Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XXXIX, вып. 2, 1961 г.

МЕТОДИКА ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО КАПЕЛЬНОГО АНАЛИЗА НА НИКЕЛЬ, МЕДЬ И ЦИНК ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ

Н. Ф. Майоров

Как показали исследования на Южном Урале, при металлометрической съемке с целью поисков медноколчеданных руд, пространственно тяготеющих к ультраосновным породам или залегающих среди метаморфических сланцев, или пород зеленокаменной полосы этой провинции важное значение имеет определение никеля, меди и цинка или двух последних из этих элементов.

В предлагаемом варианте методика капельного анализа на никель, медь и цинк из одной навески состоит в следующем. Для анализа берут истертую пробу весом 1 *г*, высыпают в тигель, смачивают 0,5 *мл* воды и заливают 4 *мл* HCl (удельный вес 1,19). Тигель закрывают часовым стеклом и ставят на песчаную баню. Пробу нагревают до кипения, кипятят 15 мин., затем снимают с подогрева и в тигель по каплям при слабом взбалтывании добавляют 1 *мл* пергидроля (30% H_2O_2) *. Кипячение продолжают еще 10—15 мин. Крышку с тигеля снимают и раствор выпаривают досуха (при сравнительно невысокой температуре). К сухому остатку приливают 1 *мл* 10-процентной HCl и 1,5 *мл* 5-процентного раствора K_2SO_4 или Na_2SO_4. Пробу тщательно размешивают, подогревают до кипения, добавляют 1,5 *мл* аммиака (25%) и содержимое тигля вторично перемешивают стеклянной палочкой. Полученный аммиачный отстой анализируют на никель, медь, а при отсутствии меди в растворе или наличии ее следов ($< 0{,}001\%$) — и на цинк.

Анализ на никель. Предварительно заготавливают лепестки фильтровальной бумаги ** с нанесенными на них каплями насыщенного раствора диметилглиоксима (реактив на никель) в крепком аммиаке. Затем каплю прозрачного отстоя наносят на подсушенный лепесток. Окрашивание в розовый цвет указывает на наличие в пробе никеля.

Количественная оценка производится путем сравнения реакционного пятна с эталонными пятнами, полученными на химически чистых солях никеля. Чувствительность реакции 0,0003%. Этот прием позволяет производить определение никеля в растворе от 0,0003 до 1,0%

* В качестве окислителя может применяться также бертолетова соль, но работать с ней можно только при наличии вытяжного шкафа, так как при ее разложении выделяется свободный хлор.

** Лучше использовать беззольные фильтры с синей лентой.

при следующей дифференциации определяемых количеств: 0,0003; 0,0004; 0,0005; 0,0007; 0,001; 0,002; 0,004; 0,008; 0,02; 0,04; 0,07; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0%. Наиболее отчетливая дифференциация отмечается в пределах 0,0003—0,002%; поэтому при содержаниях в растворе более 0,002% никеля обычно раствор разводят. Полученное содержание никеля умножают на разведение (в нашем примере на 4), делят на коэффициент извлечения* и находят таким образом процентное содержание никеля в пробе.

Анализ на медь и цинк. Капиллярной пипеткой берут из тигля несколько капель раствора (например, 16) и переносят в лунку палитры. Туда же добавляют две капли (в нашем примере) насыщенного раствора диметилглиоксима ($C_4H_8O_2N_2$) в аммиаке (25%). Диметилглиоксим вводят для осаждения никеля, часто присутствующего в пробах и мешающего определению меди и цинка. В дальнейшем после перемешивания из лунки через фильтровальную бумагу капилляром набирают прозрачный фильтрат, который и анализируют на медь, а при отсутствии ее или наличии следов, как отмечено выше, — и на цинк.

В качестве индикатора на медь используют 0,25- и 1-процентные растворы рубеановодородной кислоты ($C_2H_4N_2S_2$) в химически чистом ацетоне. Каплю испытуемого раствора наносят на каплю рубеановодородной кислоты той или иной концентрации, предварительно нанесенной на лепесток фильтровальной бумаги. Появление серо-зеленого окрашивания указывает на присутствие в пробе меди. Интенсивность окрашивания, а также (для отдельных интервалов содержаний) форма пятен и наличие колец служат мерой количественной оценки. Сравнение пятна реакции производят с эталонными пятнами, полученными на химически чистых солях меди. Эталонные пятна довольно устойчивы и без обновления могут быть использованы в течение 1—2 месяцев.

Полученное содержание меди умножают на разведение (в нашем примере на 4,5), делят на коэффициент извлечения и находят процентное содержание меди в пробе. Чувствительность реакции 0,0001%. Таким приемом можно определять наличие меди в растворе в количестве до 1%. Различают следующие содержания меди: 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005; 0,0007; 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,006; 0,01; 0,02; 0,03; 0,07; 0,3; 0,5; 1,0%. При этом более отчетливая дифференциация достигается при содержании до 0,004% меди. Поэтому в практике металлометрической съемки при концентрации меди свыше 0,004% раствор разводят. При слишком малых количествах меди в растворе можно применять прием двукратного нанесения капель вытяжки на каплю рубеановодородной кислоты. Разбавление раствора в этом случае уменьшается в два раза. Интервалы между наносимыми каплями раствора должны быть такими, чтобы вторая капля наносилась на подсушенный лепесток.

При отсутствии в растворе меди или наличии только следов ее сразу же вслед за определением меди из той же пипетки наносят каплю фильтрата на лепесток фильтровальной бумаги (применяют беззольные фильтры с синей лентой) для определения цинка.

При содержании меди в растворе от 0,001% и выше в тигель добавляют 2 *мл* концентрированной HCl (для перевéдения элементов в хлориды), пробу перемешивают стеклянной палочкой и нагревают до

* При рекомендуемой обработке проб достигается полное или почти полное извлечение никеля, меди и цинка из всех типов руд, кроме силикатных. В практике металлометрической съемки наибольший интерес обычно представляет знание относительных содержаний искомых элементов от точки к точке, поэтому коэффициент извлечения часто условно принимают за единицу.

кипения, кипятят в течение 5 мин., по каплям добавляют 1 *мл* пергидроля и выпаривают на песчаной бане досуха. После этого в тигель наливают 1 *мл* 10-процентной соляной кислоты, содержимое тщательно перемешивают, приливают 4 *мл* 5-процентного раствора NaCl, пробу нагревают под закрытым часовым стеклом до кипения и в тигель кладут 0,2 *г* алюминиевой фольги. В течение 2—3 час. при комнатной температуре происходит полная высадка металлической меди на фольге. Отстой набирают через фильтровальную бумагу капилляром и несколько его капель (например, 10) переносят в лунку палитры. Вслед за этим добавляют несколько кристалликов персульфата аммония, содержимое лунки перемешивают стеклянной палочкой, затем дают две капли (в нашем примере) аммиака (25%), две капли диметилглиоксима в аммиаке и еще две капли аммиака с последующим после каждого прибавления перемешиванием. Через фильтровальную бумагу набирают фильтрат, каплю которого наносят на лепесток фильтровальной бумаги * для определения цинка. Лепестки с нанесенными каплями фильтрата (с целью контроля берут обычно два лепестка) и проставленными номерами проб помещают на 5—10 мин., в аммиачную баню [3]. После этого на каплю вытяжки наносят капли дитизона той или иной концентрации, растворенного в хлороформе, и по методу гашения реакционного пятна, используя специальные эталонные графики, находят содержание цинка в растворе по методике, изложенной ранее [3, 4]. Чувствительность реакции на цинк 0,00005%. Методом гашения реакционного пятна достигается довольно дробная дифференциация определяемых содержаний этого элемента [3]. Определив содержание цинка в растворе, а также зная коэффициент извлечения и учитывая разведение (в нашем примере 8), легко находят количество цинка в пробе [3].

Как установлено нами на Южном Урале, наблюдаемые расхождения по повторным анализам проб на указанные элементы в среднем составляют 30—40%, а для отдельных интервалов, характеризующихся наиболее дробной дифференциацией определяемых количеств, расхождения снижаются до 20—25%. Сравнительные результаты анализов на цинк, выполненные различными методами, приведены ранее [4]. Для наглядности в таблице представлены данные анализов на медь спектральным методом (с использованием 9-ступенчатого ослабителя) и капельным по профилю металлометрической съемки на одном из месторождений Южного Урала. Полученные содержания меди по обоим методам, как видно из таблицы, близки между собой. При этом более дробная дифференциация определяемых количеств получена капельным методом, что является некоторым преимуществом его.

Для работы по методу капельного анализа требуется простейшая химическая посуда. Анализы могут выполняться лицами малой квалификации (с 7—10 классами образования), прошедшими 1—2-недельный срок подготовки. Для проведения таких анализов применение электроэнергии не является обязательным условием. Пробы могут обрабатываться на любом нагревательном приборе (печной плите, керосинке, керогазе и т. д.), поэтому метод может использоваться в любых полевых условиях. Для обеспечения работы трех лаборантов требуется один препаратор, занятый предварительной обработкой проб.

---

* Как показали исследования, фильтровальная бумага нередко загрязнена следами цинка, поэтому необходимо каждый лист бумаги, из которого нарезают лепестки для анализа, предварительно опробовать на содержание цинка. Для анализа пригодна бумага, не содержащая этого элемента.

№ пикета	Содержание Cu, %, по данным анализа		№ пикета	Содержание Cu, %, по данным анализа	
	спектрального	капельного		спектрального	капельного
+30	0,003—0,01	0,004	+ 4	0,003—0,01	0,0045
+28	0,003—0,01	0,0036	+ 2	0,003—0,01	0,004
+26	0,003—0,01	0,0028	0	0,003—0,01	0,003
+24	0,003—0,01	0,008	— 2	0,003—0,01	0,003
+22	0,003—0,01	0,001	— 4	0,003—0,01	0,004
+20	0,003—0,01	0,003	— 6	0,05	0,075
+18	0,003—0,01	0,0024	— 8	2,0	1,0
+16	0,003—0,01	0,003	—10	2,5	1,95
+14	0,003—0,01	0,0024	—12	1,5	0,95
+12	0,003—0,01	0,0025	—14	0,1	0,15
+10	0,03	0,06	—16	0,015	0,011
+ 8	0,06	0,195	—18	0,003—0,01	0,0025
+ 6	0,003—0,01	0,0035	—20	0,003—0,01	0,001

Производительность одного лаборанта за 6-часовой рабочий день, в зависимости от сложности анализов, составляет от 80—100 до 150 анализов (на один элемент).

Возможность определения никеля, меди и цинка капельным методом в широком интервале содержаний (начиная от чувствительности реакций до любых содержаний в рудах) позволяет использовать этот метод не только с поисковой, но и с разведочной целью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиллебранд В. Ф., Лендэль Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957.
2. Кульман А. Г. Физическая и коллоидная химия. Пищепромиздат, 1949.
3. Майоров Н. Ф. Полуколичественный метод капельного анализа на цинк. Зап. ЛГИ, 1955, т. XXX, вып. 2.
4. Майоров Н. Ф. Методика определения цинка и свинца из одной навески методом капельного анализа. Зап. ЛГИ, 1959, т. XXXVI, вып. 2.
5. Сергеев Е. А. Физико-химический метод поисков рудных залежей. Мат. Всесоюзн. научно-исслед. геологич. ин-та, 1941, сб. 9—10.
6. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, 1953.