$.

Стандартные растворы меди. 100 мкг/мл Cu: растворяют 200 мг $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 0,5 М соляной кислоте и разбавляют до 500 мл этой же кислотой.

10 мкг/мл Cu: разбавляют 10 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл, до 100 мл 0,5 М соляной кислотой.

1 мкг/мл Cu: разбавляют 10 мл раствора, содержащего 10 мкг/мл, до 100 мл 0,5 М соляной кислотой.

Метод основан на реакции меди, способной в одновалентном состоянии давать с 2, 2'-дихинолилом комплекс розового цвета, растворимый в изо-амиловом спирте.

Сплавление переводит пробу главным образом в сульфаты и двуокись кремния для предотвращения гидролиза таких металлов, как железо и алюминий, проба выщелачивается разбавленной кислотой. Оптимальный интервал рН для образования и экстракции комплекса равен 4,0—6,0; присутствие ацетатного буфера обеспечивает соблюдение этих условий. Аскорбиновая кислота восстанавливает медь до одновалентного состояния; осаждение железа и алюминия в процессе гидролиза предотвращается введением тартрата.

Обычно солянокислый гидроксилламин заменяет аскорбиновую кислоту, но с этим реагентом встретились значительные осложнения. Не считая того, что со временем ослабевает восстановительная способность раствора, свежеприготовленные растворы могут дать неполное восстановление меди и восстановить ее до различной степени в пробах и стандартах. Способа для оценки восстановительной способности не существует, а применяемый обычно метод анализа, описанный в [9], не указывает на эти затруднения. Растворы же, содержащие аскорбиновую кислоту, сохранялись до шести месяцев, не теряя восстановительной способности, хотя за это время они приобретали интенсивно желтую окраску. Поэтому аскорбиновой кислоте следует отдать предпочтение.

Скорость экстракции окрашенного комплекса зависит от концентрации бисульфата в водной фазе; если концентрация более чем в два раза превышает нормальную, необходимо увеличить время взбалтывания.

Стандартная серия при нулевом значении бесцветна; с увеличением концентрации меди появляется и увеличивается интенсивная розовая окраска. Окраска стандартных растворов обычно устойчива в течение нескольких месяцев. Однако потеря интенсивности окраски может произойти даже за один день из-за окисляющих примесей, содержащихся в растворителе, поэтому последний следует очищать дистилляцией. Имеются указания, что *n*-амиловый спирт дает немного меньшую интенсивность окраски.

Производительность составляет 100 определений за рабочий день, интервал определяемых концентраций 5—2000 *мкг/мл*, однако с использованием аликвотной части, равной 0,1 *мл*, он может быть расширен до 4%.

Метод основан на работе [4], аналогичный метод описан в работе [54]. Можно использовать и метод, описанный в [12].

Молибден, Мо

ход анализа

1. Навеску пробы 0,25 г помещают в никелевый тигель (15 *мл*), содержащий 1,25 г смеси для сплавления.

2. Перемешивают пробу и плавень и сплавляют до прекращения пенообразования.
3. Сплав охлаждают, добавляют 2 мл воды и оставляют стоять на ночь.
4. Переносят сплав в пробирку (16×150 мм), калиброванную на 5 мл, и до этого объема доводят водой от промывки тигля.
5. Доводят до кипения на песчаной бане и следят, чтобы сплав полностью разрушился.
6. Тщательно перемешивают после охлаждения и оставляют для отстаивания.
7. Берут пипеткой аликвотную часть прозрачного раствора, равную 2 мл, в пробирку (16×150 мм), калиброванную на 2 и 4 мл и содержащую 2 мл раствора солянокислого гидроксилamina.
8. Встряхивают пробирку для удаления углекислого газа и оставляют для охлаждения до температуры ниже 30°.
9. Добавляют 0,5 мл раствора дитиола.
10. Осторожно взбалтывают 20 мин с частыми интервалами.
11. Сравнивают окраску со стандартной серией.
12. Если окраска органической фазы интенсивнее, чем самый высший стандарт, повторяют от п. 7 все операции, пользуясь аликвотной частью 0,1 мл и разбавляя до 4 мл водой.
13. $Mo \text{ (мкг/мл)} = [20 \cdot (\text{число мкг соответствующего стандарта})] / (\text{число мл аликвотной части})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В 12 пробирок (16×150 мм), калиброванных на 2 и 4 мл и содержащих по 2 мл раствора солянокислого гидроксилamina, добавляют соответственно 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мкг Мо, пользуясь стандартным раствором, содержащим 1 мкг/мл Мо и 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0 и 10,0 мкг Мо, пользуясь стандартным раствором, содержащим 10 мкг/мл Мо.
2. Разбавляют до 4 мл водой.
3. Проводят операцию, как указано в пп. 9 и 10 хода анализа.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Натрий углекислый. Безводный, измельченный до порошка, чда.

Натрий хлористый, чда.

Калий азотнокислый, чда.

Смесь для плавления. Смешивают тщательно 500 г Na_2CO_3 , 400 г NaCl и 100 г KNO_3 .

Раствор солянокислого гидроксилamina. Растворяют 25 г твердого реагента в 100 мл воды и смешивают с 900 мл соляной кислоты, уд. в. 1,18.

Раствор дитиола. Навеску 0,5 г цинк-дитиола помещают в мерный цилиндр емкостью 50 мл, добавляют 1 мл соляной кислоты, уд. в. 1,18, и встряхивают 10 сек. Разбавляют до 50 мл амилацетатом и хорошо перемешивают.

Стандартные растворы молибдена. 100 мкг/мл Мо: растворяют 125 мг $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде, разбавляют до 500 мл.

10 мкг/мл Мо: разбавляют 10 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл, до 100 мл водой.

1 мкг/мл Мо: разбавляют 10 мл раствора, содержащего 10 мкг/мл, до 100 мл водой.

В процессе сплавления молибден, вольфрам, алюминий и хром переходят соответственно в водорастворимые молибдаты, вольфраматы, алюминаты и хроматы, другие же металлы образуют нерастворимые карбонаты, а SiO_2 переходит в силикат натрия. Органическое вещество вместе с молибденитом и другими присутствующими сульфидами окисляется нитратом калия; хлорид натрия вводится для снижения точки плавления сплавляемой смеси. К анализируемому раствору добавляют солянокислый гидроксилamin для восстановления нитрита калия, образовавшегося при разложении нитрата калия, который может окислять дитиол и в то же время подкислять раствор. Затем раствор охлаждают до температуры ниже 30° , так как более высокая температура благоприятна для реакции дитиола с вольфрамом. После добавления дитиола образуется зелёный комплекс с молибденом, который экстрагируют амилацетатом. Если в анализируемой пробе слишком высокое содержание SiO_2 , в обеих фазах может образоваться эмульсия кремневой кислоты, что не даст возможности оценить окраску органиче-

ского растворителя. В таком случае органическая фаза должна быть отделена и смешана с 5 мл концентрированной соляной кислоты.

Сплав очень трудно выщелочить в пределах необходимого объема. Были испытаны различные приемы; наиболее удовлетворительный из них: выпаривать остаток досуха после п. 3 хода анализа, соскоблить его никелевым шпателем и перенести в пробирку (п. 4).

Описанный метод применим для определения концентраций в интервале 1—100 мкг/мл; интервал может быть расширен до 2000 мкг/мл, если взять аликвотную часть, равную 0,1 мл. Производительность составляет 60 определений за рабочий день.

Метод основан на работе Норта [35]. Аналогичный метод описан в [12]. Можно использовать методы, предложенные в работах [54, 34, 7].

Мышьяк, As

ход анализа

1. Навеску пробы 0,25 г помещают в пробирку (16×150 мм).

2. Добавляют 1 г бисульфата калия, перемешивают и сплавляют до образования однородного сплава.

3. Выщелачивают 5 мл 0,5 М соляной кислоты на песчаной или кипящей водяной бане.

4. После охлаждения берут пипеткой аликвотную часть, равную 2 мл, в пробирку (19×150 мм), калиброванную на 2 и 10 мл и содержащую 2 мл раствора иодистого калия.

5. Разбавляют до 10 мл 0,75%-ным раствором хлористого олова.

6. Добавляют 2—4 г гранулированного металлического цинка и немедленно соединяют пробирку с прибором Гутцейта, в верхнюю часть которого предварительно помещают бумажку, обработанную хлорной ртутью.

7. Оставляют на 30 мин, затем бумажку, обработанную хлорной ртутью, вынимают из прибора и немедленно сравнивают образовавшееся пятно с искусственными стандартами.

8. Если интенсивность окраски пятна сильнее самого интенсивного стандарта, повторяют от п. 4

все операции, используя меньшую аликвотную часть.

9. $As \text{ (мкг/г)} = [20 \cdot (\text{число мкг соответствующего стандарта})] / (\text{число мл аликвотной части})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В пробирки (19×150 мм), содержащие 2 мл раствора иодистого калия и калиброванные на 2 и 12 мл, берут в четырехкратном повторении 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мл стандартного раствора, содержащего 5 мкг/мл As.

2. Обрабатывают растворы как описано в пп. 5 и 6 хода анализа.

3. Через 30 мин вынимают бумажки, обработанные хлорной ртутью, и выбирают среднюю величину пятна для каждого количества мышьяка; готовят искусственные стандарты, соответствующие этим пятнам, из окрашенной фильтровальной бумаги.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАГЕНТЫ

Калий бисульфат. Плавленный, измельченный до порошка.

Концентрированная соляная кислота, уд. в. 1,18, чда.

0,5 М соляная кислота. Смешивают 20 мл концентрированной кислоты с 420 мл воды.

Раствор иодистого калия. Растворяют 10 г КJ в 400 мл воды.

10%-ный раствор хлористого олова. Растворяют $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 250 мл концентрированной соляной кислоты.

0,75%-ный раствор хлористого олова. Смешивают 75 мл 10%-ного раствора с 375 мл концентрированной соляной кислоты и 550 мл воды. Этот раствор не следует хранить дольше двух суток.

Этиловый спирт. Абсолютный.

Раствор хлорной ртути. Растворяют 25 г $HgCl_2$ в 100 мл этилового спирта.

Фильтровальная бумага. Ватман № 40 (диаметр 9 см) или бумага, близкая по качеству к указанному сорту.

Бумага, обработанная хлорной ртутью. Оставляют 15 листов фильтровальной бумаги замоченными в растворе хлорной ртути на 1 час, сушат в темноте до суха, затем вырезают кружки площадью 1 см²; обрезки каждого кружка уничтожают. Хранят в герметически закрывающемся и светонепроницаемом контейнере. Каждую неделю готовят свежие бумажки.

Раствор уксуснокислого свинца. Растворяют 15 г (CH₃COO)₂Pb · 3H₂O в 100 мл воды, содержащей 1 мл ледяной уксусной кислоты.

Стеклянная вата. Насыщают стеклянную вату раствором уксуснокислого свинца и оставляют сохнуть. В каждый мышьяковый аппарат вставляют рыхлый тампон из этой ваты и заменяют его, когда половина его по длине изменит цвет.

Цинк. Гранулы, активизированные медью, чда.

Краски. Водорастворимые краски — лимонно-желтая, аврора желтая и желтая охра или краски аналогичных оттенков.

Стандартные растворы мышьяка. 100 мкг/мл As: растворяют 42 г Na₂HAsO₄ · 7H₂O в воде, добавляют 0,1 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют до 100 мл водой.

5 мкг/мл As: разбавляют 5 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл As, до 100 мл водой. Этот раствор готовят только тогда, когда нужно изготовить или проверить стандарты.

При разложении пробы мышьяк переходит в пятивалентное состояние; такие вещества, как сульфиды или органический углерод, окисляются кислородом воздуха. Последующие реакции ведут к восстановлению мышьяка до трехвалентного состояния и наконец выделению его в виде газообразного гидрида — арсина.

Мышьяк (V) восстанавливается иодистым калием до мышьяка (III), такие ионы, как Cu²⁺ и Fe³⁺ также восстанавливаются: образующийся в результате этой реакции иод восстанавливается хлористым оловом. В результате реакции цинка с соляной кислотой выделяется водород и в момент выделения переводит мышьяк (III) в арсин. В отсутствие иодида хлористое олово восстанавливает не мышьяк (V), а Fe³⁺ и Cu²⁺, поэтому водород в момент выделения сначала

восстанавливает мышьяк (V) до мышьяка (III), а затем уже переводит последний в арсин. Время, требуемое для этой реакции, а также точное установление кислотности анализируемого раствора весьма существенны, и точность анализа обусловлена главным образом тщательностью, с которой выполняются эти операции. Найдено, что включение в анализ нодистого калия повышает точность.

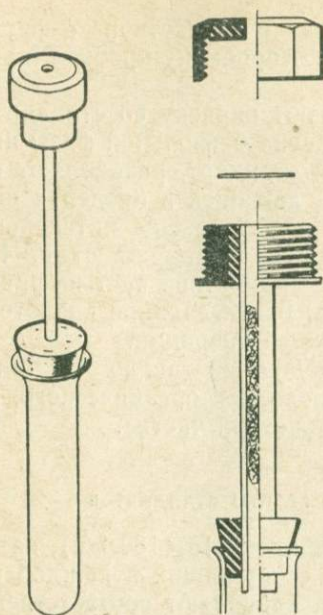
Образующийся арсин вытесняется из пробирки быстрым током водорода и проходит через тампон, пропитанный ацетатом свинца, который поглощает выделяющийся сероводород. Сероводород способен изменять цвет ртутной (HgCl_2) бумажки, через которую проходят газы; при этом осаждается сульфид ртути (II). Хотя следы сульфида, находящиеся в пробе, будут окисляться при сплавлении за счет кислорода воздуха, применяемые реагенты могут содержать сульфиды в небольших количествах. Сероводород образует темно-коричневый сульфид свинца на поверхности стеклянной ваты, пропитанной уксуснокислым свинцом. Когда тампон из стеклянной ваты изменит окраску на половину своей длины, он должен быть заменен свежим. Прибор для определения мышьяка показан на фиг. 14.

Арсин реагирует с хлорной ртутью на бумаге, образуя желтое пятно, становящееся при более высоких концентрациях мышьяка оранжевым, а затем коричневым. Согласно работе [12], образующиеся соединения имеют состав: желтое — $\text{H}(\text{HgCl})_2\text{As}$, коричневое — $(\text{HgCl})_3\text{As}$ и черное — Hg_3As_2 .

Вместо хлорной ртути можно применять бромную ртуть, аналогично реагирующую с арсином. Бумажки, пропитанные хлорной ртутью, изготавливаются промышленностью, но их следует ежедневно контролировать при помощи стандартного раствора мышьяка, поскольку дата изготовления бумажек неизвестна. С течением времени для определенной концентрации мышьяка наблюдается снижение интенсивности окраски пятна; это явление может изменяться в зависимости от климатических условий.

Описанный метод применим в интервале от 1 до 50 мкг/г и может быть расширен до 1000 мкг/г за счет отбора аликвотной части, равной 0,1 мл; кроме того,

может быть достигнуто и дальнейшее расширение интервала до 2000 мкг/г разбавлением до 10 мл вместо 5 мл , указанных в п. 3 хода анализа. Производитель-



Фиг. 14. Прибор для определения мышьяка.

ность одного человека — 100—110 определений за рабочий день.

Метод основан на работе Стейнтон [39]. Аналогичные методы описаны в работах [2] и [12].

Никель, Ni

ход анализа

1. Навеску пробы 0,25 г помещают в пробирку (16×150 мм).

2. Добавляют 1 г бисульфата калия, перемешивают и сплавляют до образования однородного сплава.

3. Выщелачивают 5 мл 0,5 M соляной кислоты на песчаной или кипящей водяной бане.

4. Берут пипеткой аликвотную часть, равную 2 мл, в пробирку (18×180 мм), калиброванную на 5; 7; 8; 10; 12 и т. д. до 20; 22 мл, содержащую 5 мл буферного раствора.

5. Добавляют 1 мл раствора α-фурилдиоксима.

6. Закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают 2 мин.

7. Сравнивают окраску со стандартной серией.

8. Если окраска бензольной фазы интенсивнее, чем самый высший стандарт, разбавляют ее бензолом до интенсивности, лежащей в пределах шкалы.

9. Если окраска все еще интенсивнее, чем самый высший стандарт, повторяют от п. 4 хода анализа все операции с аликвотной частью, равной 0,1 мл, разбавляя до 7 мл 0,5 М соляной кислотой перед выполнением следующей операции.

10. $Ni \text{ (мкг/г)} = [20 \cdot (\text{число мкг соответствующего стандарта}) \cdot (\text{число мл органического растворителя})] / (\text{число мл аликвотной части})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В 11 пробирок (18×180 мм), калиброванных на 5, 7 и 8 мл и содержащих в каждой по 5 мл буферного раствора, добавляют соответственно 0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 и 5,0 мкг Ni, пользуясь стандартным раствором, содержащим 5 мкг/мл Ni.

2. Разбавляют до 7 мл 0,5 М соляной кислотой.

3. Проводят операции, указанные в пп. 5 и 6 хода анализа.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Калий бисульфат. Плавленный, измельченный до порошка.

Концентрированная соляная кислота, уд. в. 1,18, чда.

0,5 М соляная кислота. Смешивают 20 мл концентрированной кислоты с 420 мл воды.

Раствор аммиака, уд. в. 0,88, чда.

Буферный раствор. Растворяют 20 г лимоннокислого аммония $(NH_4)_3C_6H_5O_7$ в воде, добавляют 130 мл

раствора аммиака, разбавляют водой до 1 л. Этот раствор должен иметь рН $10,3 \pm 0,1$.

Бензол. Очищенный кристаллизацией.

Этиловый спирт. Абсолютный.

Раствор α -фурилдиоксима. Растворяют 0,3 г очищенного α -фурилдиоксима в 10 мл спирта и разбавляют до 100 мл бензолом.

Концентрированная азотная кислота, уд. в. 1,42, чда.

4 М азотная кислота. Смешивают 125 мл концентрированной кислоты с 375 мл воды.

Стандартные растворы никеля. 100 мкг/мл Ni: растворяют 50 мг металлического никеля в порошке в 10 мл 4 М азотной кислоты и разбавляют до 500 мл водой.

5 мкг/мл Ni: разбавляют 5 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл, до 100 мл 0,5 М соляной кислотой.

В процессе разложения пробы сплавлением с бисульфатом калия необходимо обеспечить полное окисление восстановленных соединений, особенно органического вещества. Если этим пренебречь, то некоторое количество железа может остаться в закисной форме и оказывать в дальнейшем помехи, реагируя с α -фурилдиоксимом.

Никель взаимодействует с реагентом в аммиачном растворе с образованием нерастворимого красного комплекса, который экстрагируется бензолом, окрашивая растворитель в желтый цвет. Оптимальный интервал рН для этой экстракции равен 9,0—10,3, лимоннокислый аммоний в буферном растворе вводится для контроля рН и предотвращает осаждение гидроксидов железа и алюминия.

Комплекс закисного железа, который представляет собой нерастворимый пурпурный осадок, не экстрагируется, но в случае высокой концентрации имеет тенденцию оседать на межфазовой границе. Если в процессе сплавления, несмотря на окисляющее действие воздуха, закисное железо все же образуется, сплав можно обработать 0,5 М соляной кислотой, содержащей 5% бихромата калия, который окислит железо до трехвалентного состояния.

Ионы меди (II) оказывают помехи, образуя в органической фазе коричневый комплекс, однако

концентрация меди должна быть в 30 раз выше концентрации никеля, прежде чем это вызовет серьезные затруднения. Чтобы определить максимально допустимое количество меди, лимоннокислый аммоний перед приготовлением буферного раствора должен быть очищен. Для этого готовят раствор, содержащий 400 г/л лимоннокислого аммония, обрабатывают его для удаления меди 0,01%-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде; избыток дитизона удаляют экстракцией четыреххлористым углеродом. При изготовлении 1 л буферного раствора вместо 20 г кристаллической соли берут 50 мл этого раствора лимоннокислого аммония.

Допустимое количество меди может быть повышено введением двух дополнительных операций после п. 6 хода анализа:

а) переносят органическую фазу после п. 6 в другую пробирку, пользуясь автоматической пипеткой;

б) добавляют 5 мл буферного раствора и 2 мл 0,5 М соляной кислоты к органической фазе, энергично встряхивают закрытую пробкой пробирку 2 мин.

Иногда буферный раствор может быть загрязнен никелем, что обнаруживается по высокому значению в слепом опыте или по желтой окраске нулевого стандарта вместо бесцветной. В этом случае аммиачный буферный раствор должен быть обработан 0,01%-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде до отрицательной реакции, а избыток дитизона отэкстрагирован из водной фазы хлороформом.

Стандартная серия при нулевом значении бесцветна; с увеличением концентрации никеля появляется желтая окраска и возрастает ее интенсивность. Определяемый интервал концентраций 1—750 мкг/мл; он может быть расширен до 15 000 мкг/г при применении аликвотной части, равной 0,1 мл. Производительность составляет 100 анализов за рабочий день.

Метод был разработан Стейнтоном и Купе [40]. Аналогичный метод описан в работе [54].

Ниобий, Nb

ход анализа

1. Навеску пробы 1 г помещают в стакан из полиэтилена (10 мл).

2. Добавляют 5 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха на кипящей водяной бане.

3. Добавляют к остатку 2 мл 10%-ной фтористоводородной кислоты.

4. Перемешивают смесь полиэтиленовой палочкой и оставляют стоять на 30 мин для отстаивания.

5. Наносят аликвотную часть прозрачного раствора, равную 0,05 мл, на нижнюю часть полоски бумаги ватман № 1 (CRL-1).

6. Оставляют лист для сушки на воздухе на 1 час.

7. Наливают приблизительно 20 мл смешанного растворителя в полиэтиленовый стакан емкостью 600 мл за 30 мин до окончания сушки бумаги и покрывают стакан полиэтиленовой крышкой.

8. Сворачивают высушенную бумагу в цилиндр и сверху скрепляют оба конца.

9. Помещают бумагу с анализируемым пятном у основания в стакан, содержащий смешанный растворитель, и покрывают стакан.

10. Вынимают бумагу, когда растворитель почти продиффундирует доверху, на что требуется 20—30 мин.

11. Дают возможность растворителю испариться с бумаги.

12. Помещают бумагу на 3 мин в аммиачную атмосферу, для чего в стакан емкостью 30—50 мл наливают аммиак, вокруг этого стакана кладут бумагу (кольцом) и накрывают стакан с аммиаком и бумагу другим стаканом емкостью 600 мл.

13. Расстилают полоску бумаги на чистую ткань или промокательную бумагу и опрыскивают ее с обеих сторон раствором танниновой кислоты.

14. Оставляют на ночь, затем сравнивают со стандартными хроматограммами.

15. Если окраска анализируемой хроматограммы интенсивнее, чем самый высший стандарт, анализ повторяют от п. 5 с меньшей аликвотной частью, равной 0,01 мл, или от п. 1 с меньшей навеской.

16. $Nb \text{ (мкг/г)} = [2 \cdot (\text{число мкг соответствующего стандарта})] / (\text{число мл аликвотной части}) \cdot (\text{число г пробы})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. Наносят аликвотные части стандартных растворов, содержащих 0; 5; 15; 30; 75; 150; 300 и 600 $\mu\text{кг}/\text{мл}$ Nb на полоски листа хроматографической бумаги.

2. Отмечают карандашом в верхней части каждой полоски количество введенного ниобия, а именно 0; 0,05; 0,15; 0,3; 0,75; 1,5; 3,0 и 6,0 $\mu\text{кг}$.

3. Проводят операции, как указано в пп. 6—13 хода анализа.

4. Серию готовят накануне и хранят ночь в герметическом сосуде, защищенном от света.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАГЕНТЫ

Фтористоводородная кислота, 40%-ная, чда.

10%-ная *фтористоводородная кислота*. Смешивают 100 мл 40%-ной кислоты с 300 мл воды.

Смешанный растворитель. Смешивают 85 мл этилметилкетона с 15 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты.

Аммиак, уд. в. 0,88, чда.

Раствор танниновой кислоты. Растворяют 2 г твердого реагента в 100 мл воды.

Азотная кислота, уд. в. 1,42, чда.

Стандартные растворы ниобия. 2,5 $\text{мг}/\text{мл}$ Nb: навеску 358 мг Nb_2O_5 помещают в полиэтиленовый стакан емкостью 10 мл, нагревают на кипящей водяной бане с 5 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты и 0,5 мл азотной кислоты до полного растворения. Выпаривают досуха, растворяют остаток в небольшом количестве 40%-ной фтористоводородной кислоты и повторяют выпаривание досуха; проводят эту операцию трижды и наконец растворяют остаток в 2 мл 10%-ной фтористоводородной кислоты. Переносят в полиэтиленовый сосуд, калиброванный на 100 мл, и разбавляют до 100 мл водой.

5; 15; 30; 75; 150; 300 и 600 $\mu\text{кг}/\text{мл}$ Nb: в 7 полиэтиленовых сосудов, калиброванных каждый на 50 мл, добавляют соответственно 0,1; 0,3; 0,6; 1,5; 3,0; 6,0 и 12,0 мл раствора, содержащего 2,5 $\text{мг}/\text{мл}$; добавляют по 1 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты и разбавляют до 50 мл водой.

Большинство силикатов разлагается, кремний отгоняется в виде тетрафторида, а такие элементы, как ниобий, тантал и железо, образуют растворимые фторидные комплексы. После пропитывания бумажной полосы анализируемым раствором смешанный растворитель диффундирует вверх, перенося разные ионы с различной скоростью; железо остается на месте, а ниобий продвигается за фронтом растворителя. Максимальное отделение осуществляется при достижении растворителем верхней части бумаги. Затем бумагу сушат, помещают в аммиачную среду и опрыскивают раствором танниновой кислоты. При этом образуются комплексные соединения со многими металлами, а в различных участках появляются окрашенные пятна: темно-пурпурное от железа в месте нанесения анализируемого раствора, желтое — от ниобия у фронта растворителя и желтое — от титана, находящееся сейчас же ниже ниобия.

В присутствии значительных количеств органического вещества могут встретиться помехи, избежать которые можно только путем прокаливания пробы до темно-красного каления в течение нескольких минут перед обработкой фтористоводородной кислотой. Продолжительного прокаливания при высоких температурах следует избегать, так как это приводит к соединению ниобия в трудноразлагаемое состояние.

Если разложение пробы фтористоводородной кислотой неэффективно, как в случаях с ильменорутилом и аналогичными материалами, сплавляют 1 г пробы с 4 г бисульфата калия в платиновом тигле и затем продолжают анализ, как описано в п. 2 хода анализа. Однако в этом случае берут аликвотную часть раствора не более 0,02 мл.

Как стандарты, так и анализируемые хроматограммы дают незначительное увеличение интенсивности после стояния в течение ночи, но в дальнейшем остаются постоянными несколько месяцев, если они хранятся в герметичном сосуде, защищенном от света. Стандартная серия бесцветна при нулевом значении; затем интенсивность желтой окраски возрастает, доходя до оранжево-желтой и покрывая интервал 2—240 мкг/г; этот интервал может быть расширен до 1200 мкг/г за счет использования аликвотной части,

равной 0,01 мл. Производительность — 80 проб за рабочий день.

Метод основан на работе [26]. Может быть использован также метод, описанный в [55].

Олово, Sn

ХОД АНАЛИЗА

1. Навеску пробы 1 г помещают в пробирку (18×180 мм).

2. Тщательно смешивают с 1 г иодистого аммония.

3. Нагревают, периодически вращая и перемешивая содержимое пробирки, до полной сублимации иодистого аммония.

4. Оставляют до охлаждения и добавляют 5 мл 1 М соляной кислоты.

5. Выщелачивают на песчаной или кипящей водяной бане и дают отстояться.

6. Из верхней отстоявшейся части раствора переносят пипеткой в пробирку (18×180 мм), калиброванную на 5, 10, 15 и 20 мл, аликвотную часть, равную 1 мл.

7. Разбавляют до 5 мл буферным раствором.

8. Осторожно нагревают до восстановления иода и оставляют охладиться.

9. Добавляют 0,1 мл основного раствора реагента.

10. Перемешивают, оставляют на 10 мин.

11. Сравнивают окраску со стандартной серией.

12. Если анализируемый раствор имеет более интенсивную розовую окраску, чем самый высший стандарт, добавляют последовательно по 5 мл разбавленного реагента до появления серой окраски, хорошо перемешивают, оставляют на 10 мин, а затем сравнивают окраску со стандартной серией.

13. Если анализируемый раствор все еще более интенсивно окрашен в розовый цвет, чем самый высший стандарт, повторяют от п. 6 все последующие операции, используя аликвотную часть, равную 0,1 мл, и, кроме того, добавляют 0,5 мл соляной кислоты.

14. $Sn \text{ (мкг/мл)} = [(\text{число мкг соответствующего стандарта}) \cdot (\text{число мл конечного раствора})] / (\text{число мл аликвотной части})$.

1. В 11 пробирок (18×180 мм), калиброванных на 5 мл, соответственно вводят 0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 и 5,0 мкг Sn, применяя стандартный раствор, содержащий 5 мкг/мл Sn.

2. В каждую из первых шести пробирок добавляют по 0,5 мл соляной кислоты.

3. Добавляют 0,2 мл раствора желатины.

4. Разбавляют до 5 мл буферным раствором.

5. Добавляют 0,1 мл основного раствора реагента.

6. Перемешивают и оставляют на 10 мин до колориметрирования.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Аммоний иодистый. Чистый, кристаллический.

Концентрированная соляная кислота, уд. в. 1,18, чда.

1 М соляная кислота. Смешивают 40 мл концентрированной кислоты с 400 мл воды.

Едкий натр, в чешуйках, чда.

Буферный раствор. Растворяют 26 г едкого натра в 400 мл воды, по охлаждению смешивают его с холодным раствором 106 г хлоруксусной кислоты и 20 г солянокислого гидроксиламина, растворенного в 400 мл воды. Разбавляют до 1 л водой и перемешивают. Этот раствор должен иметь рН $2,55 \pm 0,1$.

Этиловый спирт. Абсолютный.

Основной раствор реагента. Растворяют 0,1 г галлена в 100 мл этилового спирта при слабом нагревании и фильтруют через бумажный фильтр диаметром 11 см. Растворяют 0,03 г метиленового голубого в 200 мл воды при слабом нагревании. Соединяют эти два раствора в равных соотношениях.

Разбавленный раствор реагента. Смешивают 10 мл основного раствора реагента с 400 мл буферного раствора и 90 мл 1 М соляной кислоты.

Раствор желатины. Растворяют 0,5 г желатины в 100 мл воды при слабом нагревании.

Стандартный раствор олова. 100 мкг/мл Sn: растворяют 50 мг порошкообразного олова в 50 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют до 500 мл водой.

5 мкг/мл Sn: разбавляют 5 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл, до 100 мл 1 М соляной кислотой.

Метод для разложения проб аналогичен методу, описанному для ртути (стр. 105). Касситерит переходит в иодид олова (IV), который с иодом и избытком иодида сублимируется на верхние охлажденные части пробирки. Этот сублимат легко растворим, однако нерастворимый остаток и углеродистые вещества, которые отлагаются на стенках в результате разложения органического вещества, должны быть удалены из анализируемого раствора.

Иодид олова (IV) легко гидролизуеться с осаждением гидроокиси, если кислотность ниже 1 М по соляной кислоте. По этой причине как анализируемый, так и стандартные растворы должны иметь указанную концентрацию кислоты.

Разложение пробы и стадии выщелачивания облегчаются при такой концентрации олова, которая позволяет использовать навеску 0,2 г, а для выщелачивания — объем раствора 10 мл.

Если есть необходимость оставить пробу на ночь, ее предварительно фильтруют. Если оставить раствор с неразложившимся твердым остатком, возможны потери олова, по-видимому вследствие либо адсорбции углеродом, либо коагуляции хлороксистаннатных комплексов с коллоидами почвы.

В хлорацетатном буферном растворе pH конечного раствора поддерживается в интервале 2,0—2,5; он готовится из хлоруксусной кислоты и едкого натра легче, чем из кислоты и ее соли. Хлорацетат натрия не всегда бывает достаточно чистым, часто он загрязнен карбонатом натрия, что сильно завышает значения pH. Однако необходимо следить, чтобы не употреблялся едкий натр влажный или неудовлетворительного качества. При изготовлении буферного раствора нагревание следует ограничить до минимума, так как оно может вызвать разложение хлоруксусной кислоты, в результате которого вследствие восстановления иода (п. 8) появляется постоянная желтая окраска.

Хотя оптимальное значение pH для реакции олова с галлеином находится в интервале 2,0—3,0, следует соблюдать более узкие границы от 2,0 до 2,5, так как при pH выше 2,5 ионы Fe^{3+} восстанавливаются непол-

ностью. Ниже рН 2,0 реакция олова с галлеином не протекает количественно.

Солянокислый гидроксилламин вводится для восстановления иода, освобождающегося в процессе разложения пробы, при этом необходимо слабое нагревание. Образовавшийся таким путем иодид вместе с избытком иодида аммония играет существенную роль, так как препятствует реакции галлеина с медью, железом, свинцом и марганцем.

Сурьма, молибден, титан и вольфрам также реагируют с галлеином, но лишь комплекс сурьмы аналогичен по окраске соединению олова, остальные три имеют пурпурный оттенок, за исключением очень низких концентраций соединений титана, окрашенных в желтый цвет.

Комплекс олова обуславливает краску и при стоянии в течение нескольких часов выпадает на дно пробирки, оставляя раствор окрашенным только избытком галлеина. Чтобы предотвратить это явление, в стандартную серию вводят в качестве защитного коллоида желатину. Окраска стандартной серии изменяется от зеленой (0) к розовой с рядом промежуточных оттенков. Метиленовый синий играет роль экранирующего агента и может применяться в больших или меньших количествах в зависимости от индивидуальных склонностей исполнителя. Он может быть даже опущен совсем и заменен водой при приготовлении основного раствора реагента (п. 7). В таком случае окраска стандартной серии будет изменяться от желтой (0) через оранжевую до розовой различной степени интенсивности. Шкала охватывает интервал содержания олова 0,5—100 *мкг/г*, но при использовании аликвотной части, равной 0,1 *мл*, предельное содержание повышается до 1000 *мкг/г*. За рабочий день может быть проанализировано 80 проб.

Метод основан на работе Стейнтонна и Мак-Дональда [41]. Другой метод описан в [33].

Ртуть, Hg

ход анализа

1. Навеску пробы 0,2 *г* помещают в пробирку (18×180 *мм*), калиброванную на 10 *мл*.
2. Тщательно смешивают с 1 *г* иодистого аммония.

3. Нагревают, часто поворачивая и перемешивая содержимое пробирки до полной сублимации иодистого аммония.

4. После охлаждения пробирку перевертывают и высыпают рыхлый остаток.

5. Добавляют в пробирку 10 мл буферного раствора.

6. Добавляют 0,1 г комплексообразователя и 0,1 г роданистого аммония.

7. После растворения переносят содержимое пробирки в делительную воронку (125 мл) и добавляют 1 мл 0,0015%-ного раствора дитизона.

8. Закрывают делительную воронку и встряхивают 1 мин.

9. Водную фазу отбрасывают.

10. Добавляют 5 мл воды и взбалтывают содержимое воронки 10 сек.

11. Водную фазу отбрасывают.

12. Добавляют 5 мл 0,4 М раствора аммиака и взбалтывают содержимое воронки 5 сек.

13. Водную фазу отбрасывают.

14. Сравнивают интенсивность окраски органической фазы со стандартной серией.

15. $Hg(мкг/г) = 5 \cdot (\text{число } мкг \text{ соответствующего стандарта})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В 4 делительные воронки (125 мл), содержащие в каждой по 10 мл буферного раствора и по 0,1 г трилона Б, добавляют 0; 1,0; 2,0 и 4,0 мкг Hg, применяя стандартный раствор, содержащий 10 мкг/мл Hg.

2. Проводят все операции, как описано в пп. 7—13 хода анализа.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАГЕНТЫ

Аммоний иодистый.

2 М уксусная кислота. Смешивают 114 мл ледяной уксусной кислоты с 886 мл воды.

2 М раствор ацетата натрия. Растворяют 272 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в воде и разбавляют до 1 л.

Буферный раствор. Добавляют 2 М раствор ацетата натрия до 1 л 2 М уксусной кислотой, пока рН смеси не будет равным 4,0. Для этого требуется приблизительно 500 мл.

Трилон Б. Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Комплексообразователь. Смешивают сульфат гидразина и трилон Б в соотношении 1 : 2.

Аммоний роданистый, чда.

Хлороформ, чда.

Серная кислота, уд. в. 1,84, чда.

0,5 М серная кислота. Осторожно добавляют 27 мл концентрированной кислоты к 500 мл воды, хорошо перемешивают, охлаждают и разбавляют до 1 л.

Солтрол. Взбалтывают 250 мл растворителя с 10 мл 0,5 М серной кислоты, отбрасывают водную фазу и промывают солтрол, встряхивая последовательно три раза с 50 мл объемами воды.

Дитизон, чда.

0,01 %-ный раствор дитизона. Растворяют 10 мг дитизона в 100 мл хлороформа.

0,0015 %-ный раствор дитизона. Смешивают 15 мл 0,01 %-ного раствора дитизона с 85 мл солтрола.

Аммиак, уд. в. 0,88, чда.

0,4 М аммиак. Смешивают 22 мл концентрированного аммиака с 978 мл воды.

Стандартные растворы ртути; 1000 мкг/мл Hg: растворяют 135 мг HgCl₂, чда, в 100 мл 0,5 М серной кислоты.

10 мкг/мл Hg: разбавляют 1 мл раствора, содержащего 1000 мкг/мл, до 100 мл 0,5 М серной кислотой.

При нагревании пробы с иодистым аммонием присутствующая в виде киновари ртуть переходит в иодную ртуть, которая вместе с избытками иодистого аммония, иодом и еще некоторыми иодидами металлов сублимируется в верхней, более холодной части пробирки. В пробах с высоким содержанием железа наблюдается энергичное выделение иода. Нагревание продолжается до тех пор, пока весь иодистый аммоний полностью не улетучится, а остаток не будет иметь вид жидкости и не прокалится докрасна. Нелетучий остаток отбрасывают, а сублимат растворяют в буферном растворе, в котором поддерживается рН 4.

Помехи от серебра устраняются маскировкой роданидом, от других металлов — трилоном *Б*, в то же время для восстановления иода добавляется сульфат гидразина.

Солтрол, применяемый для приготовления слабого раствора дитизона, промывают серной кислотой для удаления загрязнений металлами. При выполнении п. 8 хода анализа слой растворителя содержит дитизонат ртути и свободный дитизон. Растворитель промывают один раз водой, а затем избыток дитизона удаляют экстракцией разбавленным аммиаком, который не должен содержать каких-либо элементов, реагирующих с дитизоном.

Стандартная серия бесцветна при нулевом значении, затем окраска переходит через желтую к оранжевой. Вероятно, удобнее перенести как пробу, так и стандартные растворы из делительных воронок в пробирки для визуального сравнения окраски. Стандартные растворы должны сохраняться в темном месте, при работе следует постоянно избегать прямого контакта с солнечным светом. Метод пригоден в интервале концентрации 2,5—20 *мкг/г*, а производительность составляет около 60 проб за день. Он основан на работе [51].

Свинец, Pb

ход анализа

1. Навеску пробы 0,1 г помещают в пробирку (16×150 мм), калиброванную на 3 и 10 мл.

2. Добавляют 3 мл 4 М азотной кислоты и нагревают на песчаной бане 1 час.

3. Разбавляют до 10 мл водой и хорошо перемешивают.

4. Берут пипеткой аликвотную часть, равную 2 мл, в пробирку (19×150 мм), содержащую 10 мл буферного раствора и калиброванную на 10 и 12 мл.

5. Добавляют 5 мл 0,0008%-ного раствора дитизона в бензоле.

6. Закрывают пробирку пробкой и энергично взбалтывают 15 сек.

7. Сравнивают окраску со стандартами.

8. Если содержание свинца больше, чем содержание в самом высшем стандарте, повторяют анализ от

п. 4 с меньшей аликвотной частью и разбавляют до 12 мл 1,2 М азотной кислотой.

9. Рb (мкг/мл) = [(число мкг соответствующего стандарта) · 100] / (число мл аликвотной части).

Приготовление стандартов

1. В каждую из 12 пробирок (19×150 мм), содержащих по 10 мл буферного раствора и калиброванных на 10 и 12 мл, добавляют соответственно 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 5,0; 6,0 и 7,0 мкг Рb, пользуясь стандартным раствором, содержащим 5 мкг/мл Рb.

2. Разбавляют до 12 мл 1,2 М азотной кислотой.

3. Добавляют 5 мл 0,0008%-ного раствора дитизона в бензоле.

4. Закрывают пробирки пробками и энергично встряхивают их 15 сек.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАГЕНТЫ

Концентрированная азотная кислота, уд. в. 1,42, чда.

4 М азотная кислота. Смешивают 125 мл концентрированной кислоты с 375 мл воды.

1,2 М азотная кислота. Смешивают 150 мл 4 М кислоты с 350 мл воды.

Раствор двуххромовокислого калия. Растворяют 50 г $K_2Cr_2O_7$, чда, в 1 л воды.

Бензол, очищенный кристаллизацией. Очищают взбалтыванием 1 л бензола с 10 мл раствора двуххромовокислого калия в течение 2—3 мин. Если бихромат восстанавливается, обработку повторяют. Водную фазу отбрасывают, бензол промывают встряхиванием с последовательными четырьмя объемами воды по 500 мл, а затем фильтруют через бумажный фильтр (ватман № 1).

Четыреххлористый углерод.

Хлороформ.

Дитизон, чда.

0,01%-ный раствор дитизона в бензоле. Растворяют 40 мг дитизона в 400 мл бензола и сохраняют в сосуде Дьюара. Этот раствор устойчив в течение двух недель.

0,0008% -ный раствор дитизона в бензоле. Смешивают 32 мл 0,01%-ного раствора дитизона в бензоле с 368 мл бензола и сохраняют в сосуде Дьюара. Ежедневно готовят свежий раствор.

0,01% -ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде. Растворяют 40 мг дитизона в 400 мл четыреххлористого углерода и сохраняют в сосуде Дьюара. Для полного растворения необходимо взбалтывание навески в растворителе более часа. Приготовление раствора можно ускорить растворением дитизона приблизительно в 10 мл ацетона с последующим разбавлением 400 мл четыреххлористого углерода. Раствор устойчив в течение двух недель.

0,04% -ный раствор тимолового синего. Растворяют 40 мг натриевой соли тимолового синего в 100 мл воды.

Аммиак, уд. в. 0,880, чда.

Лимонная кислота, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$.

Гидроксиламин солянокислый.

Раствор цианистого калия. Растворяют 90 г KCN (чда) в воде и разбавляют до 500 мл; сохраняют в бутылки из боросиликатного стекла.

Буферный раствор. Растворяют 100 г лимонной кислоты и 20 г солянокислого гидроксиламина приблизительно в 800 мл воды. Добавляют 5 мл 0,04%-ного раствора тимолового синего и аммиак до перехода желтой окраски индикатора в отчетливо синюю. Часто эти реагенты не содержат свинца, но, если он присутствует, их экстрагируют 0,01%-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде для удаления металлов в виде дитизонатов, а избыток дитизона удаляют экстракцией хлороформом. Разбавляют до 900 мл водой и сохраняют в полиэтиленовом сосуде. Готовят запас буферного раствора, необходимого для однодневной работы, добавляя 100 мл раствора цианистого калия на литр при рН 9,5—9,8. Если цианистый калий содержит заметную концентрацию свинца, конечный раствор его должен быть очищен обработкой дитизоном.

Свинец азотнокислый, чда.

Стандартные растворы свинца. 100 мкг/мл Pb: растворяют 80 г Pb (NO₃)₂ в 1,2 M азотной кислоте и разбавляют до 500 мл.

5 мгг/мл: разбавляют 5 мл раствора, содержащего 100 мгг/мл, до 100 мл 1,2 М азотной кислотой.

В методе используется более высокая прочность комплексов цианидов многих металлов по сравнению с их дитизонатами. В частности, кобальт, медь, никель и цинк в присутствии цианида не реагируют в аммиачно-лимоннокислой среде при рН выше 8,5, свинец же легко образует дитизонат свинца.

Несмотря на нерастворимость сульфата свинца в воде, он достаточно растворим в разбавленной соляной кислоте, чтобы гарантировать разложение пробы сплавлением с пиросульфатом или бисульфатом. Такое разложение особенно применимо, если в той же пробе необходимо определить другие элементы, например медь или цинк, и можно использовать сплавление пробы с бисульфатом калия; 1 М соляная кислота используется для выщелачивания, как списано в методе для определения меди, а 0,5 М соляная кислота заменяется 1,2 М азотной кислотой. При анализе известковых почв целесообразно в состав раствора, используемого для выщелачивания, добавлять 20% глицерина для снижения до минимума окклюзии сульфата свинца сульфатом кальция.

При работе с пробами, богатыми органическим веществом, разложение азотной кислотой может оказаться неудовлетворительным, если органическое вещество предварительно не удалить прокаливанием. Дитизон и дитизонаты, вероятно, адсорбируются органическим веществом, и конечная фаза растворителя может быть бесцветна или может давать желтый оттенок.

Стандартная серия окрашена от зеленого цвета (для непрореагировавшего дитизона) через сине-зеленую и сине-серую к пурпурной. Распределение дитизона между органическим растворителем и водной фазой зависит от точности установления рН водной фазы, поэтому интенсивность зеленой окраски от одной серии к другой может меняться. Это не имеет значения, так как один и тот же буферный раствор используется всегда как для проб, так и для стандартов. Однако незначительные отклонения в кислотности анализируемых растворов могут привести к небольшим различиям в интенсивности между

анализируемыми растворами и стандартной серией, понижая точность определения в области низких концентраций.

Присутствие кобальта, меди, никеля и цинка в 1000-кратных количествах по отношению к концентрации свинца помех не оказывает. Возможными источниками помех являются олово (II) и висмут, но их присутствие маловероятно. Таллий также оказывает влияние, если его концентрация в два раза выше концентрации свинца, но его присутствие также маловероятно, если не считать загрязнений в тех лабораториях, где часто пользуются раствором Клеричи.

Конечная водная фаза меняет окраску в соответствии с составом пробы. Алюминий остается в растворе в виде его лимоннокислого комплекса, а железо образует феррицианид.

Вместо бензола можно взять толуол. Для обоих растворителей оптимальные условия идентичны, но желательна обработка бихроматом. Часто отдают предпочтение бензолу, так как он дает более стойкие стандартные растворы. Обычно стандарты необходимо готовить два раза в день, поскольку они редко остаются стабильными более шести часов. Нестабильность стандартов можно определить визуально по переходу цвета к единообразной зеленой окраске по всей шкале, по потере интенсивности окраски вообще или выпадению избытка дитизона, что ведет к преобладанию преимущественно розовой окраски по сравнению с исходной.

Иногда встречаются экспериментальные затруднения, относящиеся к устойчивости буферного раствора, что ведет к получению неустойчивых стандартных растворов. Одной из причин может быть качество солянокислого гидроксиламина, но его присутствие необходимо для подавления окисления, которое возможно на стадии жидкостной экстракции за счет кислорода воздуха, окисляющего марганец (II) до двуокиси марганца; таким путем возможно окисление дитизона.

В изложенной редакции метод применим для определения в интервале 10—350 мкг/г , но последний может быть расширен до 7000 мкг/г за счет использования аликвотной части, равной 0,1 мл . За день можно произвести 120 определений.

Может быть избран метод, описанный в [12], на котором основан описанный вариант, а также метод, предложенный в работе [54].

Меры предосторожности при работе с цианидом см. на стр. 53—54.

Селен, Se

ход анализа

1. Навеску пробы 1 г помещают в стакан емкостью 50 мл.

2. Вливают 10 мл кислотной смеси.

3. После того как прекратится бурное выделение газов, добавляют еще 10 мл кислотной смеси.

4. Выпаривают до появления паров хлорной кислоты, пока объем раствора не уменьшится до 1—2 мл.

5. Охлаждают, добавляют 10 мл 6 М соляной кислоты и нагревают до кипения.

6. Фильтруют горячий раствор во второй стакан емкостью 50 мл через бумажный фильтр (ватман № 540) диаметром 9 см.

7. Промывают стакан и остаток 6 М соляной кислотой.

8. Добавляют 2 мл раствора мышьяка и перемешивают.

9. Добавляют 5 мл гипофосфорной кислоты, закрывают стакан и осторожно кипятят раствор до коагуляции осадка.

10. Фильтруют через бумажный фильтр (ватман № 540) диаметром 9 см и промывают стакан и осадок 6 М соляной кислотой.

11. Фильтрат отбрасывают.

12. Помещают бумажный фильтр в стакан, в котором производилось осаждение, и добавляют 20 мл кислотной смеси так, чтобы фильтр полностью погрузился в кислотную смесь.

13. Покрывают стакан и нагревают до разрушения бумаги. Когда окисление закончится, выпаривают до появления паров хлорной кислоты, пока объем раствора не уменьшится до 1—2 мл.

14. После охлаждения раствор переносят в пробирку (18×180 мм), калиброванную на 4; 5; 10; 12; 14,5 мл и доводят до 4 мл промывными водами из стакана.

15. Добавляют 1 мл раствора трилона Б и 0,05 мл раствора индикатора.

16. Добавляют раствор 10 М аммиака до перехода окраски индикатора в оранжевую.

17. Разбавляют до 10 мл водой.

18. Добавляют 2 мл буферного раствора.

19. Добавляют 0,5 мл раствора 3,3'-диаминобензидина.

20. Перемешивают и оставляют на 30 мин.

21. Добавляют 2 мл 10 М раствора аммиака.

22. Добавляют 2 мл бензола.

23. Закрывают пробирку пробкой и энергично взбалтывают 30 сек.

24. Сравнивают окраску со стандартной серией.

25. Если окраска бензольной фазы интенсивнее окраски высшего стандарта, то раствор разбавляют бензолом до интенсивности окраски, лежащей в пределах шкалы стандартов.

26. $Se(\text{мкг/г}) = [(\text{число мкг соответствующего стандарта}) \cdot (\text{число мл бензольной фазы})] / 2$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В 16 пробирок (18×180 мл), калиброванных на 4; 5; 10; 12; 14,5 мл, вводят соответственно 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10 и 15 мкг Se, пользуясь стандартным раствором, содержащим 5 мкг/мл, и 20; 30; 40; 60; 80 и 100 мкг, пользуясь стандартным раствором, содержащим 100 мкг/мл Se.

2. Разбавляют до 4 мл водой.

3. Проводят операции, описанные в пп. 15—23 хода анализа.

4. Сохраняют в темном месте. Каждый день готовят свежие растворы.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Хлорная кислота, 60%-ная, чда.

Концентрированная азотная кислота, уд. в. 1,42, чда.

Кислотная смесь. Смешивают 800 мл азотной кислоты с 200 мл хлорной кислоты.

6 М соляная кислота. Смешивают 240 мл концентрированной кислоты с 200 мл воды.

Едкий натр, в чешуйках, чда.

Раствор мышьяка. Растворяют 250 мг трехоксида мышьяка и 2 г едкого натра в 200 мл воды.

Гипофосфорная кислота, 50%-ный раствор.

Раствор трилона Б. Растворяют 25 г двуназатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в 500 мл воды.

Раствор индикатора. Растворяют 100 мг натриевой соли метакрезолового пурпурного в 100 мл воды.

Аммиак, уд. в. 0,88, чда.

10 М раствор аммиака. Смешивают 550 мл концентрированного аммиака с 450 мл воды.

Аммоний муравьинокислый, чда.

Муравьиная кислота, уд. в. 1,22, чда.

Буферный раствор. Растворяют 60 г муравьинокислого аммония приблизительно в 600 мл воды, добавляют 200 мл муравьиной кислоты, затем 6 М соляной кислоты, до pH 1,6. Разбавляют водой до 1 л.

Раствор 3,3'-диаминобензидина. Растворяют 0,5 г тетрагидрохлорида 3,3'-диаминобензидина в 100 мл воды. Каждый день готовят свежий раствор и хранят в холодильнике. Необходимо следить за тем, чтобы этот реагент не попадал на кожу.

Бензол, очищенный кристаллизацией.

Стандартные растворы селена, 100 мкг/мл Se: растворяют 50 мл селена в 10 мл концентрированной азотной кислоты, осторожно кипятят до прекращения выделения коричневых паров, охлаждают и разбавляют до 500 мл.

5 мкг/мл Se: разбавляют 5 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл, до 100 мл водой.

Проба разлагается нагреванием со смесью хлорной и азотной кислот, и избыток азотной кислоты выпаривается. Большинство силикатов разлагается с выделением кремнезема, а металлы переходят в раствор в виде перхлоратов. Выпаривания досуха следует избегать, так как селен при этом может улетучиться. Окисление хлорной кислотой происходит только после удаления воды, азотная кислота необходима в начальной стадии для разрушения легко воспламеняющихся

материалов, таких, как органические вещества; в ее отсутствие окисление может протекать со взрывом. Нерастворимый остаток должен быть удален фильтрованием, так как он будет физически мешать на конечной стадии анализа — колориметрировании. К фильтрату добавляется раствор арсенита натрия и при восстановлении гипофосфорной кислотой осаждается элементарный мышьяк и соосаждается элементарный селен. Теллур, золото, серебро и платиновые металлы полностью осаждаются вместе со следами сурьмы, висмута, меди, свинца и олова, если эти металлы присутствуют в значительных количествах. Соосаждение необходимо для отделения селена от мешающих элементов, особенно от железа. Элементы, остающиеся с селеном, либо вовсе не реагируют с 3,3'-диаминобензидином, либо маскируются трилоном Б.

Осадок вместе с фильтром растворяют в смеси азотной и хлорной кислот. Азотную кислоту удаляют, как было указано выше, и устанавливают рН раствора в интервале 1,5—2,7 при помощи муравьинокислого буфера. Этот интервал рН оптимальный для реакции селена с 3,3'-диаминобензидином; для образования комплекса требуется не менее 30 мин. Этот период может быть продлен, если необходимо, до 2 час. После полного развития окраски селенового комплекса рН раствора должен быть увеличен до 4,3—10,3 — оптимальной величины для экстракции комплекса бензолом.

Окраска стандартной серии растворов изменяется от бесцветной (0) до желтой различной степени интенсивности в зависимости от содержания селена. Стандарты обычно устойчивы в течение 8 час, хранить их нужно в темном месте. Шкала охватывает интервал содержания 0,1—350 мкг/г, но если известно, что пробы обладают более высоким содержанием, то после п. 13 хода анализа анализируемый раствор должен быть разбавлен до 10 мл и в п. 14 вместо всего раствора берут аликвотную часть его. Работу можно организовать так, что средняя производительность достигнет 25 проб в день.

Метод предложен Стейнтоном и Мак-Дональдом [46]. Возможно применение метода, описанного в [31].

Сурьма, Sb

ХОД АНАЛИЗА

1. Навеску пробы 0,5 г помещают в пробирку (18×180 мм).
2. Тщательно смешивают с 1 г хлористого аммония.
3. Нагревают, часто вращая и встряхивая пробирку, до полной сублимации хлористого аммония.
4. После охлаждения добавляют 10 мл 6 М соляной кислоты и нагревают на песчаной или кипящей водяной бане до растворения сублимата.
5. Хорошо перемешивают, оставляют до охлаждения и отстаивания.
6. Берут пипеткой аликвотную часть, равную 2 мл, прозрачного раствора в пробирку (18×180 мм), калиброванную на 3, 10, 13, 17 и 21 мл.
7. Разбавляют до 3 мл 6 М соляной кислотой.
8. Добавляют 0,1 мл раствора азотистокислого натрия и перемешивают.
9. Разбавляют до 10 мл раствором гексаметафосфата натрия.
10. Добавляют 1 мл 0,05%-ного раствора бриллиантового зеленого (индикатор), закрывают пробирку пробкой и энергично взбалтывают 90 сек.
11. Сравнивают окраску со стандартной серией.
12. Если содержание сурьмы выше, чем содержание ее в самом высшем стандарте, то разбавляют толуолом, чтобы получить раствор, интенсивность окраски которого лежит в пределах шкалы стандартов.
13. $Sb(\text{мкг/мл}) = 10 \cdot (\text{число мкг соответствующего стандарта}) \cdot (\text{число мл органического растворителя})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В каждую из 11 пробирок (18×180 мм), калиброванных на 3 и 10 мл, вводят соответственно 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 и 2,0 мкг Sb, пользуясь стандартным раствором, содержащим 2 мкг/мл Sb.
2. Разбавляют до 3 мл 6 М соляной кислотой.
3. Добавляют 0,1 мл раствора азотистокислого натрия и перемешивают.
4. Разбавляют до 10 мл раствором гексаметафосфата натрия.

5. Добавляют 1 мл 0,05%-ного раствора бриллиантового зеленого, пробирки закрывают пробками и энергично встряхивают их 90 сек.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАГЕНТЫ

Аммоний хлористый, чда.

Концентрированная соляная кислота, уд. в. 1,18, чда.

6 М соляная кислота. Смешивают 240 мл концентрированной кислоты с 200 мл воды или применяют азеотропную смесь с постоянной точкой кипения.

Раствор азотистокислого натрия. Растворяют 25 г NaNO_2 в 500 мл воды.

Раствор гексаметафосфата натрия. Растворяют 80 г $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ в 1 л воды.

Раствор двуххромовокислого калия. Растворяют 50 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, чда, в 1 л воды.

Толуол. Взбалтывают 1 л толуола (без серы) с 10 мл раствора двуххромовокислого калия в течение 2—3 мин и отбрасывают водную фракцию. Если видно, что двуххромовокислый калий восстанавливается, обработку повторяют. Промывают толуол 4 раза взбалтыванием последовательно с 500 мл воды и фильтруют через бумажный фильтр (ватман № 1).

Бриллиантовый зеленый, индикатор. Цветовой индекс № 42040.

1%-ный раствор бриллиантового зеленого. Индикатор растворяют в 100 мл абсолютного этилового спирта. Хранят в темном месте.

0,05%-ный раствор бриллиантового зеленого. Разбавляют 5 мл 1%-ного раствора до 100 мл толуолом. Приготавливают свежий раствор еженедельно и хранят в темном месте.

Трехокись сурьмы.

Стандартные растворы сурьмы. 100 мкг/мл Sb: растворяют 59 мг Sb_2O_3 в 500 мл 6 М соляной кислоты.

2 мкг/мл Sb: разбавляют 2 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл Sb до 100 мл 6 М соляной кислотой.

Соединения сурьмы в пробе разлагают безводным хлористым водородом, образующимся в процессе диссоциации хлористого аммония. Нагревание продолжается до тех пор, пока не сублимируется полностью

весь хлористый аммоний, а оставшийся тонкий порошок будет иметь вид жидкости ярко-красного цвета. Полученная $SbCl_3$ отлагается на холодной верхней части пробирки вместе с сублиматом избытка хлористого аммония. После экстракции горячей 6 *M* соляной кислотой основные компоненты переходят в раствор в виде хлоридов, хотя из проб, богатых железом, при охлаждении возможна кристаллизация красного хлорофerrата аммония. Установлено, что этот осадок не окклюдирует сурьму, однако, если такая кристаллизация произойдет, содержимое пробирки необходимо хорошо взболтать, чтобы гарантировать гомогенное состояние раствора перед взятием пипеткой аликвотной части.

Трехвалентная сурьма окисляется азотистокислым натрием до пятивалентного состояния; для этой цели раствор должен иметь кислотность не ниже 5 *M* по соляной кислоте. Существенно, чтобы раствор азотистокислого натрия вводился непосредственно в анализируемый раствор, потому что когда добавляемое количество слишком мало (0,1 мл), то большая часть его может попасть на стенки пробирки и окисление сурьмы будет неполным. Затем анализируемый раствор обрабатывают раствором гексаметафосфата натрия, который подавляет реакцию Fe^{3+} с бриллиантовым зеленым и разбавлением снижает кислотность раствора до 1,0—1,8 *M*, являющейся оптимальной для полной экстракции толуолом комплекса сурьмы с бриллиантовым зеленым.

Этот комплекс образуется в результате реакции хлоросурьмяных ионов $SbCl_6^-$ с бриллиантовым зеленым, окрашивая толуол в синий цвет. Стандартная серия бесцветна при нулевом значении, затем интенсивность синей окраски увеличивается. Обычно стандарты устойчивы более 8 часов, однако их нужно хранить в темном месте и беречь от контакта с прямым солнечным светом.

Иногда возникает одно серьезное осложнение: при стоянии у стандартных растворов может развиваться желтый оттенок, не присущий пробам, что очень затрудняет колориметрирование. Оттенок, вероятно, возникает от примесей в бриллиантовом зеленом и (или) толуоле; процесс изменения цвета, по-видимому,

ускоряется избытком азотистокислого натрия, остающегося после стадии окисления. Это затруднение может быть устранено введением дополнительной операции (после п. 8): добавлением 0,1 мл 5%-ного водного раствора мочевины, снижающего избыток азотистокислого натрия.

Многие элементы мешают, придавая окраску, аналогичную комплексу сурьмы. Максимальные допустимые соотношения в растворе элемент — сурьма: Fe (250 000), Sn (500), As (100), Au (10) и Tl(3). При разложении некоторые элементы не растворяются совсем (например, золото), другие растворяются только частично. Низкое допустимое количество таллия не имеет большого практического значения, за исключением лабораторий, пользующихся раствором Клеричи, где аппаратура, вероятно, сильно загрязнена и значения для слепых опытов, по-видимому, завышены.

В описанном варианте метода возможен интервал концентраций от 0,4 до 220 *мкг/г*; он может быть расширен до 4400 *мкг/г* за счет уменьшения аликвотной части до 0,1 *мл*. Без каких-либо других изменений верхний предел метода может быть расширен применением навески 0,1 *г*, а нижний предел опущен до 0,1 *мкг/г* увеличением навески до 1 *г* и отбором аликвотной части, равной 5 *мл*.

Метод разработан Стейнтоном и Мак-Дональдом [43, 44]. Другие методы описаны в работах [53] и [12].

Титан, Ti

ход анализа

1. Навеску пробы 0,1 *г* помещают в платиновую чашку (50 *мл*).
2. Смачивают пробу водой и добавляют 10 *мл* фтористоводородной кислоты.
3. Перемешивают содержимое чашки платиновой проволокой.
4. Выпаривают досуха на водяной бане.
5. Добавляют 1 *г* бисульфата калия и сплавляют.
6. После охлаждения добавляют 20 *мл* 1,7 *М* серной кислоты и нагревают до растворения остатка.
7. Переносят холодный раствор в мерную колбу емкостью 100 *мл*.

8. Промывают чашку два раза 1,7 М серной кислотой, беря каждый раз по 10 мл, и добавляют эти 20 мл в ту же мерную колбу.

9. Разбавляют до 100 мл 1,7 М серной кислотой и хорошо перемешивают.

10. Переносят аликвотную часть, равную 2 мл, в мерный цилиндр емкостью 25 мл.

11. Добавляют 5 мл раствора тайрона.

12. Добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до тех пор, пока цвет не изменится от сине-зеленого до фиолетового.

13. Добавляют 15 мл буферного раствора.

14. Разбавляют до 25 мл водой и перемешивают.

15. Добавляют 50 мг дитионита натрия, закрывают цилиндр и встряхивают до растворения этой соли.

16. Через 5—15 мин измеряют оптическую плотность раствора при 410 нм, пользуясь спектрофотометром и проводя слепой опыт.

17. Если оптическая плотность анализируемого раствора выше предельного значения на калибровочном графике, повторяют анализ с п. 10 с меньшей аликвотной частью.

18. Пользуясь калибровочным графиком, рассчитывают содержание титана в пробе.

Построение калибровочного графика

1. Переносят соответствующие аликвотные части стандартного раствора титана (10 мкг/мл Ti, содержащие 1—60 мкг Ti) в цилиндры с притертыми пробками емкостью 25 мл, в одном цилиндре ведут слепой опыт.

2. Добавляют 5 мл раствора тайрона.

3. Добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до pH 5—7.

4. Проводят все операции, указанные в пп. 13—16 хода анализа.

5. Строят калибровочный график: оптическая плотность — концентрация титана.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАГЕНТЫ

Фтористоводородная кислота, 40%-ная (по объему), чда.

Калий бисульфат.

Концентрированная серная кислота, уд. в. 1,84, чда.

1,7 М серная кислота. Осторожно добавляют 100 мл концентрированной серной кислоты к 1 л воды и хорошо перемешивают.

Раствор тайрона. Растворяют 4 г препарата в 100 мл воды.

Аммиак, уд. в. 0,88, чда.

Буферный раствор. Растворяют 40 г ацетата аммония в воде, добавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 1 л водой. рН раствора должен быть 4,5.

Натрий дитионит.

Стандартные растворы титана. 500 мкг/мл Ti: берут навеску 3,68 г двуводной соли оксалата калия-титана и 8 г сульфата аммония в колбу Кьельдаля, добавляют 100 мл концентрированной серной кислоты и постепенно нагревают до кипения. Кипятят 10 мин, затем охлаждают и осторожно вливают раствор в ~700 мл воды. Охлаждают, разбавляют водой до 1 л.

10 мкг/мл Ti: растворяют 0,8 г сульфата аммония приблизительно в 20 мл воды, добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают, добавляют 2 мл раствора, содержащего 500 мкг/мл Ti и разбавляют до 100 мл водой.

Большинство силикатов разлагается фтористоводородной кислотой, а кремний отгоняется в виде тетрафторида. Нелетучий остаток разлагается сплавлением с бисульфатом калия и выщелачивается разбавленной серной кислотой. Анализируемому раствору устанавливается рН в оптимальном для титана интервале 4,3—9,6. Помехи от Fe^{3+} устраняются восстановлением его дитионитом натрия, однако хром, медь, молибден, вольфрам и ванадий мешают ходу реакции. Энергичного перемешивания раствора после добавления дитионита натрия следует избегать, так как в результате окисления кислородом воздуха может появиться синяя окраска комплекса железа с тайроном.

Этот метод может быть применен для количеств титана от 100 мкг/г до 20% с производительностью 50 определений за рабочий день.

Метод описан в [54].

Уран, U

ХОД АНАЛИЗА

1. Навеску пробы 5 мг помещают в платиновый тигель, содержащий 3 г смеси для сплавления.
2. Нагревают до плавления и выдерживают при темно-красном калении 1 мин.
3. После охлаждения извлекают сплав из тигля и маркируют его на дне карандашом. До сравнения со стандартной серией хранят в эксикаторе.
4. Сравнивают со стандартной серией в ультрафиолетовом свете, наблюдая через желтый фильтр, пропускающий в области 530—600 нм.
5. Если флуоресценция анализируемого сплава сильнее, чем самый высший стандарт, сплав измельчают в ступке, половину берут в платиновый тигель и сплавляют с 1,5 г смеси для сплавления. Выполняют все операции, описанные в пп. 2—4.
6. $U(\text{мкг/г}) = [1000 \cdot (\text{число мкг соответствующего стандарта})] / (\text{число мг взятой пробы})$

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТНЫХ ПЕРЛОВ

1. В 12 платиновых тиглей помещают соответственно 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,075; 0,1; 0,2; 0,3, 0,4 и 0,5 мкг U, пользуясь стандартным раствором, содержащим 0,1 мкг/мл U.
2. Выпаривают досуха и добавляют 3 г смеси для сплавления.
3. Проводят операции, как описано в пп. 2 и 3 хода анализа. Сохраняют до использования в эксикаторе.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Углекислый калий, безводный, измельченный до порошка, чда.

Углекислый натрий, безводный, измельченный до порошка, чда.

Фтористый натрий, чда.

Смесь для сплавления. Тщательно смешивают 455 г K_2CO_3 , 455 г Na_2CO_3 и 90 г NaF. Все три реагента должны быть просеяны через сито 80 меш и, если необходимо, измельчены в фарфоровой ступке.

Азотная кислота, уд. в. 1,42, чда.

Стандартные растворы урана. 1000 мкг/мл U: растворяют 118 мг коричневой окиси-закиси урана U_3O_8 в 25 мл HNO_3 и разбавляют до 100 мл водой.

10 мкг/мл U: разбавляют 1 мл раствора, содержащего 1000 мкг/мл, до 100 мл водой.

0,1 мкг/мл U: растворяют 1 мл раствора, содержащего 10 мкг/мл, до 100 мл водой.

Проба разлагается щелочным сплавлением: окисление веществ, обладающих восстановительными свойствами, таких, как органические соединения, происходит под действием кислорода воздуха. Большинство соединений уранила флуоресцирует в области 530—600 нм в ультрафиолетовом свете; флуоресценция увеличивается, если в плавне присутствует фторид. Она может также усиливаться или подавляться многими элементами, но при работе с пробой весом 5 мг этими факторами можно пренебречь.

Стандартная серия перлов показывает увеличение интенсивности флуоресценции, покрывая интервал 2—100 мкг/г. Как стандартные, так и анализируемые перлы должны храниться в эксикаторе, так как безводные карбонаты поглощают из атмосферы влагу. Производительность 80 проб за рабочий день.

Метод основан на работе [19], но можно пользоваться и методом, описанным в работе [48].

Фосфор, P

ход анализа

1. Навеску пробы 0,1 г помещают в пробирку (16×150 мм).
2. Добавляют 0,5 г бисульфата калия, перемешивают и сплавляют до получения однородного сплава.
3. Выщелачивают 2 мл 4 М азотной кислоты на песчаной или кипящей водяной бане.
4. Разбавляют до 10 мл водой, перемешивают и оставляют для отстаивания.
5. Берут пипеткой аликвотную часть прозрачного раствора 5 мл в пробирку (19×150 мм), калиброванную на 5,7 и 10 мл.
6. Добавляют 2 мл ванадат-молибдатного раствора и разбавляют до 10 мл водой.
7. Перемешивают, оставляют на 30 мин.
8. Сравнивают окраску со стандартной серией.

9. Если окраска анализируемого раствора интенсивнее, чем самый высший стандарт, операцию повторяют от п. 5, пользуясь аликвотной частью, равной 0,5 мл, и разбавляют ее до 5 мл 0,8 М HNO_3 .

10. $P(\text{мкг/мл}) = [100 \cdot (\text{число мкг соответствующего стандарта})] / (\text{число мл аликвотной части})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В 14 пробирок (19×150 мм), калиброванных каждая на 5, 7 и 10 мл, вводят соответственно 0; 2; 4; 6; 8; 10; 15; 20; 30; 40; 50; 60; 80 и 100 мкг Р, пользуясь стандартным раствором.

2. Разбавляют до 5 мл 0,8 М азотной кислотой.

3. Продолжают анализ, как описано в пп. 6 и 7 хода анализа.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАКТИВЫ

Калий бисульфат. Плавленый, измельченный до порошка.

Концентрированная азотная кислота, уд. в. 1,42, чда.

4 М азотная кислота. Разбавляют 250 мл концентрированной кислоты до 1 л водой.

0,8 М азотная кислота. Разбавляют 50 мл концентрированной кислоты до 1 л водой.

Ванадато-молибдатный раствор. Растворяют 1,25 г NH_4VO_3 в смеси 200 мл концентрированной азотной кислоты и 200 мл воды и растворяют 50 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде. Смешивают эти два раствора и разбавляют до 1 л водой.

Натрий фосфорнокислый, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, чда.

Стандартный раствор фосфора. 50 мкг/мл Р: растворяют 289 мг $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 400 мл воды и 25 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют до 500 мл водой.

Бисульфатное сплавление разлагает большинство фосфорсодержащих минералов, но некоторые фосфаты при продолжительном сплавлении могут быть потеряны. Ортофосфат реагирует со смесью ванадата и молибдата в азотнокислом растворе с образованием желтой фосфоромолибденованадиевой кислоты. При кислотности 0,2 М раствор имеет оранжево-желтую окраску, выше 1,6 М развитие окраски задерживается.

Присутствие значительных количеств мышьяка (V), висмута, тория и фторидов также задерживает развитие окраски, хлориды оказывают помехи, если присутствуют в концентрации более 75 *мкг/г*. Окрашенные катионы, такие, как медь, маскируют окраску фосфомолибдатванадата, в то же время 40% железа дает окраску, эквивалентную 80 *мкг/г* Р. Пробы, богатые органическими веществами, должны разлагаться смесью азотной и хлорной кислот.

Стандартная серия бесцветна при нулевом значении, затем развивается и увеличивается интенсивность желтой окраски. Покрываемый интервал 20—200 *мкг/мл* можно расширить до 10%, работая с аликвотной частью, равной 0,1 *мл*.

Метод описан в [54].

Хром, Сг

ХОД АНАЛИЗА

1. Навеску пробы 0,1 г помещают в никелевый тигель (15 *мл*).
2. Добавляют 0,5 г едкого натра и 0,25 г перекиси натрия.
3. Осторожно нагревают до плавления и оставляют при темно-красном калении на 1 *мин*.
4. После охлаждения добавляют 10 *мл* раствора этилового спирта.
5. Доводят до кипения, соскребают со дна тигля никелевым шпателем его содержимое, чтобы обеспечить разрушение сплава. Если это не удастся, снова нагревают.
6. Фильтруют через сухой бумажный фильтр (ватман № 540) в сухую пробирку (16×150 *мм*).
7. Сравнивают со стандартной серией А.
8. Если анализируемый раствор имеет более интенсивную желтую окраску, чем самый высший стандарт, берут соответствующую аликвотную часть, разбавляют ее до 10 *мл* 0,4 М едким натром в калиброванной пробирке (16×150 *мм*) и сравнивают со стандартной серией А.
9. При содержании хрома в пробе менее 100 *мкг/г* берут аликвотную часть, равную 2 *мл*, в пробирку, калиброванную на 10 *мл*, и кипятят несколько сек.

10. Добавляют по каплям 1 М соляную кислоту до тех пор, пока раствор не станет едва кислым. На это указывает растворение осадка гидроокиси алюминия. Если алюминий присутствует в недостаточном количестве, чтобы служить индикатором, вводят несколько капель раствора фенолфталеина (0,05%-ный раствор в 50%-ном спирте) и добавляют кислоту, пока раствор не изменит розовую окраску на бесцветную.

11. Вливают 2 мл раствора трилона Б.

12. Вливают 1 мл раствора дифенилкарбазида.

13. Разбавляют до 10 мл водой, закрывают пробирки пробками и перемешивают.

14. Через 10 мин сравнивают со стандартами серии Б.

15. Если анализируемая проба имеет более интенсивную окраску, чем самый высший стандарт, повторяют операции от п. 9, используя меньшую аликвотную часть.

16. $Cг(мкг/мл) = [100 \cdot (\text{число } мкг \text{ соответствующего стандарта серии } А)] / (\text{число } мл \text{ аликвотной части})$
или $= 100 \cdot (\text{число } мкг \text{ соответствующего стандарта серии } Б) / (\text{число } мл \text{ аликвотной части})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

Серия А

1. В каждую из 9 пробирок (16×150 мм), калиброванных на 10 мл, вводят соответственно 0; 25; 50; 75; 100; 150; 200; 250 и 300 мкг Сг, пользуясь стандартным раствором, содержащим 100 мкг/мл Сг.

2. Разбавляют до 10 мл 0,4 М раствором едкого натра.

3. Закрывают пробирки пробками и перемешивают.

Серия Б

1. В каждую из 12 пробирок (16×150 мм), калиброванных на 10 мл, добавляют соответственно 0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 и 5,0 мкг Сг, пользуясь стандартным раствором, содержащим 5 мкг/мл Сг.

2. Обработывают, как описано в пп. 11—13.

3. Перед употреблением оставляют стоять на 10 мин.

Едкий натр, в чешуйках, чда.

Перекись натрия, чда.

Раствор этилового спирта. Смешивают 50 мл абсолютного этилового спирта с 450 мл воды.

0,4 М раствор едкого натра. Растворяют 8 г едкого натра в чешуйках в 500 мл воды.

Фильтровальная бумага. Ватман № 540, диаметр 11 см.

Концентрированная соляная кислота, уд. в. 1,18, чда.

1 М соляная кислота. Смешивают 45 мл концентрированной кислоты с 455 мл воды.

Раствор трилона Б. Растворяют 2,5 г препарата в 410 мл воды и смешивают с 90 мл концентрированной соляной кислоты.

Уксусная кислота. Ледяная, чда.

Ацетон.

Раствор дифенилкарбазида. Растворяют 0,2 г препарата в 10 мл ледяной уксусной кислоты и 90 мл ацетона. Раствор сохраняется только 2—3 суток. Как только изменение цвета становится явным, раствор следует вылить.

Калий двухромовокислый, чда.

Стандартные растворы хрома. 1000 мкг/мл Cr: растворяют 283 мг $K_2Cr_2O_7$ в 100 мл 0,4 М раствора едкого натра.

100 мкг/мл Cr: разбавляют 5 мл раствора, содержащего 1000 мкг/мл, до 50 мл 0,4 М NaOH.

5 мкг/мл Cr: разбавляют 5 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл Cr, до 100 мл 0,4 М раствором едкого натра.

Проба разлагается щелочным сплавлением; при выщелачивании образуется обильный осадок гидроксидов, главным образом гидроксидов железа (III) и никеля. Al_2O_3 и SiO_2 остаются в бесцветном растворе в виде алюмината и силиката натрия соответственно, а хром образует желтый хромат натрия. Большинство металлов, образующих окрашенные соединения, в щелочной среде осаждаются, за исключением марганца. Марганец переходит в манганат натрия, окрашивая раствор в зеленый цвет, однако при нагревании со спиртом он разлагается, в результате чего

образуется осадок MnO_2 . Этот осадок необходимо отфильтровать через плотный бумажный фильтр, способный выдержать крепкий щелочной раствор.

Хроматный метод определения пригоден в интервале 100—3000 $мкг/г$, который может быть за счет уменьшения аликвотной части (0,1 мл) расширен до 30 000 $мкг/г$. Стандартная серия бесцветна при нулевом значении, далее с увеличением концентрации хрома появляется желтая окраска увеличивающейся интенсивности.

Для интервала 5—250 $мкг/г$ может быть применен дифенилкарбазидный метод. Реагент взаимодействует с бихроматом и образует красно-фиолетовый комплекс; аналогично окрашенные соединения образуются с молибдатом — основным мешающим ионом. Ванадат, перманганат и Fe^{3+} образуют коричневые комплексы; влияние от ванадата снижается трилоном Б, подавляющим образование комплекса ванадия. Влияние перманганата снижается спиртом в процессе выщелачивания; на этой стадии осаждается также и железо.

Оптимальная кислотность конечного раствора составляет 0,4 н. Ниже 0,2 н. окраска комплекса развивается неполностью, а выше 0,6 н. устойчивость комплекса уменьшается; установление кислотности в пп. 10 и 11 хода анализа гарантирует кислотность конечного раствора в этих пределах.

За один день хроматным методом можно проанализировать 75 проб, при дифенилкарбазидном же методе производительность снижается до 50 проб в день.

Эти методы основаны на работе Вуда и Стейнтона [57].

Цинк, Zn

ход анализа

1. Берут навеску пробы в 0,1 г и помещают в пробирку (16×150 мм).

2. Добавляют 0,5 г бисульфата калия, перемешивают и сплавляют до образования однородного сплава.

3. Выщелачивают 5 мл 1 М соляной кислоты на песчаной или кипящей водяной бане.

4. Добавляют 5 мл воды, перемешивают.
5. Берут пипеткой аликвотную часть, равную 2 мл раствора, в пробирку (18×180 мм), калиброванную на 5 мл и содержащую 5 мл буферного раствора.
6. Добавляют 5 мл 0,001%-ного раствора дитизона в бензоле.
7. Закрывают пробкой пробирку и энергично встряхивают 1 мин.
8. Сравнивают окраску со стандартной серией.
9. Если окраска органической фазы анализируемого раствора имеет более интенсивный розовый цвет, чем самый высший стандарт, повторяют все операции от п. 5, пользуясь аликвотной частью, равной 0,2 или 0,1 мл.
10. $Zn(мкг/мл) = [100 \cdot (\text{число } мкг \text{ соответствующего стандарта})] / (\text{число } мл \text{ аликвотной части})$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШКАЛЫ СТАНДАРТОВ

1. В девять пробирок (18×180 мм), калиброванных на 5 мл и содержащих в каждой по 5 мл буферного раствора, добавляют соответственно 0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 3,5 мкг Zn, используя стандартный раствор, содержащий 5 мкг/мл Zn.
2. Проводят операции, описанные в пп. 6 и 7 хода анализа.
3. Сохраняют в темном месте.

НЕОБХОДИМЫЕ РЕАГЕНТЫ

Калий бисульфат, плавленный, измельченный до порошка.

Концентрированная соляная кислота, уд. в. 1,8, чда.

1 М соляная кислота. Смешивают 40 мл концентрированной соляной кислоты с 400 мл воды.

Дитизон, чда.

0,01%-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде. Растворяют 40 мг дитизона приблизительно в 10 мл ацетона и разбавляют до 400 мл четыреххлористым углеродом. Сохраняют в сосуде Дьюара.

Раствор двухромовокислого калия. Растворяют 5 г реагента в 100 мл воды.

Бензол. Взбалтывают 1 л бензола, очищенного кристаллизацией, с 10 мл раствора двухромовокис-

лого калия. Отбрасывают водную фазу и промывают бензол последовательно тремя объемами воды по 500 мл, отбрасывая водные фазы. Фильтруют через бумажный фильтр (ватман № 1) диаметром 24 см для удаления воды.

0,01%-ный раствор дитизона в бензоле. Растворяют 40 мг дитизона в 400 мл бензола и сохраняют в сосуде Дьюара.

Буферный раствор. Растворяют 5 г NaF приблизительно в 1000 мл воды, затем в нем растворяют 500 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 125 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и добавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты. Экстрагируют этот раствор 0,01%-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде до удаления цинка, затем удаляют избыток дитизона экстракцией четыреххлористым углеродом. Наконец разбавляют водную фазу до 2 л водой.

Стандартные растворы цинка. 100 мкг/мл Zn: растворяют 220 мг $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 0,5 М соляной кислоте и разбавляют до 500 мл этой кислотой.

5 мкг/мл Zn: разбавляют 5 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл Zn, до 100 мл 0,5 М соляной кислотой.

Ацетатный буфер обеспечивает pH раствора в оптимальном интервале 5,5—6,0. Железо образует ацетат железа (III), легко осаждаясь в виде основного ацетата, не оказывая помех при жидкостной экстракции. Алюминий может подавлять реакцию цинка с дитизоном, однако маскировка фторидом предотвращает эту возможность. Реакции кобальта, меди, свинца и никеля с дитизоном подавляются тиосульфатом, хотя при этом незначительно подавляется и реакция с цинком.

Стандартная серия имеет окраску от зеленой при нулевом значении (цвет раствора дитизона), через синюю (для стандарта 1,5 мкг) до розовой (3,5 мкг). Стандарты должны готовиться свежие ежедневно и храниться в темном месте. Интервал концентрации шкалы составляет 5—350 мкг/мл, но его можно расширить до 0,35%, пользуясь аликвотной частью, равной 0,1 мл. За рабочий день может быть проанализировано 100 проб.

Метод описан Стейнтоном [38], аналогичные методы были предложены в работах [12, 54].

ЛИТЕРАТУРА

1. Almond H., *Analyt. Chem.*, 25, 166 (1953).
2. Almond H., *Analyt. Chem.*, 1766 (1953).
3. Almond H., Open-file Report, U. S. geol. Surv., 1953.
4. Almond H., *Bull. U. S. geol. Surv.*, 1036-A-1 (1955).
5. Almond H., Crowe H. E. and Thompson C. E., *Bull. U.S. geol. Surv.*, 1036-B, 9 (1955).
6. Analytical methods committee of the society for analytical chemistry, *Analyst*, 84, 214 (1959).
7. Baker W. E., *Bull. Australas. Inst. Min. Metall.*, 214, 125 (1965).
8. Bauer E. L., *A statistical manual for chemists*. New York and London. Academic Press, 1960.
9. B. D. H. «Analar» standards for laboratory chemicals, 5th edn. Poole. The British Drug Houses Ltd., and Chadwell Heath: Hopkin & Williams Ltd., 1957.
10. B. D. H., Flash points. Poole. The British Drug Houses Ltd., 1962.
11. BHC Panel, *Analyst*, 87, 220 (1962).
12. B.R.G.G.M. Méthodes d'analyses utilisées par Bureau de Recherches Géologiques, Géophysiques et Minières in prospection microchimique. Paris: B.R.G.G.M., 1957.
13. Browning E., *Toxic solvents*, London, Edward, 1953.
14. Cheng, K. L., *Analyt. Chem.*, 28, 1738 (1956).
15. Craven C. A. U., *Trans. Inst. Min. Metall.*, 63, 551 (1953—1954).
16. Fischer H., *Angew. Chem.*, 47, 685 (1934).
17. Fischer H., *Angew. Chem.*, 50, 919 (1937).
18. Fryer T. A., Galliford D. J. B. and Yardley J. T., *Analyst*, 88, 188 (1963).
19. Grimaldi F. S., May I. and Fletcher M. H., *Circ. U. S. geol. Surv.*, 199, 1952.
20. Harden G. and Tooms J. S., *Trans. Instn. Min. Metall.*, 74, 129 (1964—1965).
21. Hawkes H. E., *Bull. U. S. geol. Surv.*, 1000-B, 69 (1954).
22. Hesse G., Daniel I. and Wohlleben G., *Angew. Chem.*, 64, 103 (1952).
23. Hesse G. and Schildbrecht H., *Angew. Chem.*, 67, 737 (1955).
24. Holman R. H. C., *Trans. Instn. Min. Metall.*, 66, 7 (1956—1957).
25. Hopkin and Williams, *Catalogue and price list: chemicals and reagents*. Chadwell Heat: Hopkin & Williams Ltd.
26. Hint E. C., North A. A. and Wells R. A., *Analyst*, 80, 179 (1955).
27. Hint E. C., Stanton R. E. and Wells R. A., *Trans. Instn. Min. Metall.*, 69, 361 (1959—60).
28. International union of pure and applied chemistry. Commission on spectrochemical and other optical procedures for analysis: tables of spectrophotometric absorption data of compounds used for the colorimetric determination of elements. London: Butterworths., 1963.
29. Irving H. and Bell C. F., *J. Chem. Soc.*, 4253 (1954).

30. James C. H., *Econ. Geol.*, 59, 1596 (1964).
31. Lakin H. W. *Int. Geol. Cong.*, 20th, Mexico, 1956. Symposium de Exploracion Geoquimica, 2, 453 (1959).
32. Lakin H. W., *Prof. Paper U. S. geol. Surv.*, 525-C, C 168 (1965).
33. Marranzino A. P. and Ward F. N., *Conf. Analyt. Chem. Appl. Spectrosc.*, Pittsburgh, Programme-abstr., 1958.
34. Marshall N. J., *Econ. Geol.*, 59, 142 (1964).
35. North A. A., *Analyst*, 81, 660 (1956).
36. Royal Institute of chemistry. *Laboratory handbook of toxic agents*. London: The Royal Institute of Chemistry, 1961.
37. Sandell E. B., *Colorimetric determination of traces of metals*, 3rd edn. New York and London: Interscience Publishers, 1959.
38. Stanton R. E., *Tech. Comm. № 19, Geochem. Prospecting Res. Centre, Imperial Coll.*, London, 1962.
39. Stanton R. E., *Econ. Geol.*, 59, 1599 (1964).
40. Stanton R. E. and Coope J. A., *Trans. Instn. Min. Metall.*, 68, 9 (1958—1959).
41. Stanton R. E. and McDonald A. J., *Trans. Instn. Min. Metall.*, 71, 27 (1961—1962a).
42. Stanton R. E. and McDonald A. J., *Trans. Instn. Min. Metall.*, 71, 511 (1961—1962b).
43. Stanton R. E., and McDonald A. J., *Trans. Instn. Min. Metall.*, 71, 517 (1961—1962c).
44. Stanton R. E. and McDonald A. J., *Analyst*, 87, 299 (1962).
45. Stanton R. E. and McDonald A. J. *Analyst*, 89, 767 (1964).
46. Stanton R. E. and McDonald A. J. *Analyst*, 90, 497 (1965).
47. Stern J. E., *A statistical problem in geochemical prospecting*. London. Univ.: M. Sc. thesis, 1959.
48. Thompson C. E. and Lakin H. W., *Bull. U. S. geol. Surv.*, 1036-L, 209 (1957).
49. Векслер П. И., Хватова Е. М., *Труды по химии и хим. технологии. Горький*, 251 (1963); *Реферат. журн. «Химия»*, 19 ГДЕ, 1964 (17), реф. № 17Г59.
50. Ward F. N., *Circ. U. S. geol. Surv.*, № 119 (1951).
51. Ward F. N. and Bailey E. H., *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.*, 217, 343 (1960).
52. Ward F. N. and Crowe H. E., *Bull. U. S. geol. Surv.*, 1036-1; 173 (1956).
53. Ward F. N. and Lakin H. W., *Analyt. Chem.*, 26, 1168 (1954).
54. Ward F. N., Lakin H. W., Canney F. C. et al., *Bull. U. S. geol. Surv.*, 1152 (1963).
55. Ward F. N. and Marranzino A. P., *Analyt. Chem.*, 27, 1325 (1955).
56. Welcher F. J., *Organic analytical reagents*. 4 vols. New York: Van Nostrand, 1947—1948.
57. Wood G. A. and Stanton R. E., *Trans. Instn. Min. Metall.*, 66, 331 (1956—1957).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азотная кислота 52, 57, 58
 Амилацетат-изо 45
 Амилацетат, регенерация 45
 Аммиак 50
 Аммоний
 иодистый 61
 фтористый 61
 хлористый 60
 Анализируемый раствор, обработка, 18
 Аппарат Гутцейта, см. Аппарат для определения мышьяка 94, 95
 Ацетон 19, 45
- Баня водяная 16, 17, 35
 песчаная 16, 17
 Барий, определение 62
 Бензол 34, 36, 46
 очистка 34
 Бериллий, определение 64
 Бериллон II 30
 приготовление 31
 Бриллиантовый зеленый 31
 2-Бутанон 48; см. Этилметилкетон
- Ванадий, определение 67
 Весы торзионные 11, 13, 14
 Висмут, определение 69
 Вода 42
 деионизированная 42
 Водка царская 56
 Вольфрам, определение 71
- Галлеин 37
 Германий, определение 73
 Гидроксиламин солянокислый 51
 Глицерин 48
 Горелка газовая 16
 3, 3'-Диаминобензидин 32
 1, 2-Диоксibenзол-3, 4-дисульфат натрия, см. Тайрон 41
 4, 5-Диоксифлуоресцеин 37; см. Галлеин
- Дитизон 20, 21, 33, 34, 47, 48
 очистка 35
 Дитиол, см. Тoluол-3, 4-дитиол 41
 Дифенилкарбазид 32
 Дифенилтиокарбазон 33
 2, 2'-Дихинолил 32
 Диэтиламинофуксин-диэтиламонийсульфат, см. Бриллиантовый зеленый 31
 Диэтилтиокарбамат 40
- Железо 58
 определение 75
- Зиппетт 13, 15
 Золото, определение 75
- Калий
 азотнокислый 59
 бисульфат 53
 кислый сернокислый, см. бисульфат 53
 роданид 39
 углекислый 60
 цианистый 53
 Кобальт 29
 определение 81
 Контроль статистический 23
 Купроин, см. 2, 2'-дихинолил 32
- Ложка из перспекса 13
- Марганец 29
 определение 84
 Медь 29
 определение 85
 Меркаптоуксусная кислота 40
 Меры предосторожности 21
 4-Метил-1, 2-димеркаптобензол, см. toлуол-3, 4-дитиол 41
 Молибден 29
 определение 88

- Мышьяк 58, 59
аппарат для определения 94,
95
определение 88
- Натр едкий 21, 60
Натрий
перекись 60
тиосульфат 54
углекислый 59, 60
уксуснокислый 54
фтористый 60
хлористый 60
цианистый 54
Никель 29, 36
определение 95
Ниобий 36
определение 98
- Окраска, сравнение 19
Олово, определение 102
- Пиаселенол 32
Пипетка полуавтоматическая 15
обычная 12
Пирогаллолфталеин, см. гал-
леин 37
Примус 13, 16
Проба, разложение 56
Пробирки для анализа 13, 15
очистка 19
штатив 13
Противоядие 54
Печь 13, 16
Плита на примусе 13
- Растворители органические 43
очистка 20, 43
Реагенты 30, 42
очистка 20
приготовление растворов 19
Ртутная бумага, приготовление
38
Ртуть
определение 105
хлорная 38
- Свинец 57, 58
определение 108
Селен, определение 113
Серная кислота 55
Смола
анионообменная 50
ионообменная 50
- ионообменная смешанная 50
катионообменная 50
Солтрон 49
Соляная кислота 51
Сурьма 58
определение 117
- Тайрон 41
Танниновая кислота 40
Тигли 12
Тиогликолевая кислота 40, 41
Титан, определение 120
Толуол 34, 49
3,4-дитиол 41
регенерация 49
Торзионные весы 11, 13, 14
Точность анализа 23
измерения объема 11
и концентрация 28
Три-*n*-бутиламин 40, 49
- Уайт-спирит 50
Углерод четыреххлористый 20,
21, 34, 36, 44, 47
регенерация 47
Уран, определение 123
- Фенилфлуорон 39
Фосфор, определение 124
Фосфорная кислота, орто 52
Фтористоводородная кислота
51, 58
 α -Фурилдиоксим 36
очистка 36
- Хлорная кислота, 52, 58
Хлороформ 34, 35, 47
Хром, определение 126
- Циклогексан, очистка 44
Цинк 57, 58
определение 130
- Шпатель-ложка 12
Штатив для тиглей 20
- Экстракция жидкостная 19
Этанол, см. этиловый спирт 48
Этилметилкетон 48
Этиловый спирт 36, 48
Эфир петролейный легкий
очистка 44

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редакции	5
Предисловие	9
Глава 1. Общие аналитические приемы	11
Глава 2. Статистический контроль анализа	23
Глава 3. Реагенты для колориметрирования	30
Глава 4. Чистота реагентов	42
Вода	42
Органические растворители	43
Другие реагенты	50
Глава 5. Методы разложения проб	56
Кислотное разложение	56
Кислое сплавление	59
Щелочные сплавления	59
Разложение аммонийными солями	60
Глава 6. Методы определения отдельных элементов	62
Литература	132
Предметный указатель	134

Р. СТЕЙНТОН

Быстрые методы определения следов элементов при геохимических исследованиях

Редактор *В. И. Попова*

Художник *А. Г. Антонова*

Художественный редактор *В. М. Варлашин*

Технический редактор *Т. А. Мирошина*

Корректор *Л. Д. Кучерова*

Сдано в производство 19/XII 1968 г.

Подписано к печати 25/VI 1969 г.

Бумага № 3 84×108¹/₃₂=2,13 бум. л.

7,14 усл. печ. л.

6,22 уч.-изд. л.

Изд. № 5/4975. Цена 51 коп. Зак. 1665.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР,
Измайловский проспект, 29

51 коп.

17512

