

ВОЛЬФРАМ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Наиболее распространенными природными соединениями вольфрама являются соли вольфрамовой кислоты. Из них на первом месте по распространенности стоит *вольфрамит* $(Fe, Mn)WO_4$, представляющий изоморфную смесь темнокоричневого *ферберита* $FeWO_4$ и более светлого *любнерита* $MnWO_4$. Окраска вольфрамита зависит от соотношения $Fe : Mn$.

Вольфрамит в своей основной массе приурочен к кварцевым гидротермальным жилам и нередко связан с массивами гранитов. В ассоциации с ним обычны касситерит, а также молибденит и другие сульфиды. Реже вольфрамит встречается в пегматитовых жилах, где, кроме касситерита, сопровождается турмалином, топазом и т. п.

На втором месте по распространенности стоит *шеелит* $CaWO_4$ — минерал белого цвета, обычно содержащий изоморфную трехокись молибдена в количестве, достигающем до 10%. Шеелит часто находится в ассоциации с кварцем, офикатами — гранатами и пироксенами, нередко с сульфидами, в частности с молибденитом. В окисленной зоне часто сопровождается большими количествами гидратированных окислов железа.

Менее распространенным минералом является *штольцит* $PbWO_4$, связанный со свинцовыми рудами.

В зоне окисления вольфраматы частично разлагаются. При разложении вольфрамита железо окисляется до трехвалентного, образуя землистые желто-бурые массы. Вольфрам здесь обычно переходит в *ферритунгстит* — гидратированный окисел вольфрама, содержащий железо, и *тунгстит* $WO_3 \cdot H_2O$.

В виде изоморфной примеси вольфрам входит в молибдаты (стр. 798); в небольшом количестве он находится во многих ниобатах и танталатах.

Сульфид вольфрама WS_2 — *тунгстенит* — встречается очень редко.

Вольфраматы разлагаются соляной кислотой с выделением желтого осадка вольфрамовой кислоты. Наиболее легко разлагается шеелит, который растворяется в разбавленной соляной или азотной кислоте. Труднее всего разлагается кислотами вольфрамит.

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Вольфрам образует ряд окислов, из которых наиболее устойчивым является высший окисел WO_3 — вольфрамовый ангидрид или трехокись вольфрама — желтый порошок, приобретающий более яркую окраску при нагревании. Зеленоватый оттенок свидетельствует о частичном восстановлении или загрязнении окисла. При температуре выше 800° трехокись вольфрама частично возгоняется.

Трехокись вольфрама не растворима в азотной кислоте и почти не растворима в серной и соляной кислотах. Легко растворяется в плавиковой кислоте, в едких щелочах и карбонатах щелочных металлов. В аммиак прокаленная трехокись вольфрама растворяется с трудом. Легко сплавляется с едкими щелочами и карбонатами щелочных металлов, а также с пиросульфатом калия с образованием вольфраматов щелочных металлов. Трехокись вольфрама растворяется также в органических кислотах — щавелевой, винной, лимонной — с образованием гетерополикислот.

При подкислении щелочных растворов вольфраматов и при растворении их пиросульфатного сплава в воде на холоду выпадает белая гидратированная вольфрамовая кислота $H_2WO_4 \cdot H_2O$, при нагревании переходящая в желтую — H_2WO_4 . Присутствие больших количеств солей щелочных металлов мешает полноте выделения вольфрамовой кислоты. Последняя легко растворима в аммиаке, едких щелочах и карбонатах щелочных металлов.

Кроме вольфрамовой кислоты обычного состава H_2WO_4 и отвечающих ей нормальных солей существует целый ряд солей поливольфрамовых кислот. С аналитической точки зрения представляет интерес метавольфрамовая кислота $H_2W_4O_{13} \cdot nH_2O$, растворимая в воде. При подкислении растворов метавольфраматов вольфрамовая кислота не выделяется. Метавольфрамовая кислота устойчива в разбавленных растворах, но при нагревании с концентрированными кислотами постепенно переходит в обычную вольфрамовую кислоту.

Сероводород не осаждает вольфрама из кислых растворов, но при осаждении сульфидов других металлов вольфрам частично соосаждается. Винная кислота предотвращает соосаждение вольфрама.

Нитрат закиси ртути в нейтральном растворе и ацетат свинца в слабокислом растворе осаждают кристаллические осадки вольфраматов. Обе эти реакции применяются для групповых отделений (вольфрам, молибден и ванадий).

Одним из наиболее характерных свойств вольфрама является способность образовывать гетерополикислоты с целым рядом кислотообразующих элементов: кремнием, фосфором, ванадием, мышьяком, а также со многими органическими кислотами. Гетерополикислоты и их щелочные соли дают устойчивые растворы. Некоторые из этих соединений используются в анализе. Образование гетеро-

поликислот нередко мешает осаждению вольфрама из растворов. Из виннокислых растворов вольфрамовая кислота почти количественно выделяется при кипячении с избытком соляной кислоты.

Ряд органических соединений основного характера (цинхонин, бетанафтохинолин, никотин) осаждают все формы вольфрамовых кислот из слабокислых растворов. Однако и здесь наличие больших количеств щелочных солей мешает полноте выделения вольфрамовых кислот.

Танин выделяет (не полностью) вольфрам из щавелевокислых, виннокислых и слабоминеральнокислых растворов в виде коричневого осадка. Купферон частично осаждает вольфрам даже в присутствии щавелевой и винной кислот; поэтому перед осаждением металлов купфероном вольфрам должен быть отделен.

С роданидами восстановленный вольфрам образует окрашенные растворимые соединения; эта реакция используется в колориметрии.

III. МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД И МИНЕРАЛОВ

Руды и минералы вольфрама могут быть разложены обработкой кислотами с выделением вольфрамовой кислоты, сплавлением со щелочами и их карбонатами, с пиросульфатом калия или натрия. Применение того или другого метода разложения зависит от состава руды и выбранного метода конечного определения вольфрама. При весовом определении вольфрама лучше избегать сплавления, так как соли щелочных металлов мешают полноте выделения вольфрама.

Разложение кислотами применяется чаще всего при анализе богатых руд и концентратов. Сплавление руды с едкими щелочами в железных или никелевых тиглях производится главным образом при колориметрическом определении. Сплавление с пиросульфатом калия с последующим извлечением вольфрама раствором карбоната аммония или органических кислот применяется обычно для отделения и определения примесей. При растворении сплава в воде вольфрамовая кислота частично выделяется в осадок. Разложение плавиковой и серной кислотами применяется для анализа очень бедных руд, оловянно-вольфрамовых руд и хвостов от обогащения.

Шеелит легко разлагается щавелевой кислотой. Этот метод успешно применялся для определения некоторых примесей в вольфрамовых минералах и концентратах.

IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Наиболее распространенным методом определения вольфрама при содержании его в исследуемом материале до 2—3% является колориметрический, основанный на измерении интенсивности окраски комплексного соединения пентавалентного вольфрама с ро-

данидами. Метод достаточно чувствителен и даст хорошо воспроизводимые результаты.

Для богатых руд и концентратов наиболее удобен весовой метод, основанный на выделении вольфрамовой кислоты в осадок минеральными кислотами с последующим взвешиванием триокиси вольфрама. Для выделения остатков вольфрама из раствора можно применять осаждение алкалоидами. При большом содержании солей щелочных металлов наиболее полное выделение вольфрама дает комбинированное осаждение тапнином и цинхином или бетанафтохинолином.

Объемные методы определения вольфрама имеют ограниченное применение ввиду их недостаточной чувствительности и относительной длительности. Чаще других применяется метод, основанный на растворении выделенной вольфрамовой кислоты в избытке титрованного раствора едкой щелочи с обратным титрованием избытка щелочи кислотой.

1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Вольфраматы щелочных металлов образуют в щелочном растворе комплексные соединения с роданидами. При последующем восстановлении этих соединений в сильноокислой среде образуются растворимые комплексы пентавалентного вольфрама, окрашенные в желтый цвет.¹

В качестве восстановителей применяют соли трехвалентного титана или хлорид олова. Выбор восстановителя определяется характером примесей в руде: в присутствии мышьяка следует применять соль трехвалентного титана, в присутствии сурьмы — хлорид олова.

Определению вольфрама роданидным методом мешают хром, никель и ванадий, окрашивающие в этих условиях раствор в зеленоватый или синеваато-зеленый цвет. Пентавалентный молибден, дающий с роданидами красную окраску, при избытке восстановителя и высокой кислотности восстанавливается до трехвалентного соединения, окрашенного в желтый цвет; окраска значительно бледнее вольфрамовой. При большом содержании молибдена вводят поправку. Медь, частично переходящая в водную вытяжку сплава и дающая муть с роданидами, удаляется кипячением водной вытяжки с формалином. Осадок роданистой меди может быть также отфильтрован перед колориметрированием.

В лаборатории ВСЕГЕИ пользуются методом восстановления роданидного комплекса солью трехвалентного титана, требующим меньше времени на развитие окраски и менее зависящим от качества реактива. Продажные препараты хлорида олова иногда дают

¹ Если роданид прибавлять к кислому раствору вольфрамовой кислоты, то после восстановления получается зеленая окраска непостоянных оттенков.

окрашенные растворы. Кроме того, по данным Ф. А. Ферьянчича, при восстановлении солью трехвалентного титана окраска подчиняется закону Бера в более широком интервале концентраций [11, 12, 35].

Определение вольфрама с применением в качестве восстановителя соли трехвалентного титана [12, 1]

Анализ в отсутствие молибдена. Разложение пробы сплавлением и подготовка раствора. Навеску 0,5 г тонкоизмельченной руды обжигают в фарфоровом тигле при темно-красном калении для удаления сульфидной серы, органических веществ и большей части мышьяка и молибдена. При отсутствии этих компонентов в руде навеску не обжигают.

После охлаждения пробу помещают в железный тигель и прибавляют 2—3 г NaOH или KOH. Тигель нагревают на плитке или песчаной бане до прекращения выделения паров воды, затем осторожно начинают сплавление в муфеле или на горелке. По прекращении вспенивания продолжают сплавление еще 5 мин., по временам перемешивая расплавленную массу покачиванием тигля.

По охлаждении сплав выщелачивают небольшим количеством горячей воды; если сплавление велось в больших тиглях, то выщелачивание сплава и последующее нагревание удобно вести в том же тигле. При сплавлении в небольших тиглях раствор с осадком переносят в стакан или коническую колбу емкостью 100—200 мл и обмывают тигель горячей водой. Объем раствора не должен превышать 50—60 мл. Если в раствор перешла медь (фиолетовый оттенок вытяжки), прибавляют несколько капель формалина и кипятят 5 мин. для осаждения меди и удаления избытка формалина. Если медь не удалена формалином, она дает осадок с роданидами; этот осадок перед колориметрированием надо отфильтровать.

Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл через неплотный фильтр, предварительно промытый горячим 2% раствором щелочи. Осадок на фильтре промывают горячей водой с небольшим количеством щелочи. По охлаждении раствор разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают.

При массовой работе нерастворимый остаток можно не отфильтровывать. Водную вытяжку сплава вместе с остатком переносят в мерную колбу, разбавляют водой до 100 мл, перемешивают и оставляют на ночь отстояться.

Кислотное разложение пробы. Если вольфрам в руде находится в виде шеелита, можно разложить руду соляной кислотой. Раствор вместе с осадком выпаривают почти досуха, остаток растворяют в 2% растворе едкой щелочи или карбоната натрия и раствор помещают в мерную колбу.

М. А. Попов [9] предлагает разложение пробы кислотами производить и для вольфрамита, считая, что при малых содержаниях

вольфрама щелочное разложение не дает правильных результатов вследствие возможности образования коллоидной вольфрамовой кислоты, не вступающей в реакцию с роданидами. Проба должна быть измельчена до 300—350 меш; разложение соляной кислотой в пробирке, помещенной в водяную баню, заканчивается для вольфрамитовых руд через 80—90 мин. При содержании вольфрама в сотых и тысячных долях процента извлечение проводится только соляной кислотой. В качестве универсального метода, позволяющего определять вольфрам при содержании 0,001—1,5%, применяется обработка остатка едкой щелочью. Ход анализа описан в статье М. А. Попова [9].

Колориметрирование. Отбирают пипеткой 20 мл щелочного раствора в колбу емкостью 50 мл (или в цилиндр с притертой пробкой), приливают 2,5 мл раствора KSCN или NH₄SCN (реактив 2), перемешивают и добавляют 23—25 мл конц. HCl. После тщательного перемешивания при постоянном взбалтывании прибавляют по каплям свежеприготовленный 1% раствор треххлористого титана (реактив 3) до исчезновения красной окраски роданида железа и дополнительно избыток в 10 капель. Дают постоять 2—3 мин. и добавляют еще 2—3 капли раствора соли титана. Если окраска при этом усиливается, то прибавляют еще 2—3 капли этого раствора. Большого избытка соли титана следует избегать, так как от этого раствор приобретает фиолетовый оттенок. Если оттенок появился, раствору надо дать постоять до его исчезновения.

По окончании восстановления колбу доливают до метки концентрированной соляной кислотой и перемешивают. Образующаяся зеленовато-желтая окраска вольфрамового соединения достигает максимума через 10 мин. и устойчива в течение нескольких часов.

Для уменьшения расхода реактивов можно брать 10 мл раствора пробы и соответственно меньшие количества остальных реактивов, соблюдая последовательность добавления их.

Одновременно с анализируемым раствором готовят серию эталонных растворов. В мерные колбы или цилиндры емкостью 50 мл отмеривают от 1 до 5 мл стандартного раствора вольфрамата (реактив 5) с интервалом в 0,5 мл, доливают до 20 мл 2% раствором NaOH или 3% раствором KOH (реактив 1), прибавляют 2,5 мл KSCN или NH₄SCN (реактив 2) и доливают соляной кислотой до 45 мл. Затем прибавляют к каждой порции раствора от 10 до 20 капель раствора треххлористого титана (реактив 3) и доливают до метки соляной кислотой. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают. Необходимо строго соблюдать порядок приливания реактивов.

Колориметрирование можно производить в колбах или цилиндрах по методу стандартных серий, если содержание вольфрама не выше 1%. При большем содержании вольфрама лучше пользоваться колориметром. При содержании вольфрама в сотые доли процента следует наблюдать окраску раствора вдоль оси цилиндра

или пользоваться колориметром. При работе с колориметром высота столбиков стандартного и испытуемого растворов должна различаться не более чем в два раза. Когда окраска при колориметрировании в колбах или цилиндрах приходится между двумя стандартами, готовят стандарт с промежуточным содержанием вольфрама.

Если окраска слишком интенсивна, берут меньшее количество раствора (10 или 5 мл) и доводят до 20 мл раствором едкой щелочи. Определение при очень малом содержании вольфрама — см. стр. 823.

Содержание вольфрама вычисляют по следующим формулам.
При работе с колориметром

$$\%W = \frac{h_s c T V_n 100}{h_x V_x a}$$

при работе в цилиндрах

$$\%W = \frac{TcV_n 100}{V_x a}$$

где h_s — высота столба стандартного раствора, мм;

h_x — высота столба испытуемого раствора, мм;

c — объем стандартного раствора, мл;

T — титр стандартного раствора;

V_n — общий объем раствора (обычно 100 мл);

V_x — объем, взятый для колориметрирования, мл;

a — навеска, г.

При работе с фотометром применяют светофильтр с областью пропускания 400—450 мμ.

По данным Ф. А. Ферьянчика [11, 12], мышьяк не мешает определению при 10-кратном количестве по отношению к вольфраму. Прибавление гипофосфита позволяет вести колориметрирование и при более высоком содержании мышьяка.

Сурьма при содержании более 1% ослабляет окраску и вызывает помутнение; при содержании сурьмы до 3% ее влияние может быть устранено прибавлением гипофосфита.¹ В этом случае определение надо проводить возможно быстрее, так как через 60—90 мин. раствор мутнеет.

Хром и ванадий образуют окрашенные соединения; при невысоком их содержании сообщаемую ими окраску можно компенсировать прибавлением соединений этих элементов к стандартному раствору.

Селен и теллур выделяются в элементарном состоянии и должны поэтому быть удалены прокаливанием до сплавления.

Анализ в присутствии молибдена. Пятивалентный молибден образует с роданидами оранжево-красную окраску, переходящую при избытке восстановителя и кислоты в желтую окраску трехвалентного соединения. По данным Ф. А. Ферьянчика, соотношение

¹ Перед приливанием раствора титана добавляют 1 мл свежеприготовленного 10% раствора гипофосфита.

интенсивности желтых окрасок молибдена и вольфрама при равных концентрациях составляет 0,015 : 1. При точной работе при большом содержании молибдена надо вводить поправку.

Часть молибдена при обжиге возгоняется, а малые количества (менее 0,5%) не мешают определению вольфрама.

Если при добавке восстановителя получается оранжево-красная окраска молибдена, следует прибавлять по каплям через каждые 2—3 мин. раствор соли трехвалентного титана, пока окраска не перейдет через буроватую в устойчивую зеленовато-желтую. Раствор в мерной колбе следует разбавлять соляной кислотой, содержащей в 100 мл 10 капель раствора треххлористого титана. Разбавление раствора соляной кислотой без восстановителя может привести к частичному окислению молибдена и появлению буроватой окраски.

Для внесения поправки на молибден его определяют в аликвотной части этого же раствора пробы (стр. 809) и полученное процентное содержание умножают на 0,015.

Определение вольфрама при очень малом его содержании

Описанный выше ход анализа даст возможность надежно определять вольфрам при его содержании до 0,02—0,03%. При меньшем содержании вольфрама можно рекомендовать следующие приемы.

1. Окрашенные растворы просматривать сверху вниз в высоких колориметрических пробирках.

2. Колориметрировать весь раствор, а не аликвотную часть его.

Так как при анализе пород с высоким содержанием кремнезема при подкислении и выпаривании раствора может выпасть кремневая кислота, то можно рекомендовать ход анализа, разработанный Л. И. Чуенко. Навеску пробы 0,5 г при слабом нагревании обрабатывают в платиновом тигле или чашке 8—10 мл HF и 3—4 мл H₂SO₄ (1 : 1). По окончании разложения нагревают сильнее и выпаривают досуха, до прекращения выделения паров серной кислоты. Сухой остаток переносят в фарфоровый тигель, а приставшие к тиглю или чашке частицы стирают кусочком фильтровальной бумаги, смоченной аммиаком. Осадок с фильтром озоляют, прокалывают при невысокой температуре для разложения основного количества сульфатов и переносят в железный тигель. Если содержание щелочных металлов в породе не слишком велико, можно осторожно озолять прямо в железном тигле. При большом содержании щелочных металлов осадок может плотно пристать к стенкам тигля. Остаток в железном тигле сплавляют с небольшим количеством едкой щелочи. Сплав выщелачивают водой, водную вытяжку отфильтровывают, фильтрат выпаривают до 20 мл и колориметрируют раствор как обычно.

3. При очень малом содержании вольфрама можно извлечь окрашенное соединение эфиром (или другим растворителем) и коло-

риметрировать эфирный слой, как это описано для молибдена (метод с экстракцией, стр. 807).

Реактивы

1. *Едкий натр* — 2% водный раствор или *едкое кали* — 3% водный раствор.
2. *Роданид калия* или *аммония* — 25% водный раствор.
3. *Треххлористый титан* — 1% раствор (готовится в день опыта). 1 мл 15% раствора $TiCl_3$ разбавляют соляной кислотой (1:1) до 15 мл. При отсутствии треххлористого титана растворяют при кипячении 1,3 г $Ti_2(SO_4)_3$ в 100 мл 10% (по объему) H_2SO_4 или сплавливают 1 г TiO_2 с десятикратным количеством пиросульфата калия и сплав растворяют в 10% H_2SO_4 . Перед колориметрированием восстанавливают небольшую порцию раствора металлическим цинком или кадмием в редукторе Джонса или жидкой амальгамой в конической колбе.
4. *Концентрированная соляная кислота* содержащая в 100 мл 10 капель 1% раствора $TiCl_3$ (для определения вольфрама в присутствии молибдена). Готовится в день опыта.

5. *Стандартный раствор вольфрамата*. Готовится растворением точной навески чистой прокаленной при темнокрасном калении трехокиси вольфрама. При более сильном прокаливании трехокись вольфрама частично восстанавливается, приобретая при этом зеленоватый оттенок.

Навеску 1,26 г WO_3 растворяют при нагревании в небольшом объеме раствора, содержащего 20 г $NaOH$ или 30 г KOH . По растворении разбавляют водой до литра. Этот запасной раствор содержит 0,001 г W в 1 мл. Аликвотную часть этого раствора разбавляют в 10 раз 2% раствором $NaOH$ или 3% раствором KOH и получают стандартный раствор, содержащий 0,0001 г W в 1 мл.

Для приготовления стандартного раствора можно применить вольфрамат натрия, для чего 0,1789 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в 1 л 2% $NaOH$ или 3% KOH .

При отсутствии чистого препарата трехокиси вольфрама или вольфрамата натрия можно приготовить трехокись вольфрама из неочищенного препарата вольфрамовой кислоты или трехокиси вольфрама. К щелочному раствору вольфрамата прибавляют избыток азотной кислоты и выпаривают до небольшого объема. Разбавляют 50 мл воды, отфильтровывают вольфрамовую кислоту и тщательно промывают ее 5% HNO_3 , содержащей нитрат аммония. Осадок растворяют в аммиаке, отфильтровывают нерастворимый остаток, если он есть, нагревают до удаления большей части аммиака и еще раз выделяют вольфрамскую кислоту азотной кислотой. Полученный осадок прокалывают при начале темно-красного каления и получают чистую трехокись вольфрама.

Надо иметь в виду, что разбавленный стандартный раствор при долгом стоянии меняет титр главным образом из-за адсорбции вольфрама стеклом. Поэтому его нельзя сохранять слишком долго. При приготовлении нового стандартного раствора следует сравнить с ним титр прежнего. Лучше хранить раствор в парафинированной склянке.

Определение вольфрама с применением в качестве восстановителя хлорида олова

Вместо треххлористого титана для восстановления соединения шестивалентного вольфрама применяют раствор хлорида олова.¹

Пробу разлагают сплавлением и раствор готовят к колориметрированию так, как описано на стр. 820.

¹ Раствор хлорида олова готовят растворением 10 г кристаллической соли (или 5 г металлического олова) в 100 мл конц. HCl . Если применяется металлическое олово, растворение ведут при нагревании. Раствор сохраняется 3—5 дней.

Колориметрирование. В колбу или цилиндр емкостью 50 мл вносят 20 мл подготовленного к анализу щелочного раствора, добавляют 2,5 мл раствора KSCN или NH_4SCN , доливают раствором хлорида олова до метки и перемешивают.

Максимальная интенсивность окраски развивается через 45—90 мин. Раствор при этом приобретает чисто желтый цвет (без зеленоватого оттенка, наблюдаемого при восстановлении раствора солью трехвалентного титана).

Для приготовления шкалы стандартных растворов в колбы емкостью 50 мл отмеривают из микробюретки от 0,1 до 10 мл стандартного раствора, доливают до 20 мл 2% раствором NaOH или 3% раствором KOH, приливают 2,5 мл раствора KSCN или NH_4SCN , перемешивают и доливают до метки раствором хлорида олова. Колориметрируют через 1,5 часа. Выполнение колориметрирования и расчеты аналогичны описанным выше.

При восстановлении хлоридом олова мешает мышьяк, образующий коричневую окраску и осадок. Сурьма мешает только при большом содержании. Молибден, как и при восстановлении треххлористым титаном, переводится избытком восстановителя в желтое соединение; окраска молибдена примерно в 100 раз слабее окраски вольфрама. Хром и ванадий дают окрашенные в зеленые тона растворы, что может быть компенсировано прибавлением соединений этих элементов к стандартным растворам.

2. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Разложение пробы кислотами и выделение вольфрамовой кислоты (для богатых руд и концентратов)¹

Ход анализа. Навеску 0,5—1 г тщательно измельченной руды помещают в коническую колбу или стакан емкостью 200—300 мл, смачивают водой, приливают 30—40 мл конц. HCl и при периодическом перемешивании нагревают 1—3 часа при 60—70° (можно и при слабом кипячении).

Разложение шеелита проходит гораздо легче других вольфрамовых руд; в этом случае можно вести разложение азотной кислотой.

По разложении пробы раствор выпаривают до небольшого объема, добавляют 15—20 мл конц. HNO_3 и опять выпаривают до небольшого объема. Если остаток пересушен (наблюдается потемнение), смачивают несколькими каплями соляной кислоты до потемнения, затем прибавляют 10—15 мл HNO_3 , упаривают, пока останется не более 1,5—2 мл HNO_3 , прибавляют 2—3 г NH_4NO_3 и 50 мл горячей воды. Нагревают раствор до кипения и оставляют на несколько часов или на ночь. Отстоявшийся раствор сливают на фильтр и промывают осадок декантацией 5% раствором HNO_3 .

¹ ГОСТ 2083—51.

содержащим 0,5% NH_4NO_3 . Если проба содержит много железа, лучше промыть осадок несколько раз 5% раствором HCl , содержащим 0,5% NH_4Cl или NH_4NO_3 , а затем опять раствором азотной кислоты.

Осадок в колбе растворяют в горячем 10% NH_4OH , содержащем 2% NH_4Cl или NH_4NO_3 , и фильтруют через тот же фильтр во взвешенную платиновую чашку. Фильтр с осадком сохраняют.

Раствор вольфрамата аммония выпаривают досуха, осторожно нагревают для удаления аммонийных солей и затем слабо прокаливают. По охлаждении остаток смачивают 5—10 каплями H_2SO_4 (1:1), 1—2 мл HF и нагревают — сначала слабо, затем сильнее, до удаления кислот. Сухой остаток прокаливают при температуре не выше 800° и взвешивают триоксид вольфрама.

При недостатке платиновой посуды или отсутствии плавиковой кислоты можно прокалить неочищенную триоксид вольфрама до постоянного веса (при температуре не выше 800°), сплавить с пиросульфатом калия, сплав растворить в насыщенном растворе карбоната аммония, отфильтровать нерастворимый остаток и промыть раствором карбоната аммония и затем водой. Осадок следует смыть соляной кислотой, снова обработать аммиаком, прокалить и взвесить. Вес примесей вычитается из веса неочищенной триоксида вольфрама. При этом методе всю операцию можно провести в фарфоровой чашке или вместительном тигле и избежать применения платиновой посуды.

Определение добавочного вольфрама. Остаток от аммиачной вытяжки может содержать вольфрам, оставшийся частично в неразложившемся остатке, частично в осадке от аммиака. Особенно сильно вольфрам удерживается аммиачным осадком, если руда содержит титан или ниобий.

Для определения добавочного вольфрама фильтр с остатком от аммиачной вытяжки озоляют, сплавляют с едкой щелочью и определяют вольфрам колориметрическим путем. Найденное количество вольфрама присоединяют к основному.

По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, при правильной работе этим методом количество вольфрама, переходящее в кислотную вытяжку, не превышает нескольких сотых процента; при высоком содержании вольфрама в его доосаждении органическими осадителями нет необходимости. При очень точной работе можно выпарить кислотную вытяжку досуха, выщелочить остаток содой или едкой щелочью и проколориметрировать вольфрам в этой вытяжке.¹

Влияние примесей. Если в руде имеется молибден,² он частично попадает в осадок вольфрамовой кислоты. При заметном количестве молибдена на стенках тигля после прокаливания можно видеть блестящие иглы триоксида молибдена. Взвешенный осадок сплавляют

¹ По ГОСТ 2083—51 фильтрат упаривают досуха с карбонатом аммония, остаток осторожно переносят в железный тигель и соединяют с остатком от аммиачной вытяжки.

² По ГОСТ определению молибдена обязательно для шеелитового концентрата.

с содой или карбонатом калий-натрия и определяют молибден колориметрическим путем (стр. 804). Найденное количество молибдена вычитают из веса вольфрама.

Повышенные результаты получаются также в присутствии фосфора вследствие образования малорастворимых фосфоровольфрамов. На содержание фосфора следует внести поправку; для этого осадок трехокиси вольфрама растворяют в щелочи или сплавляют с содой и осаждают фосфорную кислоту магниезальной смесью в аммиачном растворе. Найденное содержание пятиокси фосфора вычитают из веса трехокиси вольфрама. При большом содержании в пробе силикатов неточные результаты могут получиться из-за образования кремневольфрамовой кислоты, не разлагающейся полностью минеральными кислотами; часть вольфрама может остаться в кислотном растворе. В этих случаях следует применять разложение плавиковой кислотой.

Разложение пробы с применением плавиковой кислоты

Метод применяется для анализа руд с относительно невысоким содержанием вольфрама и большим содержанием кремнезема.

Ход анализа. Навеску 1—5 г тонкоизмельченной руды помещают в платиновую чашку, приливают 10 мл конц. HCl, 5 мл H₂SO₄ (1 : 1) и 5—20 мл HF (в зависимости от величины навески). Чашку нагревают сначала слабо на плитке или песчаной бане, затем сильнее, перемешивая содержимое ее платиновым шпательем или проволочкой. Если полного разложения не наступило, добавляют еще соляную и плавиковую кислоту и снова нагревают. В остатке могут остаться зерна неразложившихся касситерита, циркона и турмалина. Раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты, а затем досуха. Определять вольфрам в остатке можно двумя методами: разложением кислотами и сплавлением.

Разложение кислотами. Остаток смачивают несколькими миллилитрами соляной кислоты, дают постоять 10—15 мин. и смывают в стакан. Приставшие к стенкам частицы снимают фильтровальной бумагой, смоченной аммиаком; эту бумагу сохраняют и присоединяют к основному осадку перед проквашиванием.

К осадку в стакане прибавляют 30—40 мл HCl, кипятят 1—2 часа, добавляют 10—15 мл HNO₃, выпаривают до небольшого объема, опять прибавляют 10 мл HNO₃ и 2 г NH₄NO₃, разбавляют до 50 мл, кипятят и оставляют на ночь. Далее отфильтровывают осадок вольфрамовой кислоты и определяют вольфрам методом, изложенным на стр. 825. Оставшийся в растворе вольфрам следует доосадить органическими осадителями (стр. 828), что особенно важно, если проба содержала силикаты с большим количеством солей щелочных металлов.

Разложение сплавлением. Метод особенно пригоден для вольфрамско-оловянных руд. Остаток после удаления плавиковой и

серной кислот сплавляют с пиросульфатом калия. В прозрачном сплаве могут остаться твердые частицы неразложившихся касситерита и циркона. Сплав обрабатывают разбавленной соляной кислотой до разложения, прибавляют избыток аммиака и отфильтровывают нерастворимый остаток. Вольфрам может быть выделен из раствора танинно-цинхониновым методом (стр. 829); осадок может быть использован для определения олова.

Осаждение вольфрама органическими реагентами

Для выделения малых количеств вольфрама был предложен целый ряд осадителей основного характера — цинхонин, никотиц, β -нафтохинолин и другие. Обычно их применяют для выделения недосожденного кислотами вольфрама. При высоком содержании щелочных металлов вольфрам осаждается все же не полностью; в этих случаях применяют комбинированное осаждение алкалоидом и танином (стр. 829).

Для осаждения вольфрама обычно применяют 5—10% раствор цинхонина в соляной или азотной кислоте (1 : 3).

Как показали работы Б. А. Платунова с сотрудниками [5, 8], цинхонин может быть успешно заменен β -нафтохинолином, более доступным, менее ядовитым и легко синтезируемым препаратом.

β -нафтохинолин применяется в виде 3% водного раствора, подкисленного соляной или азотной кислотой.

В 1950 г. Б. А. Платунов и А. Е. Дейч [7] предложили для осаждения вольфрама краситель метиленовый голубой. Этот реактив дешевле и доступен; недостатком его является интенсивная окраска растворов, создающая затруднения при работе.

Осаждение вольфрама органическими реагентами проводится в солянокислом или азотнокислом растворе при содержании свободной кислоты не более 5%.

Основная масса вольфрама обычно выделяется предварительно кипячением с соляной или азотной кислотой (стр. 825). При очень малом содержании вольфрамовая кислота предварительно не выделяется.

Ход анализа. Солянокислый или азотнокислый раствор с осадком вольфрамовой кислоты разбавляют горячей водой до 50—100 мл и не фильтруя добавляют 5—6 мл реактива 1, перемешивают, нагревают почти до кипения, держат на горячей плитке около 30 мин. (не кипятя), затем оставляют на ночь. Утром сливают раствор через фильтр, отмывают промывной жидкостью (реактив 2) от посторонних солей, затем один раз соляной кислотой (1 : 10), чтобы отмыть большую часть осадителя. Фильтрат испытывают на полноту осаждения, прилив к нему несколько миллилитров реактива 1, и оставляют на ночь. Осадок с фильтром озоляют, прокаливают и взвешивают трехокись вольфрама.

Если первоначальный раствор содержит много посторонних солей, осадок переосаждают. Для этого смывают осадок с фильтра или фильтр с осадком бросают обратно в тот же стакан и растворяют в 20—30 мл теплого 10% NH_4OH , содержащего 1 г NH_4Cl . Длительного нагревания следует избегать, так как при этом может выпасть осадок. Прозрачный раствор отфильтровывают от остатков фильтра и промывают разбавленным теплым аммиаком (1:10). Если фильтрат при стоянии мутнеет, на это не следует обращать внимания.

Фильтрат нагревают для удаления большей части аммиака, нейтрализуют соляной кислотой по метиловому оранжевому, прибавляют 1—2 мл избытка HCl (1:1) и в объеме, не большем 100 мл, осаждают 5—6 мл реактива 1 и оставляют на ночь. Затем отфильтровывают осадок, промывают и прокаливают, как описано выше; фильтрат испытывают на полноту осаждения добавкой 2—3 мл реактива 1 и оставляют на ночь. Если выпадает добавочный осадок, его присоединяют к основному. Взвешивают трехокись вольфрама.

Нерастворимые остатки от аммиачных вытяжек озоляют, сплавляют с едким натром и испытывают на вольфрам колориметрическим методом. Молибден частично осаждается с вольфрамом. Если руда содержит молибден, то в осадке трехоксида вольфрама следует определить колориметрически молибден и вычесть его содержание из веса WO_3 .

Реактивы

1. Цинхонин — 5% раствор в соляной кислоте (1:3) или β -нафтохинолин — 3% водный раствор, подкисленный соляной или азотной кислотой
2. Промывная жидкость, состоящая из 30 мл реактива 1 и 30 мл конц. HCl (HNO_3), разбавленная водой до 1 л.

Танинно-цинхониновый (танинно- β -нафтохинолиновый) метод осаждения вольфрама

Единственным методом количественного выделения вольфрама в присутствии больших количеств солей щелочных металлов не считая отделения его групповыми реактивами (соли ртути, свинца), является осаждение танином и цинхонином, предложенное в 1927 г. Шеллером и Джаном [16]. Позже Б. А. Платунов установил, что и при этом методе цинхонин может быть заменен β -нафтохинолином.

Ход анализа при содержании в пробе не более 0,2 г WO_3 . К щелочному раствору вольфрамата прибавляют 50 мл 20% раствора NH_4Cl , разбавляют водой до 200 мл, нагревают до 50° и обрабатывают свежеприготовленным раствором 0,5—2 г танина в небольшом количестве горячей воды (нужно десятикратное количество танина против ожидаемого количества трехоксида вольфрама, но не менее 0,5 г). При помешивании прибавляют соляную кислоту (1:1) до кислой реакции по лакмусу и еще 5 мл избытка. К осадку

прибавляют половину измельченного 9-сантиметрового беззольного фильтра и при сильном перемешивании вносят по каплям 5 мл раствора цинхонина или 10 мл раствора β -нафтохинолина (реактив 2), сбивая в общий осадок бумажную массу, коричневый осадок таниннового комплекса и белый цинхонинный. Раствор с осадком охлаждают, фильтруют через неплотный фильтр, смывают обратно в стакан струей промывной жидкости (реактив 3), размешивают, опять переносят на фильтр и окончательно промывают реактивом 3. Фильтр с осадком сжигают во взвешенном фарфоровом тигле и прокаливают до постоянного веса при температуре 700—800°. Прокаленная трехокись вольфрама должна быть чистожелтого цвета; зеленоватый осадок, пристающий к стенкам, указывает на неполное отмывание солей щелочных металлов.

Ход анализа при содержании в пробе более 0,2 г WO_3 . В этом случае таниновые осадки были бы слишком объемисты; поэтому раствор вольфрамата подкисляют до слабокислой реакции, осторожно выпаривают до 30—40 мл, приливают равный объем конц. HCl и кипятят, пока осадок вольфрамовой кислоты не пожелтеет. После этого разбавляют водой до 300 мл и осаждают остаток вольфрама танином и цинхонином или β нафтохинолином.

Если частицы вольфрамовой кислоты плотно пристаю к стакану, их стирают кусочком фильтровальной бумаги, смоченной аммиаком, и присоединяют бумагу к основному осадку.

Реактивы

1 *Танин*. 0,2—0,5 г танина (в зависимости от содержания вольфрама) растворяют в небольшом количестве горячей воды. Раствор готовится в день анализа.

2 *Цинхонин* — 5% раствор в соляной кислоте (1:3) или β -нафтохинолин — 3% водный раствор, подкисленный соляной кислотой.

3 *Промывная жидкость*. 20 мл реактива 2 смешивается с 100 мл реактива 4 и разбавляется водой до 1 л.

4 *Хлорид цинкона* — 20% водный раствор.

Ускоренный метод определения вольфрама в концентратах с применением желатины

Метод осаждения вольфрама с помощью желатины был предложен Н. А. Тананаевым и М. И. Лоцмановой [10] для анализа сталей. В лаборатории ВСЕГЕИ этот метод, с некоторыми изменениями, был применен Л. И. Чуенко для анализа вольфрамовых концентратов. Метод может быть рекомендован в качестве ускоренного для концентратов и богатых руд.

Ход анализа. ¹ Навеску 0,3—0,5 г помещают в стакан и разлагают при нагревании 20—25 мл конц. HCl до исчезновения черных частиц в остатке. Выпаривают почти досуха, прибавляют 3—5 мл HNO_3 и 30 мл HCl (1:1), нагревают, прибавляют 5 мл 1% раствора

¹ Составлено Л. И. Чуенко.

желатины, перемешивают, разбавляют горячей водой до 150 мл и снова перемешивают. Раствору с осадком дают отстояться на тепловой плитке до полного просветления. Осадок отфильтровывают, промывают 3% HNO_3 до удаления иона хлора, озоляют и прокаливают при температуре не выше 800° во взвешенном платиновом вместительном тигле или небольшой чашке. Остаток обрабатывают плавиковой и серной кислотами, удаляют кислоты выпариванием, прокаливают и взвешивают трехокись вольфрама с примесями.

Для очистки от примесей прокаленный остаток сплавляют с пиросульфатом калия в том же тигле или чашке, сплав обрабатывают разбавленной соляной кислотой (только до разложения) и сейчас же прибавляют избыток аммиака и карбоната аммония. Осадок гидроокисей (и, возможно, касситерита) отфильтровывают, промывают разбавленным раствором аммиака, растворяют в соляной или азотной кислоте и переосаждают аммиаком. Аммиачные фильтраты сохраняют. Переосажденный осадок гидроокисей прокаливают, взвешивают и вес его вычитают из веса трехоксида вольфрама с примесями.

Соединенные аммиачные фильтраты помещают в мерную колбу. В одной порции раствора определяют молибден и на его содержание также вносят поправку.

Метод непригоден, если руда содержит не разлагаемые кислотами силикаты, в состав которых входят щелочные или щелочноземельные металлы; в этих случаях остаток после обработки плавиковой и серной кислотами будет содержать сульфаты и результаты определения вольфрама будут искажены.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ, СОПУТСТВУЮЩИХ ВОЛЬФРАМУ В РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В ВОЛЬФРАМОВЫХ МИНЕРАЛАХ И КОНЦЕНТРАТАХ

Весовой метод

Если проба не содержит силикатов, разлагаемых кислотами, то кремниевую кислоту можно определить в остатке после извлечения вольфрама аммиаком обычными методами. Часть ее обычно переходит в аммиачную вытяжку и впоследствии осаждается совместно с вольфрамом. При обработке прокаленного осадка трехоксида вольфрама плавиковой и серной кислотами двуокись кремния удаляется. По разности веса до и после обработки кислотами определяют вес двуокиси кремния. Вместо обработки плавиковой и серной кислотами можно остаток сплавить с пиросульфатом калия и отделить вольфрам от примесей аммиаком (стр. 826).

Определение кремневой кислоты в вольфрамовом концентрате по методу Е. И. Гульдиной [3] основано на сплавлении концентрата

с пиросульфатом калия и пересводе вольфрама в раствор шавелевой кислотой; кремнезем определяется в остатке.

Ход анализа. Навеску концентрата 0,5—1 г сплавляют с десятикратным количеством пиросульфата калия до получения однородного сплава. По остывании сплав выщелачивают при нагревании 100—200 мл воды, содержащей 20—40 мл насыщенного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 5—10 мл HCl (1 : 1). После разложения сплава для более полного извлечения вольфрама прибавляют небольшой избыток аммиака и сейчас же снова подкисляют соляной кислотой до растворения гидрата окиси железа (исчезновение бурого осадка, перемена цвета раствора). Осадок отфильтровывают, промывают сначала горячим 1% раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, содержащим 20 мл HCl (1 : 1) в литре, затем горячей водой. На муть в фильтрате не следует обращать внимания: она вызвана вольфрамовой кислотой.

Осадок сжигают во взвешенном платиновом тигле, прокаливают до постоянного веса, затем выпаривают с плавиковой и серной кислотами и остаток прокаливают. Разница в весе составляет вес двуокиси кремния.

Метод дает хорошие результаты для вольфрамитовых концентратов, где кремнезем находится в виде кварца. Однако при анализе этим методом шеелитовых концентратов мы встретились с рядом затруднений.

Прежде всего, при анализе шеелитового концентрата подкисление соляной кислотой после прибавления аммиака надо вести не до растворения гидрата окиси железа, а до растворения оксалата кальция (оно происходит при большей кислотности). Для отмывания оксалата кальция приходится сначала промыть осадок теплой соляной кислотой (1 : 5), так как указанная в методике промывная жидкость слишком медленно растворяет оксалат кальция.

Некоторые шеелитовые концентраты содержат известково-магнезиальные силикаты (гранаты, пироксены), которые полностью не сплавляются с пиросульфатом калия; после обработки плавиковой и серной кислотами образуются сульфаты кальция и магния, искажающие результаты определения кремневой кислоты.

Определение кремнезема в шеелите и шеелитовых концентратах

Нами установлено, что шеелит легко разлагается шавелевой кислотой с выделением осадка оксалата кальция. Таким образом, надобность в предварительном сплавлении отпадает. При кипячении с шавелевой кислотой в раствор кроме шеелита переходят только окислы железа; силикаты остаются незатронутыми и исследуются обычными методами.

Ход анализа. Навеску шеелитового концентрата 0,5—2 г обрабатывают, в зависимости от содержания примесей, 50—200 мл горячего 10% раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и кипятят 5 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 2—3 раза шавелевой кислотой,

в 100 мл водой содержится 10 мл HCl. Остаток смывают обратно в стакан, обрабатывают горячей соляной кислотой (1:10) для растворения оксалата кальция, переносят на фильтр и промывают горячей водой. Нерастворимый остаток¹ прокаливают, взвешивают, если надо знать общее содержание силикатных примесей, затем сплавляют с содой и анализируют обычными методами силикатного анализа.

Щавелевокислый раствор может содержать железо, присутствующее в руде в виде свободных окислов. Если требуется определить железо, то его можно отделить от вольфрама едким натром после разрушения щавелевой кислоты выпариванием с азотной кислотой. При малом содержании железо можно отделить осаждением сульфидом аммония, добавив предварительно винной кислоты из расчета 3 г на 1 г WO₃.

Колориметрический метод

Для вольфрамовых минералов и концентратов с малым содержанием кремнезема хорошие результаты дает колориметрический метод, разработанный Ю. А. Черниковым и Б. М. Добкиной [15]. Ими установлено, что при определенной кислотности вольфрам не мешает определению кремневой кислоты.

Ход анализа.² Навеску руды 1—2 г (при содержании в ней 0,05—0,2% SiO₂) тщательно перемешивают в платиновом тигле с 1,2 г Na₂CO₃ и сплавляют 10—15 мин. до получения однородной массы. Сплав выщелачивают 30—40 мл воды, вытяжку собирают в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Пипеткой отбирают 5 или 10 мл раствора в стакан емкостью 50—100 мл и оттитровывают 2 н. HCl по метиловому оранжевому; таким образом устанавливают количество соляной кислоты, необходимое для нейтрализации аликвотной части раствора.

В зависимости от содержания кремнезема берут 10 мл раствора (или меньший объем) в пробирку и при помешивании прибавляют по каплям необходимое для нейтрализации количество 2 н. HCl и дополнительно 0,2 мл ее избытка. Прибавляют 3 мл 10% раствора CH₃COOH, 3 мл 5% раствора (NH₄)₂MoO₄ и помещают на 5 мин. в кипящую водяную баню. По охлаждении (резко охлаждать не рекомендуется) переводят раствор в пробирку для колориметрирования. В другую такую же пробирку вводят из микробюретки

¹ При наличии легко разлагаемых кислотами силикатов возможна потеря кремнезема, однако в щелочных концентратах такие силикаты встречаются редко.

² По ГОСТ 2483—51 навеску 0,1 г сплавляют с 3 г Na₂CO₃, водную вытяжку собирают в мерную колбу емкостью 200 мл, для колориметрирования берут 10 или 25 мл. Для сравнения окраски применяют имитирующий раствор

Имитирующий раствор 0,63 г K₂CrO₄ растворяют в небольшом объеме 0,5% раствора бургы, помещают в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки 0,5% раствором бургы 1 мл раствора отвечает 0,1 мг SiO₂.

стандартный раствор кремневой кислоты, содержащий в 1 мл 0,1 мг SiO_2 ; во взятом объеме можно колориметрировать от 0,08 до 0,5 мг SiO_2 . Добавляют воду до того же объема, как в испытуемом растворе, перемешивают, приливают 3 мл 10% раствора CH_3COOH и 3 мл 5% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, снова перемешивают и оставляют на 2 мин. Добавлением стандартного раствора уравнивают окраски. После каждой добавки уравнивают объемы водой и оставляют на 2 мин.

Содержание кремнезема в аликвотной части устанавливается по объему стандартного раствора, взятого для уравнивания окраски.

Содержание кремнезема вычисляют по формуле

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{cT V_a 100}{V_x a}$$

где c — объем стандартного раствора, мл;

T — титр стандартного раствора;

V_0 — общий объем вытяжки, мл (в данном примере 50 мл);

V_x — объем раствора, взятый для колориметрии, мл;

a — навеска, г.

Окраску можно сравнивать со шкалой стандартных растворов. При работе с фотоколориметром пользуются фиолетовым светофильтром; содержание кремнезема во взятом объеме в этом случае должно составлять от 100 до 600 γ .

Определение кремневой кислоты по синему продукту восстановления кремнемолибденового комплекса разработано для образцов, содержащих меньше 0,05% SiO_2 [15].

Реактивы

1. Соляная кислота — 2 н. раствор.

2. Уксусная кислота — 10% раствор.

3. Молибдат аммония — 5% раствор.

4. Стандартный раствор SiO_2 , содержащий 0,1 мг SiO_2 в 1 мл. 1,00 г чистого кремнезема сплавляют с 5-кратным количеством соды, сплав выщелачивают водой, прибавляют 5 г NaOH и разбавляют водой до 1 л. Разбавлением полученного раствора силиката 1% раствором Na_2CO_3 готовят раствор с содержанием 0,1 мг SiO_2 в 1 мл. Хранить раствор следует в парафинированной склянке.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В ПОРОДАХ, БЕДНЫХ ВОЛЬФРАМОМ

Сплавление навески и выделение кремневой кислоты производят так же, как в силикатах, с применением желатины (стр. 83). Вольфрам попадает в осадок не полностью и при малом его содержании может вовсе не осесть. Осадок прокаливают до постоянного веса при температуре 900—1000°, удаляют кремнезем с плавиковой и серной кислотами и остаток прокаливают при температуре не выше 850°, чтобы избежать ошибки вследствие летучести вольфрама; последний определяют из другой навески.

3. ОТДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА

Молибден является постоянным спутником вольфрамовых руд и при отделении вольфрама частично попадает в его осадок. Единственным надежным методом отделения молибдена от больших количеств вольфрама является его осаждение в виде сульфида из раствора, содержащего винную кислоту.¹ Определение вольфрама в фильтрате усложняется из-за необходимости разрушить винную кислоту. Поэтому молибден отделяют от вольфрама этим методом только при высоком содержании обоих элементов.

Менее точным является осаждение вольфрама с гидроокисью железа (стр. 801). При этом методе часть молибдена может удерживаться осадком гидроокиси; при большом содержании вольфрама часть его проходит в фильтрат. Поэтому осадок вольфрама приходится проверять на молибден, а осадок молибдена — на вольфрам колориметрическим путем. Этот метод несравненно проще сероводородного.

Ход отделения сульфидным методом. Осадок, содержащий молибден и вольфрам, выделенный кислотами или иным путем, прокаливают и сплавляют с едкой щелочью или содой. Сплав растворяют в воде; если надо, отфильтровывают нерастворимый остаток.

К раствору прибавляют винную кислоту или виннокислую соль из расчета 3 г на 1 г WO_3 и насыщают сероводородом (стр. 802).

В фильтрате разрушают винную кислоту² и осаждают вольфрам таннино-пниктоиновым методом. Обработка молибденового осадка — см. стр. 803.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА

Олово также является частым спутником вольфрама; чаще всего оно присутствует в виде касситерита, иногда в виде станнина вместе с другими сульфидами. Определению вольфрама олово не мешает, при объемном же определении олова вольфрам дает сильные растворы, затрудняющие титрование.

Олово можно отделить осаждением сероводородом в виннокислом растворе или осаждением в виде гидроокиси после сплавления с пиросульфатом калия. Эти методы описаны в разделе «Олово».

По данным С. Ю. Файнберга [34], некоторые оловянно-вольфрамовые концентраты, содержащие титан, плохо разлагаются кислотной обработкой и последующим сплавлением с пиросульфатом: значительная часть вольфрама остается в осадке с оловом. Для таких концентратов хорошие результаты давало отделение олова в виде

¹ Обзор методов разделения молибдена и вольфрама — см. Б. С. Христофоров [13]. Ю. А. Черных и В. Г. Горюшина [14].

² Разрушение винной кислоты — см. стр. 706.

четырехбромистого отгонкой с бромистоводородной кислотой после сплавления пробы с перекисью натрия. Описание хода анализа см. в руководстве С. Ю. Файнберга [34].

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА, МЕДИ, ВИСМУТА И ДР.

Мышьяк, медь, висмут и другие металлы сероводородной группы определяют из азотнокислой вытяжки (HNO_3 — 1:1) обычными методами.

Если мышьяк присутствует в форме скородита (арсената железа), то в азотной кислоте он не растворяется; в раствор его можно перевести обработкой соляной кислотой остатка после азотнокислой вытяжки.

В. ОТДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

При анализе вольфрамовых минералов или богатых руд железо переходит в кислотную вытяжку и таким путем отделяется от вольфрама. Железо, связанное с силикатами, может быть определено из остатка после извлечения вольфрама аммиаком.

Отделение железа в виде гидроокиси

Едкий натр применяется для отделения больших количеств железа. При значительном осадке гидроокиси необходимо переосаждение железа. Вместо обработки едким натром можно пробу сплавить с содой или едкой щелочью и затем выщелочить сплав водой. Этими методами вольфрам отделяется также от циркония, редкоземельных элементов и титана. В щелочной вытяжке вольфрам определяется, в зависимости от его содержания, колориметрическим путем или тиннино-цинхиновым методом. Если объем щелочного фильтрата слишком велик, можно добавить соли алюминия и осадить вольфрам с гидроокисью алюминия аммиаком или нейтрализацией раствора до исчезновения окраски фенолфталеина.

Аммиаком отделить железо от вольфрама нельзя, так как часть вольфрама всегда удерживается осадком. При достаточном избытке железа вольфрам количественно переходит в осадок гидроокисей.

Отделение железа в виде сульфида

Железо может быть отделено от вольфрама сероводородом в аммиачном растворе, содержащем винную кислоту (стр. 660). Этот метод применяется при обычных анализах и особенно пригоден при малом содержании железа. Если количество железа очень мало (десятые и сотые доли процента), полезно добавить в качестве коллектора соль ртути. Последнюю следует добавлять после пропуска-

ния сероводорода, так как в противном случае она в аммиачном растворе переходит в осадок до пропускания сероводорода и не способствует осаждению железа.

Определение закисного железа

Закисное железо можно определить разложением навески концентрированной соляной кислотой в токе углекислого газа (стр. 312). По разложении пробы раствор разбавляют водой, добавляют фосфорную кислоту и титруют бихроматом; выпадающая при разбавлении вольфрамовая кислота не мешает четкости изменения окраски индикатора. При определении всего закисного железа, включая силикатное, проводят разложение в платиновой колбочке (стр. 314). При разбавлении раствора вольфрамовая кислота обычно не выделяется.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА

Для определения марганца используют азотнокислый фильтрат после выделения вольфрама. К нему присоединяют остаток после растворения трехоксида вольфрама в аммиаке, для чего остаток ссыпают с пиросульфатом калия, сплав выщелачивают 2% H_2SO_4 , отфильтровывают нерастворимый остаток и раствор присоединяют к основному.

Марганец определяют, в зависимости от его содержания, объемным или колориметрическим методом (см. «Марганец и его руды»).

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

Фосфор определяют из азотнокислого фильтрата после отделения вольфрама. Фильтрат выпаривают, нейтрализуют аммиаком до мути, подкисляют азотной кислотой до концентрации 2%, осаждают молибденовым раствором и взвешивают осадок $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ (стр. 327). Часть фосфора может удерживаться осадком вольфрама, поэтому осадок вольфрамовой кислоты следует растворить в аммиаке и обработать магниезиальной смесью (стр. 329). Полученный осадок отфильтровывают, промывают 2% NH_4OH , прокаливают и взвешивают $Mg_2P_2O_7$. Найденное содержание фосфора присоединяют к полученному из кислотной вытяжки.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Небольшие количества ниобия и тантала могут входить в состав вольфрамитов; кроме того, при анализе вольфрамовых концентратов или шлихов вольфрамовых минералов могут сопутствовать колумбит, танталит и другие минералы ниобия и тантала. С другой стороны, небольшие количества вольфрама встречаются в ниобитанталатах. Определение вольфрама, ниобия и тантала при совместном присутствии описано в разделе «Ниобий».

VI. СХЕМЫ ПОЛНОГО АНАЛИЗА ВОЛЬФРАМОВЫХ МИНЕРАЛОВ И КОНЦЕНТРАТОВ

При полном анализе необходим предварительный спектральный анализ для определения характера примесей.

Разложение навески кислотами ведется так, как описано для богатых руд, но проводят его не в стеклянной посуде, а в фарфоровой или кварцевой чашке. Остаток после извлечения вольфрама аммиаком и нитратом аммония озольют и еще раз обрабатывают несколькими миллилитрами кислоты, выпаривают кислоту почти досуха и, не фильтруя, добавляют аммиак и нитрат аммония для извлечения добавочного вольфрама.

Если анализируется шеллит, разложение можно вести одной азотной кислотой. В присутствии флюорита предварительно удаляют фтор повторным выпариванием с азотной кислотой.

Если проба содержит тяжелые металлы, они переходят в фильтрат при обработке кислотами (кроме олова, частично сурьмы). Удобнее извлекать их азотнокислой вытяжкой (1:1); вольфрамит при этом остается неразложившимся. Шеллит разлагается азотной кислотой, поэтому вытяжку приходится выпарить для полного выделения вольфрамовой кислоты в осадок.

Для отделения металлов сероводородной группы азотнокислый фильтрат выпаривают с серной кислотой, отделяют свинец и дальше анализируют методами, описанными в разделе «Анализ минералов и руд цветных металлов». При отсутствии металлов сероводородной группы в вытяжке разделяют железо, марганец и щелочноземельные металлы обычными методами. Аммиачную вытяжку выпаривают в платиновой чашке, прокалывают остаток до постоянного веса, после чего удаляют кремнезем с плавиковой и серной кислотами, снова прокалывают и взвешивают остаток. Если руда содержит молибден, следует определить колориметрическим путем его содержание в трехокиси вольфрама и ввести поправку. Определять молибден надо из отдельной навески, так как он выделяется с вольфрамом лишь частично.

Методы анализа остатка от аммиачной вытяжки определяются его составом. В остатке могут быть неразложившиеся силикаты, кварц, окислы олова, титана, ниобия, тантала и циркон. При значительном содержании олова остаток анализируется как касситерит (стр. 565). Если олова нет или содержание его незначительно, определяют кремнезем выпариванием с плавиковой и серной кислотами, остаток сплавляют с пиросульфатом калия и далее анализируют в зависимости от данных спектрального анализа. Если есть олово, можно сплав растворить в винной кислоте, не фильтруя пропустить сероводород, отфильтровать осадок, сплавить его со щелочами (см. раздел «Олово») и в растворе определить олово. В фильтрате отделяют железо сульфидом аммония, затем осаждают титан, ниобий, тантал, цирконий купференом, осадок растворяют в плавико-

вой и серной кислотах и выпаривают до удаления фтора или сплавляют с пиросульфатом калия. Титан определяют колориметрическим путем, цирконий можно осадить фениларсоновой кислотой или определить в виде фосфата. Содержание ниобия и тантала обычно слишком мало, чтобы их можно было определить из этой же навески; в случае необходимости их выделяют кислым раствором таннина (стр. 669).

Шеелит или шеелитовый концентрат можно анализировать разложением шавелевой кислотой (стр. 832). Закисное железо, фосфор и серу определяют из отдельных навесок.

Ход полного анализа бедных вольфрамовых руд определяется их составом. Вольфрам определяют колориметрическим путем из отдельной навески. В ходе анализа вольфрам частично попадает в осадок кремневой кислоты, частично осаждается аммиаком с гидроокисями металлов.

ЛИТЕРАТУРА

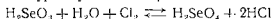
См. раздел «Молибден», стр. 815.

СЕЛЕН И ТЕЛЛУР

Селен и теллур принадлежат к рассеянным элементам, не образующим крупных самостоятельных скоплений в земной коре. Оба элемента иногда встречаются в свободном состоянии: селен в смеси с серой («селенистая сера»), теллур в виде кристаллов, напоминающих золото. Селениды и теллуриды преимущественно тяжелых металлов — свинца, меди, серебра, ртути и палладия — в небольших количествах сопровождают сульфиды этих металлов.

I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Селен и теллур, будучи аналогами серы, образуют газообразные гидриды, подобные сероводороду, очень легко окисляющиеся кислородом воздуха; их производными являются разнообразные природные соединения — минералы селениды и теллуриды. Селен и теллур образуют кислородные соединения, в которых проявляют валентность, равную четырем и шести. Двуокиси селена и теллура, образующиеся при горении соответствующих простых веществ или при обжиге селенидов и теллуридов, представляют собой твердые относительно низкоплавкие вещества и заметно летучи. Двуокись селена хорошо растворима в воде, с которой она образует селенистую кислоту; двуокись теллура почти нерастворима. При окислении селена и теллура азотной кислотой образуются селенистая и теллуристая кислоты. С аналитической точки зрения весьма существенны легко протекающие реакции восстановления селенистой и теллуристой кислот до элементарных селена и теллура. Эти реакции позволяют отделять селен и теллур от ряда сопутствующих элементов и определять их, взвешивая после высушивания осадки соответствующих простых веществ. Сильные окислители переводят селенистую и теллуристую кислоты в соответствующие соединения шестивалентных селена и теллура. Существенна реакция



Хлор окисляет четырехвалентный селен до шестивалентного, но эта реакция обратима; при нагревании солянокислых растворов хлор-ион восстанавливает селеновую кислоту до селенистой. Так как последняя значительно легче восстанавливается до элементарного селена, то предварительное восстановление соединений шестивалент-

ного селена до четырехвалентного нагреванием с соляной кислотой является обычной подготовительной операцией перед выделением селена.

Хлоропроизводные селена (в меньшей степени теллура) обладают большой летучестью. При кипячении солянокислых растворов селена образуется летучий $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$. В связи в этом следует отказаться от кипячения солянокислых растворов селена, а тем более от выпаривания их досуха, так как это повело бы к потере большей части селена.

Качественная проба на селен и теллур. Крупинку минерала помещают в небольшой фарфоровый тигель (или чашечку) и нагревают с несколькими каплями концентрированной серной кислоты и небольшим кусочком олова. В присутствии селена кислота окрашивается в зеленый цвет; при разбавлении зеленого раствора холодной водой выделяется красноватый осадок элементарного селена. В присутствии теллура кислота окрашивается в карминово-красный цвет; при разбавлении водой выделяется черный осадок теллура.

Эти реакции специфичны для селена и теллура.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ И ПОДГОТОВКА РАСТВОРА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Лишь в редких случаях приходится производить анализ минералов, богатых селеном или теллуrom, поскольку подобные минералы редко встречаются в природе. Чаще всего определяют селен или теллур при малом их содержании в сульфидных рудах и продуктах их обогащения, в пиритах, в окисленных железных рудах и в самородной сере. Это вынуждает увеличивать исходную навеску, что необходимо учитывать при обсуждении методов ее разложения.

Для перевода селена и теллура в раствор в большинстве случаев достаточной является обработка навески кислотами-окислителями. В полученном кислом растворе заключается практически весь селен и теллур взятой навески.

В специальных случаях может быть использована для разложения навески щелочная окислительная плавка с последующей водной вытяжкой, в которую практически полностью переходят селен и теллур в виде натриевых солей их кислот.

Необходимость большой исходной навески (10 г и более) усложняет анализ как при разложении навески кислотами, так в особенности при ее сплавлении. С этой точки зрения представляют интерес методы отгонки селена и теллура или в форме летучих хлористых соединений или в форме двуокисей.

I. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ КИСЛОТАМИ

Навеску руды 5—20 г разлагают в конической колбе, в стакане или чашке под стеклом 60—120 мл конц. HNO_3 . Кислоту приливают небольшими порциями во избежание бурной реакции.

По окончании разложения раствор нагревают и выпаривают до не большого объема. По охлаждении приливают 50—100 мл H_2SO_4 (1:1) и продолжают выпаривание до начала выделения паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают, разбавляют водой и отфильтровывают нерастворимый остаток.

Можно отказаться от прибавления серной кислоты, применяя осторожное выпаривание азотнокислого раствора досуха при возможно низкой температуре. Остаток от выпаривания обрабатывают разбавленной соляной кислотой, раствор нагревают (не кипятят) до растворения солей и нерастворимый остаток отфильтровывают.

В тех случаях, когда руда трудно поддается действию азотной кислоты, навеску можно растворить царской водкой в колбе с обратным холодильником. Однако интенсивно выпаривать раствор и в этом случае не следует.

Если разложение велось азотной и серной кислотами и азотная кислота удалена осторожным выпариванием с серной кислотой, то полученный раствор может служить непосредственно для определения селена. Если же азотная кислота не удалена и в особенности если разложение велось царской водкой, — следует выделить селен и теллур из полученного раствора осаждением их с гидроокисью железа. Для этого в раствор добавляют какую-либо соль окисного железа (если содержание железа в самом анализируемом материале невелико) в количестве, превышающем предполагаемое количество селена не менее чем в 40—50 раз. Далее из горячего раствора осаждают гидроокись железа прибавлением возможно малого избытка аммиака, фильтруют и промывают осадок горячей водой, содержащей немного аммиака и хлорида аммония. Промытый осадок растворяют в небольшом объеме разбавленной соляной кислоты.

2. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ СПЛАВЛЕНИЕМ

Сплавление с перекисью натрия производят в тех случаях, когда содержание селена или теллура в исследуемом материале достаточно высоко или если анализируемый материал очень трудно поддается кислотному разложению (например окисленные сурьмяные руды).

Сплавление ведут так, как указано на стр. 766. Сплав выщелачивают водой, нерастворимый остаток отфильтровывают и водную вытяжку подкисляют соляной кислотой. Если при этом выпадает осадок кремневой кислоты, то прибавляют 2—3 мл 1% раствора желатин и повторяют фильтрование.

3. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ ОТГОНКОЙ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Из двух методов отгонки селена и теллура — в форме хлоридов и двуокисей — лаборатория ВСЕГЕИ применяет лишь второй метод в варианте, разработанном нами [5]. Применяемая для этой цели установка (см. рисунок) представляет собой кварцевую трубку 1

длиной не менее 50 см и внутренним диаметром 2 см или более, обогреваемую газовыми горелками или трубчатой электрической печью, нагрев которой регулируется реостатом.

Кислород, поступающий из газометра 2, проходит через склянки Тищенко с перманганатом калия 3 и концентрированной серной кислотой 4, затем через колонку с твердой щелочью 5 и U-образную

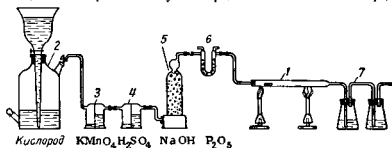


Схема прибора для отгонки селена и теллура

трубку с пентоксидом фосфора 6. Для поглощения образующихся летучих соединений селена и теллура служит разбавленная соляная кислота (1:1), помещенная в два последовательно соединенных поглотительных сосуда 7.

Навеску 10—20 г тонкоизмельченного материала помещают в фарфоровую лодочку, которую вставляют в трубку печи с таким расчетом, чтобы она находилась не ближе 10 см от переднего края печи. После надлежащего соединения всех частей медленно пропускают ток кислорода или воздуха и включают печь, температуру которой регистрируют термопарой. После достижения температуры 750° отгонку продолжают 30 мин., если она производится в токе кислорода, и 1,5 часа — если в токе воздуха. Окончание разложения отмечают по исчезновению белого дымка в первом поглотительном сосуде. Расход кислорода на один анализ составляет 10 л в час, воздуха — 25—30 л. По окончании отгонки прибор разъединяют. По охлаждении конец кварцевой трубки обмывают водой, собираемой в стакан, туда же сливают растворы из поглотительных сосудов. Подготовленный таким образом раствор служит для определения в нем селена и теллура весовым или колориметрическим методом.

III. ВЫДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

1. ВЫДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Восстановление селенистой и теллуристой кислот приводит к выделению элементарного селена или теллура.

Окислительный потенциал системы Se^{4+}/Se равен +0,74 в, а системы Te^{4+}/Te равен +0,57 в. В связи с этим селенистая кислота

восстанавливается даже слабыми восстановителями, такими, как соли двухвалентного железа, сернистая кислота, органические кислоты, сахар и другие.

Теллуристая кислота восстанавливается до элементарного теллура более сильными восстановителями (солянокислый гидразин, хлорид олова, цинк). Сернистая кислота восстанавливает теллуристую кислоту только из слабосолянокислых растворов и не восстанавливает из сильнокислых. Солянокислый гидроксиламин восстанавливает теллуристую кислоту из аммиачных растворов и не восстанавливает из кислых. Многие органические соединения, иод-ион и соли двухвалентного железа, легко восстанавливающие селенистую кислоту, не восстанавливают теллуристую кислоту.

В соответствии с этим для совместного выделения селена и теллура практически применяют или хлористое олово или соли гидразина, а также раствор, содержащий два восстановителя — сернистую кислоту и соль гидразина.

Выделение селена и теллура в виде простых веществ может явиться не только способом выделения их из раствора, но и методом весового определения. В последнем случае осадок элементарного селена или теллура отфильтровывают через взвешенный тигель с пористым дном, высушивают и взвешивают.

Если целью анализа является выделение селена и теллура из раствора, а не их весовое определение, то пригоден любой из приведенных выше сильных восстановителей.

Если же целью анализа является весовое определение селена и теллура, то в качестве восстановителя целесообразно применять соли гидразина или раствор, содержащий одновременно соль гидразина и сернистую кислоту. Восстановление хлоридом олова в этих случаях не следует производить, так как получаемый осадок оказывается недостаточно чистым.

Выделение селена и теллура солями гидразина производится из солянокислого раствора, содержащего 10—20% (по объему) HCl . Солянокислый раствор нагревают и прибавляют к нему 10 мл 10% раствора гидрохлорида или сульфата гидразина. Раствор оставляют стоять на теплой плитке в течение 2 час., при этом красный осадок элементарного селена переходит постепенно в черный (аллотропическая форма). По охлаждении осадок отделяют на взвешенном тигле с пористым дном № 4, промывают сначала водой, а под конец спиртом, высушивают в термостате при температуре не выше 100—105° и взвешивают.

Если в анализируемом материале присутствует только селен и притом в очень небольших количествах, то осадок требует продолжительного отстаивания перед фильтрованием. В этом случае целесообразно раствор оставлять отстаиваться в течение ночи.

Выделение селена и теллура хлористым оловом также производится из солянокислого раствора (15—20% HCl по объему).

К холодному раствору прибавляют по каплям 20% раствор SnCl_2 .

Вначале восстанавливается железо. По окончании этой реакции (о чем свидетельствует обесцветивание раствора) прибавляют еще 2—3 мл SnCl_2 и раствор нагревают в течение 2—3 час. на горячей водяной бане, а затем оставляют стоять в течение ночи.

Определению селена и теллура мешает золото, легко восстанавливаемое из своих соединений. Если порода содержит золото, то выделенный восстановителями осадок следует отфильтровать через бумажный фильтр, растворить селен и теллур в азотной кислоте, отделить раствор от золота и выпарить его; затем, разбавив раствор водой и прибавив необходимое количество соляной кислоты, пересадить селен и теллур.

При очень высоком содержании мышьяка последний частично попадает в осадок селена и теллура. В этом случае осадок вновь растворяют и пересаждают селен и теллур.

Выделению селена и теллура мешает медь, если восстановление ведется хлоридом олова. В рудах, богатых медью, рекомендуется выделять селен и теллур осаждением их с гидроокисью железа; медь при этом остается в аммиачном фильтрате.

Если при разложении руды и подготовке раствора неизбежно выпадение хлорида серебра или сульфата свинца, осадки этих соединений можно отделять фильтрованием.

2. ОТДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА ОТ ТЕЛЛУРА И ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ¹

Разделение селена и теллура основано на различии окислительно-восстановительных потенциалов их соединений, благодаря чему можно подобрать условия, в которых восстановитель выделит только селен, а соединение теллура останется в растворе. Предварительно определив совместное содержание селена и теллура, а затем отдельно селена, по разности рассчитывают содержание теллура.

Отделение селена от теллура может быть осуществлено солянокислым гидроксиламином (стр. 847) или иодидом калия в солянокислом растворе с концентрацией HCl 4 : 100. Для выполнения отделения иодидом калия солянокислый раствор нагревают почти до кипения и прибавляют к нему 8 мл 10% раствора KI . После двухчасового нагревания осадку дают отстояться до следующего дня. Затем осадок элементарного селена фильтруют через взвешенный тигель с пористым дном, промывают соляной кислотой (1 : 20) до полного отмывания иод-иона и после высушивания взвешивают.

После отделения селена можно определить в фильтрате теллур, применяя для его выделения соль гидразина.

¹ Ход анализа для природных объектов приведен на стр. 846 и 848.

8. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Колориметрическое определение селена и теллура основано на измерении интенсивности окраски их коллоидных растворов, стабилизированных желатиной или гуммиарабиком. Окраска коллоидного раствора селена красно-оранжевая, а теллура — темнокоричневая.

Нижним пределом колориметрического определения является содержание 0,05 мг Se или Te в 100 мл раствора. Колориметрирование при их содержании свыше 0,8—1 мг в 100 мл раствора затрудняется вследствие большой интенсивности и малой устойчивости окраски. При высоком содержании селена или теллура растворы разбавляют до большего объема или берут для разбавления aliquотную часть раствора.

Определению селена и теллура мешает золото, выделяющееся вместе с ними. Ход анализа в присутствии золота — см. стр. 845. Медь и олово, окклюдируемые при выделении селена и теллура хлоридом олова, не мешают определению.

Колориметрическое определение селена и теллура с применением хлорида олова в качестве восстановителя можно производить в солянокислой среде [4] и в уксуснокислой (буферной) среде в присутствии виннокислой соли [3]. По опыту работы ВСЕГЕИ устойчивость окраски при обоих методах одинакова, но определение по способу В. К. Земель [4] проще.

Подготовка пробы

Колориметрическому определению предшествует выделение селена и теллура из анализируемой пробы отгонкой или кислотным разложением.

Выделение селена и теллура отгонкой. После отгонки селена и теллура (стр. 842) раствор, полученный в поглотительных сосудах, переносят в стакан, добавляют соляную кислоту до концентрации 10—20% по объему и осаждают селен и теллур хлоридом олова, гидразином или сернистой кислотой (стр. 843). Дальнейший ход анализа такой же, как при кислотном разложении пробы, начиная с операции обработки осадка.

Разложение пробы кислотами. Навеску руды 5—10 г обрабатывают 60—120 мл конц. HNO_3 (стр. 841). По окончании разложения выпаривают кислоту до небольшого объема, прибавляют 50—100 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до начала выделения паров. Можно выпаривать азотнокислый раствор и без добавления серной кислоты, но производить выпаривание в конце надо осторожно (не досуха).

Остаток после выпаривания растворяют в 100—150 мл воды, прибавляют 20 мл HCl , нагревают до растворения солей, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают горячей водой. Взамен выпаривания кислот можно выделить селен и теллур с гидроокисью

железа (стр. 842); этот метод необходимо применять при значительном содержании меди.

Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера или большом фильтре с платиновым конусом, промывают водой с добавкой хлорида аммония и аммиака и растворяют в возможно меньшем количестве соляной кислоты.

Полученный солянокислый раствор в объеме 100—150 мл (при концентрации соляной кислоты около 20% по объему) нагревают и осаждают 10% раствором SnCl_2 , прибавляемым по каплям. Сначала исчезает желтая окраска хлорного железа. При дальнейшем приливании реактива появляется красновато-коричневая или буроватая окраска. При стоянии раствор обесцвечивается с выделением красноватого или черного осадка. При очень малом содержании селена и теллура раствор следует оставить на ночь. Утром добавляют еще 1—2 мл раствора SnCl_2 .

Обработка осадка

Осадок селена и теллура отфильтровывают через возможно меньший фильтр или через небольшую пробку из бумажной массы, слегка вдавленную в вершину конуса маленькой воронки. Осадок переносят полностью на фильтр раствором 1 н. HCl , содержащей немного хлорида олова, и промывают 2% раствором HCl . Затем осадок растворяют на фильтре в возможно меньшем количестве соляной кислоты, в которую добавлен бром, приливая ее по каплям. Фильтрат собирают в коническую колбочку емкостью 50 мл с меткой на 25 мл. Можно также перенести осадок вместе с фильтром в колбочку или небольшой стакан и растворить его в 5 мл конц. HCl с бромом или 3—4 каплями HNO_3 . Как только осадок растворится и фильтр побелеет, прибавляют 5—7 мл воды, отфильтровывают раствор от остатков фильтра, прибавляют 5 мл HCl , промывают фильтр водой и доводят объем раствора до 25 мл.

Отделение селена от теллура

К полученному раствору селенистой и теллуристой кислот прибавляют 2 мл 25% раствора хлорида гидросиламина и, накрыв колбочку стеклом, нагревают при 90° в течение 2—3 час.; по охлаждении раствор сливают через фильтр и декантацией промывают осадок селена водой. Фильтрат и промывные воды сохраняют для определения теллура.

Определение селена

Фильтр с осадком селена переносят в колбочку, растворяют в соляной кислоте, содержащей бром или 2—3 капли HNO_3 , разбавляют 5—7 мл воды, фильтруют и доводят объем раствора до 23 мл.

Затем прибавляют 1 мл 1% раствора желатинны (или 5% раствора гуммиарабика), 1 мл 10% раствора хлорида олова и после перемешивания сравнивают в колориметре Дюбоска красную окраску анализируемого раствора с окраской стандартного раствора. При малом содержании селена можно колориметрировать сравнением со шкалой стандартных растворов в цилиндрах или мерных колбочках емкостью 25 мл.

Приготовление шкалы стандартных растворов

Отмеренные объемы стандартного раствора селена разбавляют 5 мл конц. HCl и водой до объема 25 мл. Затем добавляют желатину (гуммиарабик) и хлорид олова в тех же соотношениях и в той же последовательности, как к испытуемому раствору.

Если содержание селена невелико объем анализируемого раствора доводят до 10 мл (вместо 25 мл) и соответственно уменьшают количество добавляемой кислоты, при слишком высоком содержании селена отбирают часть анализируемого раствора в мерную колбу и разбавляют до метки соляной кислотой (1:4).

Определение теллура

Фильтрат и промывные воды, полученные после выделения селена, выпаривают досуха. Остаток растворяют в небольшом количестве воды, окисляют 1—2 мл HNO_3 , снова выпаривают досуха, прибавляют 3 капли конц. HCl и несколько миллилитров воды, переносят в цилиндр или мерную колбу и разбавляют соляной кислотой (1:4). Дальнейшее колориметрическое определение производят так же, как и определение селена.

Реактивы

- 1 Хлорид олова — 10% раствор в конц. HCl. Реактивом можно пользоваться 7—10 дней
- 2 Хлорид гидроксиламина — 25% раствор.
- 3 Желатина — 1% раствор или гуммиарабик — 5% раствор, свежеприготовленный
- 4 Стандартные растворы селена и теллура, содержащие 0,1 мг Se или Te в 1 мл 100 мг Se (Te) растворяют в азотной кислоте, осторожно выпаривают раствор досуха прибавляют 20 мл конц. HCl и доводят объем до 100 мл водой. Десятикратное разбавление этого раствора соляной кислотой (1:4) дает раствор, содержащий 0,1 мг Se(Te) в 1 мл.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА В МАТЕРИАЛАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Селен и теллур чаще всего приходится определять в рудах, содержащих большие количества сульфидов железа. Ход анализа для такого рода материалов подробно описан на стр. 846.

При весовом определении суммы селена и теллура осаждение производят не хлоридом олова, а гидразином или сернистой кислотой из объема раствора в 50—60 мл. Осадок отфильтровывают через фильтр с пористым дном, сушат и взвешивают (стр. 844). При от-

существовании таких тиглей можно фильтровать через тигель Гуча с вложенным на дно кружком, вырезанным из беззольного фильтра, или через обыкновенный фильтр, предварительно высушенный при 100—105°; в последнем случае фильтр без осадка и фильтр с осадком взвешивают в бюксе.

Отклонения от обычного хода анализа имеют место при анализе некоторых минералов и руд.

1. *Минералы или концентраты с высоким содержанием селена или теллура.* Анализ производят из небольшой навески; осаждение с гидроксидом железа применяют только при высоком содержании меди.

2. *Сурьмяные руды.* Сульфидные руды разлагают азотной кислотой; окисленные руды сплавляют с перекисью натрия. Осаждение с гидроксидом железа не применяют.

3. *Свинцовые руды.* Руду растворяют в азотной кислоте; основную массу свинца осаждают разбавленной серной кислотой, не удаляя азотной. В фильтрате осаждают селен (или теллур) с гидроксидом железа и выделяют далее хлоридом олова (стр. 844).

4. *Мышьняковые руды.* При весовом определении суммы селена и теллура в рудах эти элементы выделяют хлоридом олова или гидразином и переосаждают, так как при однократном осаждении гидразином осадок может быть загрязнен мышьяком.

5. *Руды, содержащие золото.* При обработке навески руды азотной кислотой (1:1) золото обычно в раствор не переходит. Если золото имеется в растворе, оно осаждается хлоридом олова, что заметно по характерной розовато-фиолетовой окраске раствора (кассисв пурпур), резко отличающейся от оранжевой окраски селена. Мы считаем наиболее удобным для отделения золота растворить осадок, выделенный хлоридом олова в разбавленной азотной кислоте (1:4), не содержащей хлора; золото остается в осадке. Имеются указания [7], что при определении золота пробирным методом теллур количественно переходит в свинцовый королек; он может быть определен методом, описанным для свинцовых руд.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Борковский А. А., Бабадова А. А. Зав. лаб., III, 306 (1934).
- 2 Волков С. Т. Определение селена и теллура в рудах и концентратах, содержащих золото. Госгеолыздат, 1945.
- 3 Волков С. Т. Зав. лаб., V, 1429 (1936).
- 4 Земель В. К. Зав. лаб., V, 1433 (1936).
- 5 Смирнов М. Н. Определение малых количеств селена в рудах. Материалы ВСЕГЕИ, Геохимия, № 6 (1947).
- 6 Brückner K., Z. anal. Chem., 94, 305 (1933).
- 7 Schoeller, W. Analyst, 64, 318 (1939).

ЗОЛОТО, СЕРЕБРО И ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ¹

Золото, серебро и платиновые металлы обычно встречаются в горных породах в состоянии высокого рассеяния и в весьма малых количествах по отношению к другим компонентам. Определить их содержание при этих условиях обычными методами, предусматривающими растворение навески (мокрым путем), можно лишь в относительно редких случаях: когда оно оказывается не очень малым.

Для определения малых концентраций металлов этой группы (порядка грамма и долей грамма на тонну породы) обычные аналитические методы непригодны. В этом случае применяют «сухой», или «пробирный», метод извлечения благородных металлов из значительной навески с последующим аналитическим определением их содержания в полученном «концентрате».

В основу пробирного метода положена легкая растворимость золота, серебра и платиновых металлов в расплавленном свинце, которая позволяет извлекать с помощью свинца благородные металлы, рассеянные в породе (в навеске). Для анализируемой породы подбирается с учетом ее состава шихта — такой комплекс веществ, с которым порода образует наиболее легкоплавкую смесь и по расплавлению — наименее вязкий расплав. В шихту обязательно вводится окись свинца (глет) и восстановитель (уголь, мука и др.). Хорошо смешанная шихта нагревается до высокой температуры; при этом по всему ее объему протекает восстановление глета до

¹ В первом издании настоящей книги были помещены две главы, посвященные рассматриваемым металлам, написанные ныне покойными Б. Г. Карповым и К. И. Аргентовым. За истекший со времени первого издания период Лаборатория ВСЕГЕИ не вела исследовательских работ в области анализа благородных металлов и поэтому не имела материала для серьезной переработки и дополнения этих глав. Однако ради полноты охвата различных методов анализа минерального сырья Редакция считала целесообразным привести в настоящем издании материал, хотя бы в общих чертах отражающий специфику пробирного метода концентрирования благородных металлов и анализа получаемых корольков. При этом были использованы и материалы глав первого издания книги.

За всеми подробностями методики пробирного анализа и разделения платиновых металлов Редакция отсылает читателя к указанным в списке литературы сводным работам и в особенности к ценнейшим материалам «Известий сектора платины и других благородных металлов ИОНХ АН СССР».

Настоящая глава была просмотрена профессором доктором И. П. Масленниковым. Редакция выражает ему благодарность за ценные советы.

металлического свинца, растворяющего благородные металлы и опускающегося благодаря малой вязкости расплава и своей большой плотности на дно сосуда, в котором производилась плавка. По охлаждении свинцовый королек, заключающий определяемые металлы, механически отделяется от стеклообразного шлака. Дальнейшие операции имеют целью удалить свинец-растворитель, сохранив растворенные металлы. Эти операции осуществляются путем «шерберной плавки» — плавления свинцового королька на «шербере», когда свинец окисляется и улетучивается в виде паров окиси свинца, а также путем «купелирования» — плавки на «капелях», сделанных из костяной муки и имеющих способность впитывать расплавленную окись свинца, не пропуская в свое тело золота, серебра и платины. Остающийся на капели микроскопически малый королек подвергается дальнейшему химическому анализу, получившему специальное название «разварки» королька.

При определении благородных металлов сухим способом существенное значение имеет правильная подготовка пробы к анализу, ее измельчение и сокращение, так как чаще всего распределение благородных металлов в породе неравномерно.

Для того чтобы приблизить состав пробы к среднему составу анализируемой породы, возможно большую массу последней измельчают и сокращают путем квартования (или с помощью делителей) до относительно небольшой массы (порядка 1 кг).

I. НАВЕСКА, ОБЖИГ ЕЕ

Навеску отбирают из средней пробы, полученной после сокращения большой массы исходного материала. Размер навески зависит от ожидаемого содержания благородных металлов. Для бедных пород, с которыми обычно и приходится иметь дело в лаборатории, размер навески для определения содержания серебра колеблется от 50 до 200 г и для определения содержания золота — от 200 до 500 г. Для определения содержания платиновых металлов навеску увеличивают до 500 г и более. В тех случаях, когда содержание серебра высоко (например в содержащих серебро минералах, богатых сульфидных рудах), размер навески значительно уменьшают и определение может быть успешно выполнено «мокрым» способом.

Навеску или непосредственно смешивают с соответствующими реагентами и плавят, или же предварительно обжигают. Обжиг применяют в тех случаях, когда анализируемая порода (руда) заключает серу (сульфиды), мышьяк, сурьму, так как эти элементы обуславливают неполноту перхода благородных металлов в свинцовый королек при дальнейшей плавке. Окисление сульфидов может быть осуществлено и в процессе плавки с помощью селитры.

Обжиг производят в муфеле на плоскостонных чашках или полных из глины или фарфора; обжигаемое вещество должно быть рассыпано по дну сосуда тонким слоем.

При обжиге температуру поднимают постепенно, доводя ее до красного каления. С этого момента идет быстрое выделение сернистого газа и окисление мышьяка и сурьмы. После нагревания в течение часа при температуре темнокрасного каления температуру муфеля поднимают, чтобы по возможности разложить сульфаты. Разложение последних идет частично за счет термической диссоциации (сульфаты железа), частично путем взаимодействия их с кварцем, вытесняющим трехокись серы. После получасового нагревания при высокой температуре операцию обжига считают законченной. Порода заключает в основном окиси и силикаты с незначительной примесью сульфатов, мышьяково- и сурьмянокислых солей.

Если содержание мышьяка и сурьмы высоко, обжиг следует производить при хорошей тяге или (в полевых условиях) на воздухе. Обжиг ведется возможно медленнее. Температура медленно повышается до красного каления и обжигаемое вещество периодически перемешивается. Под конец обжига температуру на короткое время повышают (примерно на полчаса).

Аналогично выполняют обжиг навески породы при высоком содержании в ней свинцового блеска или цинковой обманки.

При высоком содержании мышьяка и сурьмы обжиг можно проводить с добавкой древесного угля вводимого в форме тонкоизмельченного порошка в таком количестве, чтобы объем его примерно отвечал объему навески. Уголь нужно хорошо смешать с навеской. Прибавление угля устраняет образование окисленных соединений мышьяка, сурьмы и серы. Если вещество при обжиге спекается, то к нему рекомендуется предварительно прибавить порошок кварца в количестве, равном половине веса извески. Обжиг производят при постепенном подъеме температуры, периодически перемешивая обжигаемую смесь, и ведут до полного выгорания угля. Если обожженный материал все же окажется спекшимся, следует его измельчить, снова смешать с углем и повторить обжиг.

II. ШИХТА, РАСЧЕТ СОСТАВА, РЕАГЕНТЫ

В анализируемом веществе могут заключаться восстановители, в более редких случаях — окислители. Восстановители в значительной мере удаляются при обжиге навески или их можно «нейтрализовать» путем введения в шихту окислителя (селитры).

Присутствие восстановителей или окислителей в анализируемом веществе важно знать потому, что оно сказывается на количестве свинца, выплавляемого из глета в процессе плавки. Для успешного извлечения благородных металлов из породы количество выплавленного свинца не должно быть очень малым; вместе с тем большие количества свинца (слишком тяжелый королек) осложняют работу и также нежелательны. Обычно стараются при тигельной плавке (стр. 855) получить королек весом 25—40 г.

Для расчета вводимого восстановителя нужно предварительно установить «восстанавливающую способность» самой анализируемой породы. Это производится следующим образом. Навеску породы (5 г) тщательно смешивают с 20 г глета и смесь плавят в тигле. Если по окончании плавления на дне тигля окажется свинец, — в руде есть восстановители, и «восстанавливающая способность» породы тем выше, чем больше выделилось свинца.

Выделившийся свинец взвешивают и если его менее 2,5 г (при навеске породы в 5 г), то рассчитывают необходимое количество восстановителя, которое должно быть дополнительно введено в шихту. Расчет производится следующим образом. Найденный вес свинца умножают на 10 при навеске породы в 25 г или на 40 при навеске в 100 г и произведение вычитают из веса свиного королька, который желательно получить. Вводимый извне восстановитель должен обеспечить выделение свинца в количестве, восполняющем эту разность. Чтобы вычислить это количество, надо знать, сколько граммов свинца восстанавливает из глета 1 г восстановителя. Приводим данные о «восстанавливающей способности» некоторых веществ:

1 г муки	восстанавливает	15 г свинца (из его окиси)
1 г древесного угля	"	36 " "
1 г кокса	"	24 " "
1 г крахмала	"	11 " "
1 г сахара	"	14,5 " "

Разделив разность в весе свинца, которую должен обеспечить извне вводимый восстановитель, на его «восстанавливающую способность», получим вес восстановителя, который должен быть введен в шихту.

Если при определении «восстанавливающей способности» породы вес выделенного свинца окажется равным половине навески породы или еще большим, то в случае навески больших навесок (100 г и выше) вес свинца, выплавленного за счет имеющихся в породе восстановителей, окажется чрезмерно большим. Предварительный обжиг уменьшает содержание восстановителей. Если обжиг пробы нежелателен, то к ней перед плавлением добавляют окислитель, «нейтрализующий» избыток восстановителя.

Количество прибавляемого окислителя рассчитывают таким образом: найденный вес свинца (при предварительной плавке) умножают на 20 и из полученной величины вычитают тот вес свиного королька, который желательно получить (например 25 г). Зная, что 1 г селитры эквивалентен 4 г свинца, делят разность на 4 и получают вес селитры, которая должна быть введена в шихту.

Перейдем к характеристике реагентов, входящих в состав шихты.

Одним из важнейших реагентов является окись свинца — глет, выполняющая разнообразные функции при плавке; продукт восстановления глета — металлический свинец — является коллектором для благородных металлов; реагируя с кремнеземом и другими окислами, глет образует легкоплавкие соединения; наконец, глет выполняет функции окислителя, окисляя сульфиды.

Глет должен быть свободным от серебра и других благородных металлов. Практически глет обычно все же содержит небольшое количество серебра, которое должно быть предварительно установлено, чтобы можно было рассчитать поправку. Для этого навеску глета порядка 200 г сплавляют со смесью 75—100 г соды, 35—50 г буры и 2 г порошкообразного древесного угля. Выплавленный свинец купелируют (стр. 858), выделяют и взвешивают серебро.

Глет может быть заменен сурником (Pb_3O_4), свиновыми белилами и ацетатом свинца.

Сода является основным компонентом шихты. Она образует относительно легкоплавкие соединения с кислотными окислами, разлагает силикаты и т. д. Поташ — еще более энергично действующий реагент и поэтому полезно вводить его в смеси с содой.

Кварцевый порошок (песок) прибавляют в тех случаях, когда анализируемый материал содержит большое количество оснований например при анализе окисленных руд, обожженных сульфидных руд, известковых пород и т. д. Назначение кварца — образование легкоплавких соединений с основными окислами. Кварц должен быть чистым (в отношении определяемых элементов). В анализе кварц можно заменять толченым стеклом.

Бура вводится в шихту для понижения температуры плавления и уменьшения вязкости расплава в конце плавки.¹ Буру необходимо предварительно обезводить плавлением в глиняных тиглях, густо натертых внутри мелом, или в железных тиглях. Плавленную буру выливают на чистую поверхность керамической плитки и по остывании измельчают.

Из других реагентов, вводимых в состав шихты, упомянем кислую фосфорноаммонийнатриевую соль, образующую при нагревании метафосфат натрия, реагирующий с основными окислами (перлы). Применяют также карбонат аммония, способствующий разложению сульфатов, плавиковый шпат, способствующий частичному удалению кремнезема в форме тетрафторида кремния, и, наконец, хлорид натрия, которым покрывают шихту перед ее нагреванием для уменьшения механических потерь вследствие разбрызгивания.

Дозировка указанных реагентов должна быть согласована с общим характером состава пробы. Если в составе анализируемой породы преобладают кислотные окислы (высокое содержание кварца), то нужно повысить количество плавней основного характера (сода, поташа); при преобладании в породе основных окислов (обоженных сульфиды и др.) увеличивают количество кислотных компонентов (кварца, буры, фосфорной соли). Для обеспечения легкоплавкости расплава необходим некоторый избыток соды (и поташа) над кислотными реагентами.

ТАБЛИЦА 1

Примерный расчет шихты

На 1 вес. ч. породы	Берут следующие компоненты, вес. ч.				
	глет	сода	бура	арек. уголь	кремнезем
Силикаты	0,5	2,5	0,5	0,05	—
Окисленные руды, обожженные сульфидные руды, известковые породы	0,5	1,5	1,0	0,02	0,5
Окисленные, но легко восстанавливаемые руды	0,5	2,0	2,0	0,02	0,5
Сульфидные необоженные руды	4,0	3,0	1,0	Селитра по расчету	0,5

¹ В начале плавки бура повышает вязкость и задерживает оседание корочек свинца.

Если состав анализируемого вещества известен, то дозировка компонентов может быть легко рассчитана. Однако в большинстве случаев состав породы неизвестен. Опытным путем установлен примерный расчет дозировки компонентов шихты для различных типов пород (табл. 1).

III. ТИГЕЛЬНАЯ ПЛАВКА

Подготовленная и тщательно перемешанная шихта помещается в шамотовый тигель (рис. 1) и нагревается в горне.¹

Тигли для плавления (рис. 1) должны иметь емкость 0,6—1 л. Тигель должен быть достаточно плотным и стойким по отношению к расплавленной шихте; вместе с тем он должен обладать достаточной теплопроводностью и огнеупорностью.

Для испытания на огнеупорность тигель подвергают действию самой высокой температуры, которую может дать горн, а затем погружают в воду. Хорошие тигли покрыты лишь сетью едва заметных трещин. Для испытания сопротивляемости тиглей разъедающему действию компонентов шихты в них плавят глет с восстановителем; глет обладает наибольшим разъедающим действием.

Самый процесс плавления производится следующим образом. Тигли с шихтой, занимающей не более $\frac{2}{3}$ их объема, ставят в горн, который начинают постепенно нагревать. Быстрый подъем температуры недопустим, так как при этом трудно избежать механических потерь, обусловленных быстрым выделением воды и углекислого газа. Продолжительность плавки зависит от температуры горна и от свойств шихты. В начале плавки, при температуре порядка 700—900°, содержимое тигля начинает плавиться и приходит в движение; жидкая расплавленная масса кажется кипящей. Затем поверхность расплава становится спокойной. В этот период частицы свинца опускаются на дно тигля, и чем продолжительнее этот период и меньше вязкость расплава, тем полнее извлекаются свинцом благородные металлы. Поэтому рекомендуется после того, как поверхность расплава успокоится, немного понизить температуру горна, опустить в расплав завернутую в бумагу смесь из 15—20 г глета и 0,25 г угля и после этого снова поднять температуру. Эту операцию можно повторить несколько раз; она полезна, но очень удлиняет плавку.

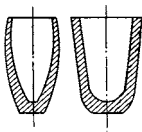


Рис. 1. Шамотовый тигель

¹ Горн или тигельная печь должны быть специально построены. Наиболее удобны печи емкостью на 16 тиглей. Печи могут отапливаться углем или нефтью. Конструкции их мы не приводим, отсылая интересующихся к специальным руководствам.

Если плавка производится с введением окислителя (селитры), то поступают следующим образом. Навеска вещества с компонентами шихты, за исключением глета и угля, плавится в тигле вместе с окислителем. Тигель надо брать возможно большего размера и заполнять его не более чем на половину, так как реакция в тигле протекает очень бурно. Температуру горна следует поднимать как можно медленнее. Когда поверхность расплава станет спокойной, опускают в тигель в три приема 60—80 г глета, смешанного с 1,5—2 г угля. Перед каждым опусканием глета температуру горна понижают. Затем окончательно повышают температуру горна, держат некоторое время расплав при высокой температуре и потом постепенно охлаждают тигель.

Тигель по охлаждению разбивают и очищают механически (молотком) свинец от приставших частиц шлака или, не охлаждая тигля, выливают расплавленную массу в изложницы (рис. 2), со-

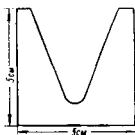


Рис. 2. Изложница

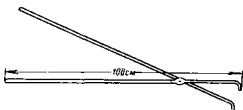


Рис. 3. Щипцы для тиглей

бирая таким образом свинец на дне изложницы. Такой прием позволяет использовать тигель несколько раз.

Необходимо иметь специальные щипцы для тиглей длиной 1 м (рис. 3).

IV. ШЕРБЕРНАЯ ПЛАВКА

Шербером называется шамотовая плоскодонная чашка (рис. 4), в которую помещают свинцовый корольек. Шербер нагревают в спе-

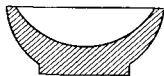


Рис. 4. Шербер

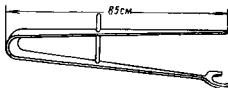


Рис. 5. Щипцы для шерберов

циальной муфельной печи, снабженной вентиляционной трубой для удаления паров. Назначение шерберной плавки заключается в окислении свинца кислородом воздуха и испарении большей части образующейся окиси. Одновременно происходит очистка королька от

примесей меди, цинка и олова, переходящих в шлак, для чего в шербер вводится некоторое количество буры.

Шерберная плавка иногда может иметь характер и самостоятельной операции, заменяющей плавку в тиглях. Это бывает в том случае, когда исследуемый материал очень богат благородными металлами и исходная навеска может быть уменьшена до 5 г.

Шерберы должны удовлетворять тем же требованиям, какие предъявляются к тиглям.

Для перемещения шерберов в муфеле употребляются специальные шипцы (рис. 5).

Шерберная плавка свинцового королька

Королек свинца, которому молотком придана примерно кубическая форма, помещают в шербер. Муфель разогревают до вишнево-красного каления, после чего вводят в него шербер с корольком и небольшим количеством буры.

При плавке сера, мышьяк и теллур окисляются кислородом воздуха и частично кислородом глета, образующегося при окислении свинца. Окислы железа, меди, цинка, никеля и других металлов, захваченных корольком, образуют с бурой легкоплавкий шлак. Серебро, золото и платиновые металлы растворяются в металлическом свинце.

В начале плавки в шербере шлак располагается по краям расплава, а центр его занимает расплавленный свинец. Температуру муфеля поднимают как можно выше, чтобы быстрее окончить шлакование. Когда последние следы металлов окислены, шлак постепенно закрывает всю поверхность расплавленного свинца. Этот момент может считаться окончанием шерберной плавки. Муфель закрывают, держа температуру его как можно более высокой. Через некоторое время шербер вынимают из муфеля и выливают расплавленную массу в изложницу. Когда расплав совершенно остынет, очищают оставшийся свинец от частичек шлака.

Если свинца осталось слишком много, так что он не может уместиться на капели (стр. 858), следует повторить шерберную плавку. Если свинец плохо куется, хрупок — это указывает на содержание в нем примесей меди, мышьяка, сурьмы и др. В этом случае также необходимо повторить плавку.

Во время плавления в шербере важно следить за температурой муфеля: если она низка в начале операции, то возможно увлечение части благородных металлов в шлак. Появление белых пятен сульфата свинца на поверхности свинца указывает на то, что температура муфеля очень низка. Если температура муфеля достаточна, но расплав кажется вязким, надо прибавлять в шербер время от времени по 0,2—1 г безводной (плавленной) буры, завернутой в бумагу.

Самостоятельная шерберная плавка

На стр. 857 указывалось, что при высоком содержании благородных металлов, допускающем малую навеску, можно воспользоваться шерберной плавкой материала со свинцом и бурой вместо тигельной плавки. Свинец берут в большом избытке по сравнению с весом исходного анализируемого вещества. Вместо свинца можно применять смесь глета с углем. В табл. 2 приводятся данные о соотношении весов навески и компонентов шихты при шерберной плавке.

ТАБЛИЦА 2

Соотношения весов навески различных руд и компонентов шихты

На навеску в 3 г	Требуется		На навеску в 3 г	Требуется	
	свинца, г	буры, г		свинца, г	буры, г
Свинцовый блеск . . .	15—18	0,5	Медная руда	35—48	0,5
Свинцовый блеск, содержащий цинковую обманку и серый колчедан . . .	20—35	0,8	Теллуристая руда	50	0,3
Серный колчедан	45—50	0,8	Богатая кремнеземом руда	25—30	1,5
Мышьяковый колчедан	45—50	1,5	Руда, содержащая барит	25—30	1,5
			Церуссит	10—15	0,5

V. ПЛАВКА НА КАПЕЛЯХ

Плавка на капелях, или «купелирование», имеет целью разделение свинца и благородных металлов.

Капли (рис. 6) делают из костяной муки. Пористая масса тела капли проницаема для расплавленного глета и расплавленных



Рис. 6. Капли

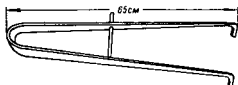


Рис. 7. Шипцы для капель

соединений, образуемых им с окислами металлов, но непроницаема для расплавленных металлов.

Капли должны быть пористы, но достаточно прочны (не раздавливаются в щипцах), не должны трескаться при высокой температуре и разъедаться окислами.

Плавление осуществляется следующим образом: пустые капли помещают в муфель и нагревают его до красного каления. После этого помещают на каплю свинец в форме небольшого кубика, вес которого должен быть несколько меньше веса капли. Муфель за-

крывают. При закрытом муфеле свинец быстро плавится. В первые минуты плавления поверхность его покрыта темной коркой, но затем она становится блестящей. Тогда приоткрывают заслонку муфеля; начинается окисление. На поверхности свинца появляется глет, образующий подвижные пятна, постепенно исчезающие в порах капели. Одновременно появляются пары окиси свинца, поднимающиеся к своду муфеля.

При этой операции следует особенно внимательно следить за температурой муфеля: она не должна быть слишком высокой, так как это может вызвать частичную потерю определяемых металлов. При надлежащей температуре пары окиси свинца поднимаются медленно, поверхность расплава блестяща и на краях капели не видно кристаллов глета. Когда температура слишком высока, края расплава становятся неясно видимыми, пары глета почти не видны или же они поднимаются к своду муфеля слишком быстро. В таких случаях необходимо понизить температуру муфеля. Если муфель нагрет недостаточно, пары окиси свинца поднимаются тяжело и медленно, не достигая свода муфеля, а на окружности капели образуется кольцо из кристаллов глета.

По мере того как протекает плавка, окисление ускоряется, число пятен глета на поверхности расплава увеличивается, растет и скорость их движения. Металлический расплав постепенно уменьшается в размерах, оставляя красный след на стенках капели. Поверхность расплава делается выпуклой и приобретает ослепительный блеск. В этот период необходимо как можно быстрее повысить температуру муфеля, чтобы расплав оставался жидким, так как с уменьшением объема расплава вязкость его увеличивается. Когда операция подходит к концу, блестящих частиц глета делается все больше и больше; они быстро двигаются по поверхности расплава. Затем блестящие частицы исчезают и поверхность расплава на момент теряет свой блеск, чтобы потом снова покрыться массой иризирующих частиц, движущихся с очень большой скоростью. Затем они опять исчезают, и поверхность теряет свой блеск; через несколько секунд последние следы глета поглощаются канелью и на ней остается блестящий расплав из благородных металлов, образующий маленький, часто едва видимый королек.

Для извлечения капели пользуются щипцами (рис. 7).

Капель из накаливаемого муфеля следует выдвигать очень медленно, чтобы она охлаждалась постепенно. При быстром охлаждении может произойти «вырастание серебра», связанное с потерей им поглощенного кислорода.

Королек по окончании операции равномерно округлен. Его поверхность при правильном ведении купелирования должна быть матовой. Сплав может содержать наряду с серебром и золотом также платиновые металлы. Присутствие золота обнаруживается по бледножелтоватому цвету сплава. Ничтожное количество платины

делает сплав кристаллическим, шероховатым. Присутствие родия и иридия может быть обнаружено под лупой: на поверхности королька различимы маленькие черные пятна. Если температура купелирования была недостаточно высокой, в корольке остается свинец и посторонние металлы и он делается хрупким.

Корольек осторожно снимают с поверхности капли пинцетом, очищают от шлака и взвешивают на пробирных весах (или микро-весах).

Остановимся на вопросе о влиянии на ход купелирования посторонних металлов, если они присутствуют в свинцовом корольке. Посторонние металлы затрудняют и удлиняют операцию купелирования, а также ведут к частичной потере определяемых металлов.

Железо вредно, так как оно неполно поглощается каплей в форме легкоплавких соединений с глетом. Окись железа часто дает кольцо бурого цвета на поверхности капли; в этом кольце удерживается свинец, а с ним и определяемые металлы.

Цинк уже в начале плавления сгорает с выделением обильных густых белых паров; остаток цинка образует на краях расплава каемку светложелтого цвета, удерживающую часть свинца. Потери благородных металлов, как полагают, имеют место при энергично протекающей реакции горения цинка и за счет сплава цинка со свинцом (каемка).

Олово окисляется полностью в начале операции; окись его, не увлеченная глетом в поры капли, образует кольцо серого цвета, захватывающее часть свинца и также вызывающее потерю определяемых металлов.

Медь легко окисляется и образует легкоплавкие соединения с глетом. Однако часть меди все же остается неокисленной и всегда попадает в корольек. По виаду сплава можно обнаружить присутствие в нем меди сплава, содержащий медь, не имеет правильных круглых очертаний, представляется плоским, как бы расплюснутым. Повторным купелированием можно уменьшить содержание меди в корольке, но не удастся окончательно освободиться от нее.

Никель и кобальт труднее окисляются, чем предыдущие металлы, но оксиды их образуют с глетом достаточно легкоплавкие, поглощаемые каплей соединения. Иногда никель дает все же на поверхности капли каемку, имеющую яркозеленый цвет.

Сурьма не мешает плавлению в капели, если содержание ее не превышает 1% веса свинца. При более высоком содержании сурьма сильно мешает плавлению. Испаряясь при высокой температуре, она увлекает благородные металлы и частично образует так много сурьмянокислого свинца, что последний не поглощается полностью каплей и оставляет светложелтый налет на ее краях. Аналогично влияние и мышьяка.

Потери благородных металлов при шерберовании и купелировании обусловлены отчасти улетучиванием их, отчасти увлечением их в поры капли, отчасти же неполным окислением свинца, в особенности при наличии примесей в нем посторонних металлов. Потери путем улетучивания, по видимому, ничтожно малы, хотя их наличие доказывается анализами сажи дымоходов плавильных печей, постоянно содержащей золото и серебро. Потери путем улетучивания возрастают, если в свинце присутствуют посторонние металлы. Потери, обусловленные проникновением благородных металлов в тело капли, также доказаны анализами.

Наиболее значительны потери серебра. Поэтому в результаты анализа вносят поправки посредством специальных таблиц поправок или путем контрольного опыта купелирования навески серебра в тех же условиях, в которых производилось купелирование партии проб.

VI. АНАЛИЗ КОРОЛЬКА, НЕ СОДЕРЖАЩЕГО ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Если порода не содержит платиновых металлов, взвешенный¹ королёк (необходимо убедиться под лупой, что он не заключает приставших частиц материала капли) растворяют в азотной или в серной кислоте. Эту операцию принято называть «разваркой» королька.

Золото не растворяется в азотной кислоте; если золото отсутствует, королёк полностью растворяется в азотной кислоте. Если при этом есть уверенность, что в корольке отсутствуют неблагородные металлы, в частности медь (в чем легко убедиться), то можно вес королька принять за вес серебра. Содержание серебра может быть более точно определено растворением королька в азотной кислоте и последующим определением в форме хлорида.

Если в корольке содержится золото, оно может быть по растворению серебра отфильтровано, промыто, прокалено и взвешено в виде металлического золота.

Следует иметь в виду, что серебро полностью растворяется в азотной кислоте при разварке королька лишь в том случае, если на одну часть золота приходится не менее 2—3 частей серебра. Если серебра содержится меньше, то оно неполно растворится в азотной кислоте и точное определение его будет затруднено. В таких случаях королёк вторично купелируют с добавкой навески серебра.

Растворение в серной кислоте несколько более длительно, но более надежно: серебро полностью растворяется и в тех случаях, когда его менее двух частей на одну часть золота.

По окончании растворения королька в серной кислоте охлажденный раствор осторожно разбавляют водой и отфильтровывают золото (и платину, если она имеется, см. стр. 862). В разбавленном фильтрате осаждают серебро обычным способом. Отфильтрованный осадок золота прокаливают и взвешивают. Если нет уверенности в его чистоте, растворяют осадок в царской водке, выпаривают раствор почти досуха, приливают соляную кислоту и повторяют выпаривание. Проведя эту операцию еще два раза, разбавляют раствор и осаждают золото щавелевой кислотой или другим восстановителем. Осаждение щавелевой кислотой производят из слабосолянокислого раствора, оставляя раствор на сутки в теплом месте. Отфильтрованный осадок промывают сперва разбавленной соляной кислотой, потом водой.

Для всех операций применяют фильтры и фарфоровые тигли самого малого размера. Взвешивание следует производить на весах с повышенной чувствительностью (микровесах, пробирных весах).

¹ Взвешивать следует на так называемых пробирных весах, обладающих повышенной чувствительностью и позволяющих взвешивать с точностью до 0,01—0,005 мг.

VII. АНАЛИЗ ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Благородные металлы концентрируют сперва в свинцовом, а потом в серебряном королекке методом, описанным выше для золота и серебра.

Величина исходной навески породы должна быть рассчитана так, чтобы серебряный королек содержал несколько миллиграммов благородных металлов, если желательно определять их раздельно.

Для бедных руд следует брать навеску в 1 кг и вести плавку в 10 тиглях. В табл. 3 приведен состав типичных шихт.

ТАБЛИЦА 3

Состав типичных шихт

Вещество, г	Характер породы							
	силикати- ная	гемати- товая	извест- ковая	обож- женные суль- фиды	черный шлак богатый	хромит 40%	сульфиды	суль- фиды с ба- ритом
Навеска руды . . .	100	100	100	100	100	100	100	100
Сода углекислая . .	160—200	100	—	120	—	—	100—200	—
Буря	—	—	60	60	—	—	30	—
Буря плавленая . . .	15	25	—	—	100	60	—	—
Глет	200—300	210	120	120	200	100	150—450	150
Кремнезем	—	25	15	12	—	45	0—30	—
Плавиковый шпат . .	—	—	—	—	—	—	—	45
Визный камень . . .	7,5	10,5	7,5	21	12	9	—	—
Селитра	—	—	—	—	—	70	70	25
Хлорид серебра . . .	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Покрышка	Поваренная соль или плавленая буря							

Можно рекомендовать, особенно малоопытным в пробирном искусстве химикам, обжечь руду для окисления сульфидов и затем плавить ее с восстановителем. Этот прием дает более сходящиеся между собой данные. Температура горна при плавке на платину должна быть несколько выше, чем при плавке на золото и серебро. Выдерживать тигли в горне надо дольше, чем при плавке на золото (не менее 1 часа после полного расплавления для тиглей емкостью около 700 мл). При плавке больших навесок (200—300 г) тигли следует выдерживать в горне несколько часов. Однако следует избегать плавить большие навески (более 100 г) в одном тигле.

При плавке с целью определения золота и серебра шлак и свинец обычно выливают из тиглей в железные изложницы. При пробах на платину лучше избегать такого приема потому, что платине обычно сопутствуют иридий и осмистый иридий — вещества, не растворяющиеся в свинце: они лишь механически захватываются свинцом, тонут в нем, а при вылипании свинца из тигля легко могут

прилипнуть к его стенкам и утеряться. Тигель после охлаждения рекомендуется разбить и очистить королек свинца от шлака проковкой на наковальне.

После окончательного удаления свинца на капели образуется серебряный королек, заключающий все платиновые металлы и золото. При необходимости определения серебра пользуются отдельной навеской, к которой, естественно, не прибавлялось серебро.

Металлы платиновой группы, собранные в серебряном корольке, отчасти сплавлены с ним, отчасти окклюдированы им. В процессе купеляции осмий может полностью окислиться и испариться в виде OsO_4 . Поэтому при определении осмия, встречающегося в виде осмистого иридия, из отдельной большой навески исследуют свинцовый королек мокрым путем, не подвергая его купеляции; при этом плавка должна быть восстановительной (без селитры).

Обработка королька

Обработка серебряных корольков практически осуществляется «разваркой» в азотной или в серной кислоте.

Разварка в азотной кислоте. При разварке серебряного королька в азотной кислоте концентрацию последней постепенно увеличивают: сначала применяют азотную кислоту 1:4, затем 1:1 и под конец разварки 2:1.

Окрашивание азотнокислого раствора в желтый или красноватый цвет указывает на присутствие в корольке платины и палладия.

В результате разварки королька азотной кислотой в растворе окажется серебро, палладий и большая часть платины, а в нерастворенном остатке — золото, иридий, родий, а иногда и часть платины (если последней было много). Рутений, если он присутствует, также может остаться в нерастворенном остатке.

Следует иметь в виду, что такое распределение элементов имеет место лишь в том случае, если королек серебра был хорошо прокупелирован; иногда в нем остается некоторое количество меди (при большом содержании меди в руде), которое может перейти в раствор сплавленный с нею родий. Трудность купелирования богатых медью руд заставила выработать для них особые приемы предварительного удаления меди из навески, которые будут описаны дальше.

Необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что серебряный королек, особенно при спешной работе, может быть загрязнен небольшими количествами свинца, которые при дальнейшей обработке королька могут быть выделены вместе с платиной и увеличить ее вес.

Азотнокислый раствор, полученный при разварке серебряного королька, отфильтровывают на маленьком фильтре от нерастворившегося остатка, серебро осаждают соляной кислотой, предварительно разбавив раствор водой до 200—300 мл. Разбавление раствора перед осаждением серебра следует рекомендовать для избежания адсорбции платиновых металлов осадком хлорида серебра.

В том случае, когда осадок хлорида серебра окрашен (желтоватый

отенок), следует растворить его в аммиаке и снова осадить с помощью азотной кислоты. После отстаивания в течение ночи хлорид серебра отфильтровывают и промывают водой, подкисленной азотной кислотой.

Фильтрат после отделения хлорида серебра выпаривают досуха, прибавляя к концу выпаривания для полного удаления азотной кислоты несколько капель соляной кислоты. Сухой остаток солей растворяют в разбавленной соляной кислоте, переносят раствор в маленький широкий стаканчик и выпаривают почти досуха. Остаток в стаканчике растворяют в возможно малом количестве хлорной воды и отфильтровывают последние остатки серебра через маленький фильтр.

Операция производится в стеклянной посуде, чтобы отчетливо видеть, как идет отделение остатков серебра. Полнота этого отделения имеет чрезвычайно важное значение, так как иначе вес серебра может быть ошибочно принят за вес платины.

После отделения серебра из фильтрата осаждают платину в палладий; для этого к раствору прибавляют несколько кристаллов соды и выпаривают его досуха с муравьинокислым натрием. Осадок платины и палладия промывают сначала горячей, а потом холодной водой, слегка подкисленной соляной кислотой, и переносят на маленький фильтр. Фильтрат после прибавления муравьинокислого натрия и соды повторно выпаривают для проверки на полноту осаждения.

Фильтр с осадком высушивают, прокаливают в маленьком фарфоровом тигле и взвешивают. Затем содержимое тигля растворяют в царской водке, выпаривают, остаток смачивают несколькими каплями соляной кислоты и растворяют в воде. Из полученного раствора палладий может быть осажден небольшим количеством раствора диметилглиоксима; желтый осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в царской водке и после разбавления полученного раствора пересаждают. Осадок после отстаивания отфильтровывают через взвешенный тигель с пористым дном, высушивают и взвешивают.

Переводный множитель на палладий — 0,3167.

Нерастворившийся в азотной кислоте остаток серебряного королька, который может содержать золото, иридий, родий, рутений, остатки платины и следы свинца и меди, промывают теплым аммиаком для удаления следов хлорида серебра. Последний может образоваться, если азотная кислота, в которой велась разварка королька, содержала следы хлора.

Остаток металлов нагревают со слабой царской водкой (1:3), которая растворяет золото и остаток платины. Нерастворившиеся металлы — иридий, родий, рутений — отфильтровывают и взвешивают их сумму.

Раствор золота и платины в царской водке выпаривают досуха, еще два раза выпаривают с соляной кислотой для удаления следов азотной кислоты, растворяют в воде и кипятят со щавелевой кисло-

той. При этом в осадок выделяется золото, а платина остается в растворе. Если золото содержится в значительном количестве, то при выпаривании оно выделяется на дне чашки в виде бурого колючка или пятна. После отделения золота фильтрат для проверки полноты осаждения оставляют на продолжительное время (на ночь) в теплом месте. Если выделения золота не происходит, фильтрат подщелачивают содой и выпаривают с муравьинонатриевой солью. Выделившуюся платину отделяют, промывают, высушивают и взвешивают. Вес ее присоединяют к весу платины, полученной при растворении королька в азотной кислоте. Содержание платины и других ценных металлов выражают в граммах на тонну руды.

Не растворимый в слабой царской водке остаток (иридий, родий) обычно бывает настолько мал (даже при большой исходной навеске), что с ним трудно бывает в каждом отдельном случае предпринять какие-нибудь дальнейшие операции. Однако если сплавить его с небольшим количеством пиросульфата калия в фарфоровом тигельке, то в присутствии родия появляется желтоватая окраска. При растворении сплава в соляной кислоте и выпаривании раствора желтая окраска переходит в розовую. Иридий остается в виде крупинки, не растворимой в соляной кислоте после сплавления с пиросульфатом калия; с ним же остается и рутений, если он только входит в сумму. Последний может быть открыт сплавлением с содой на крышке платинового тигля, причем капля соды окрашивается в оранжевый цвет вследствие образования рутената натрия.

Разварка в серной кислоте. Разварка серебряного королька, содержащего металлы платиновой группы, в концентрированной серной кислоте (9 : 1) приводит к переходу палладия в раствор, окрашивающийся при этом в желтоватый цвет. По охлаждении сернокислый раствор осторожно сливают с нерастворимого остатка. К остатку быстро приливают 30 мл воды. При этом наблюдается сильное разогревание и первоначально выделившийся сульфат серебра снова растворяется. Остаток отфильтровывают и промывают на маленьком фильтре. Он состоит из золота, платины, иридия, части родия, в редких случаях рутения и части палладия. В сернокислом растворе содержатся серебро, большая часть палладия, часть родия и, возможно, следы платины.

Не растворившийся в серной кислоте остаток обрабатывают разбавленной (1 : 3) царской водкой, которая при продолжительном нагревании (2—3 часа) на водяной бане растворяет платину, палладий и золото. Нерастворившиеся иридий и родий отфильтровывают, промывают, высушивают и взвешивают вместе.

Раствор, содержащий платину, золото и палладий, выпаривают досуха, еще два раза выпаривают с соляной кислотой почти (но не совсем) досуха и растворяют в воде. Продолжительным кипячением со шавелевой кислотой выделяют золото.

Раствор, содержащий хлористые соединения палладия и платины, выпаривают и обработкой муравьинокислым натрием (стр. 864)

выделяют палладий и платину. Взвешиванием определяют их сумму. Палладий отделяют от платины так же, как и при разварке королька азотной кислотой. Испытание остатка, не растворимого в слабой царской водке, производят по схеме, описанной на стр. 864.

Сернистый фильтрат, содержащий несколько миллилитров серной кислоты, выпаривают сначала на водяной бане, а затем на сетке для удаления большей части серной кислоты. Охлажденный остаток выливают в 100—150 мл воды. Из полученного раствора прибавлением (по каплям) соляной кислоты осаждают серебро. После продолжительного нагревания, когда осадок хлорида серебра коагулирует, его отфильтровывают и промывают горячей водой. Из фильтрата выделяют палладий, осаждая его диметилглиоксимом. По отделении осадка глиоксимина палладия фильтрат при нагревании обрабатывают сероводородом, чтобы выделить следы платины, а также родия, который мог перейти в раствор при разварке королька концентрированной серной кислотой. Если при продолжительном пропускании сероводорода образуется бурый осадок, его собирают, прокаливают, взвешивают и испытывают на родий и платину.

И в данном случае следует обратить особое внимание на тщательное отделение серебра. Взвешенные осадки палладия лучше еще раз растворить в царской водке, раствор выпарить досуха и растворить в малом количестве воды, подкисленной соляной кислотой, причем не должно оставаться мути.

Колориметрическое определение платины

При очень малом содержании платины в руде (менее 0,2 мг) весьма удобно колориметрическое определение ее по методу, разработанному Дэвисом. Метод основан на том, что солянокислый раствор платинохлористоводородной кислоты при действии на него хлорида олова окрашивается в красный цвет, переходящий при разбавлении в желтый вследствие восстановления платинохлористоводородной кислоты. Окраска настолько интенсивна, что позволяет открыть платину при концентрации 2,5 γ в 1 мл раствора.

Интенсивность окраски уменьшается с повышением концентрации кислоты, однако кислотность не должна быть менее 0,1 н., так как при меньшей концентрации кислоты возможно осаждение хлорида платины. Поэтому необходимо, чтобы кислотность во всех пробах была одинакова. Дэвис рекомендовал стандартный раствор, содержащий 38 мл конц. HCl в 1 л.

Анализ пород, богатых медью

Определение благородных металлов и особенно металлов платиновой группы весьма затруднено в рудах и других материалах, богатых медью. В таких случаях обычная плавка пробы со свинцом (стр. 855) не достигает цели, так как большое количество меди ошлаковать весьма трудно, а повторные плавки неизбежно связаны с потерей благородных металлов.

В этом случае рекомендуется применять комбинированную обработку пробы, заключающуюся в чередовании мокрого и сухого

методов. В случае окисленных медных руд навеску непосредственно обрабатывают кислотами. В случае сульфидных руд ее предварительно хорошо обжигают при температуре около 600° и постоянном перемешивании. При анализе медного слитка его сперва растворяют в азотной кислоте, выпаривают досуха и прокаливают при 450° до превращения всей меди в окись.

Окись меди растворяют в смеси 10 частей 3% H_2O_2 с 1 частью конц. H_2SO_4 при подогривании в течение короткого времени. Кипячением разлагают избыток перекиси водорода, после чего прибавляют раствор хлорида натрия, чтобы осадить небольшие количества серебра, могущие перейти в раствор, а также 5 капель 10% KJ для осаждения палладия. Дав отстояться осадку, раствор фильтруют через бумажный фильтр и промывают горячей водой; раствор должен быть достаточно разбавлен. Остаток снова обрабатывают разбавленной серной кислотой с перекисью водорода и фильтраты также обрабатывают хлоридом натрия и иодидом калия. Вновь полученный осадок отфильтровывают и вместе с осадками от хлорида натрия и иодида калия плавят с глетом и анализируют так, как описано на стр. 862.

VIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА МОКРЫМ ПУТЕМ

Метод был разработан для сульфидных руд К. А. Ненадкевичем [4] и с успехом применился нами в течение ряда лет; в ход анализа был внесен ряд усовершенствований [2].

При разложении руды концентрированной серной кислотой почти все металлы растворяются. Нерастворимый остаток в основном состоит из кварца, неразлагаемых силикатов и содержит все количество золота в виде металла. Из этого остатка золото извлекают раствором иода. При последующей обработке иодного раствора металлической ртутью золото извлекается ртутью, образуя амальгаму. Ее растворяют в азотной кислоте и оставшееся в осадке золото собирают каплей ртути. После отгонки ртути взвешивают полученный королек золота.

Кварцевые руды лучше разлагать смесью плавиковой и серной кислот в свинцовых чашках. Для извлечения сульфата свинца нерастворимый остаток обрабатывают раствором ацетата свинца.

Метод не может быть рекомендован для бедных руд, так как при навеске 25 г королек золота весом 0,1 мг отвечает содержанию золота 4 г на 1 т руды. Данная навеска может не обеспечить правильности средней пробы и для руд с крупной вкрапленностью золота; в этих случаях следует брать средний результат анализа из нескольких навесок.

Анализ по этому методу должен производиться с максимальной тщательностью, так как небольшие потери уже резко сказываются на результатах. Разумеется, необходимо следить и за тем, чтобы не

только азотная кислота, применяемая для растворения ртути, не содержала хлора, но чтобы во время растворения ртути поблизости не было паров соляной кислоты или хлора.

Ход анализа. Проба должна быть измельчена до величины зерна не более 0,2 мм в диаметре. Особое внимание следует обращать на отбор средней пробы; тяжелые частицы золота при хранении и в особенности при перевозке проб могут отсеиваться в нижние слои. Необходимо самым тщательным образом перемешивать руду перед взятием навески.

Разложение руды. Навеску 25 г (взятую на технических весах) помещают в коническую или плоскодонную колбу из жаростойкого стекла емкостью 250—300 мл; при отсутствии таких колб разложение можно вести в глубокой фарфоровой чашке диаметром 13—15 см. К пробе приливают 100 мл конц. H_2SO_4 . Возможно применение технической кислоты; с успехом можно работать с Glover-ной кислотой, содержащей азотную; при этом разложение идет еще лучше. Колбу или чашку закрывают воронкой (или часовым стеклом) и нагревают до кипения на колбонагревателе или песчаной бане. Удобно проводить разложение в фарфоровой чашке, закрытой большой опрокинутой воронкой с коротким концом; часовые стекла менее удобны, так как они нередко лопаются. При разложении в конической колбе целесообразно закрыть ее с боков листом асбеста.

Время разложения зависит от состава руды и степени ее измельчения и составляет в среднем 3—4 часа; разложение ведется при кипячении и считается законченным, когда сера начнет стекать по стенкам в виде прозрачных капель, а в осадке исчезнут черные частицы и вся проба примет сероватый или белый цвет. Если кислоты осталось мало, а видимое разложение еще не наступило, пробу необходимо охладить, добавить 20—30 мл кислоты и продолжать кипячение.

Если руда содержит много кальция, следует обработать навеску разбавленной (1:5) азотной кислотой, отфильтровать нерастворимый остаток и после озеленя фильтра приступить к его сульфатизации. По указанию К. А. Ненадкевича, богатые антимонитовые руды предварительно подвергают хлорированию путем нагревания навески с двойным количеством хлорида аммония при температуре 300—400°; при этом сурьма улетучивается.

Остаток от сульфатизации удобнее растворять сразу в большом объеме воды, особенно при анализе арсенинитовых руд, когда получают труднорастворимые соли. Применяется также следующий прием: по остывании раствора жидкость сливают в колбу или чашку с холодной водой, если нужно нагревают до растворения солей и фильтруют через воронку Бюхнера. К остатку в чашке или колбе осторожно прибавляют холодной воды, осторожно размешивают осадок только с поверхности и сливают раствор в другую колбу, а оттуда на фильтр. К остатку снова приливают воду, нагревают до растворения солей, отфильтровывают и промывают горячей водой.

В основном промывание производится декантацией. Сильное разбавление раствора при отделении нерастворимого остатка необходимо во избежание разъедания фильтра. Если осадок в конце промывания желтеет, что указывает на гидролиз неотмытых солей железа, то к промывной воде следует прибавить 2—3 мл H_2SO_4 . Если руда содержит свинец, осадок под конец промывают кипящим раствором ацетата аммония.

Руды с высоким содержанием кремнезема можно предварительно разложить плавиковой и серной кислотами. Разложение производится в свинцовых чашках. По разложении навески плавиковую кислоту удаляют нагреванием с серной кислотой. Остаток охлаждают, омывают стенки холодной водой и снова нагревают до выделения паров серной кислоты. Добавляют воду и отфильтровывают нерастворимый остаток (стр. 868). Для удаления свинца остаток обрабатывают кипящим 10—15% раствором CH_3COONH_4 .

Выделение золота. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый стаканчик или небольшую чашечку (диаметром 5—7 см), осторожно озоляют и прокаливают до полного сгорания серы (следует избегать чрезмерно сильного прокаливания!). Остаток по охлаждении растирают и прибавляют к нему раствор иода в иодистом калии (1 г I_2 , 2 г KI и 25 мл воды). Раствор хорошо перемешивают и оставляют на ночь под стеклом. Золото переходит в раствор в виде моноиодида. Утром отфильтровывают раствор через небольшую воронку Бюхнера (или воронку с платиновым конусом) и промывают остаток холодной водой с 1—2 г KI до обесцвечивания фильтра.

Прибавление иода в виде раствора в иодиде калия более удобно, чем рекомендуемое К. А. Ненадкевичем применение иода и иодида калия в твердом виде, так как растворение и промывание идут лучше. Необходимо после сульфатизации добиваться как можно более полного растворения железа, иначе оставшаяся в остатке после прокаливания окись железа будет реагировать с иодидом калия, выделяя иод, что затрудняет отмывание осадка. Надо стремиться к получению возможно меньших объемов иодного раствора, потому что большие объемы причиняют неудобства при дальнейшей обработке. По этой же причине целесообразно применять фильтрование при отсасывании, чтобы по возможности уменьшить количество промывных вод.

Отфильтрованный иодный раствор помещают в склянку или бутылку и прибавляют 5 г металлической ртути. Закрыв склянку пробкой, помещают ее в аппарат для взбалтывания или энергично встряхивают пробу вручную до обесцвечивания раствора (обычно требуется 1—2 часа). При работе вручную целесообразнее вести встряхивание со ртутью в узкогорлой колбе.

При встряхивании иногда получают растворы коллоидного характера устойчивого желтого цвета, что указывает на образование основных солей ртути. Иногда могут получиться мутнозеленые растворы вследствие образования иодистой ртути; это значит, что

момент окончания реакции был упущен. И то и другое явление наблюдается при больших объемах иодного раствора, поэтому следует избегать значительных фильтратов.

Раствор, находящийся над ртутью, сливают и несколько раз промывают ртуть водой. Так как обычно ртуть после встряхивания раствора мелко раздроблена и поверхность ее покрыта слоем иодида ртути, то в последнюю порцию промывной воды добавляют около 1 г КJ, в котором иодистая ртуть растворяется с образованием комплексной соли. После такой промывки ртуть быстро собирается в каплю. Если встряхивание производилось в колбе, то, для того чтобы собрать ртуть в одну каплю, достаточно подогреть раствор на водяной бане.

Полученную каплю ртути переносят в небольшую фарфоровую кашечку, еще раз промывают струей горячей воды, затем приливают 25 мл HNO_3 (1:4), не содержащей хлора, закрывают часовым стеклом и нагревают на не слишком горячей плитке до растворения ртути и всех примесей. При этом золото остается на дне в виде металлической губочки или песочка. После сливания кислоты и промывания водой золото собирают маленькой каплей ртути; чем меньше капля ртути, тем компактнее получится корольек золота. Промыв каплю ртути, содержащую золото, водой и осторожно удалив последние капли воды фильтровальной бумагой, переносят ртуть в маленький фарфоровый тигелек и отгоняют ее (под тягой!). Для удаления последних следов ртути остаток сильно прокалывают и взвешивают на микровесах. Если золота не слишком мало, можно извлечь корольек из тигля и взвесить его на пробирных весах или микровесах.

Для контроля чистоты корольков начинающим работникам рекомендуется просматривать их под бинокулярной лупой. Иногда при этом обнаруживаются капельки ртути и другие загрязнения.

При очень малом содержании золота лучше заканчивать определение колориметрическим методом. Описание методов приведено в руководстве Сендзла [28].

Определение серебра мокрым путем описано в разделе «Схемы полного анализа руд цветных металлов».

Реактивы

1. Азотная кислота, не содержащая хлора (уд. вес 1,40), разбавленная 4 объемами воды

2. Ртуть металлическая чистая, проверенная на отсутствие нелетучего остатка.

ЛИТЕРАТУРА

1 Бэтби Э. Б. Пробирное искусство. Перевод под ред. И. Н. Плаксина, ОНТИ, 1937

2 Книпович Ю. Н., Калмыкова Е. Н. Определение золота мокрым путем. Бюллетень ВНИМС, № 8. 1 (1948).

3 Мостович В. Я. Пробирное искусство. Цветметиздат, 1932

4 Ненадкович К. А. Метод определения золота в сульфидных рудах. Труды Института геологических наук, вып. 53 (1940).

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД И РАССОЛОВ

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД

Природные воды являются растворами сложного состава с содержанием растворенных веществ от нескольких миллиграммов до сотен граммов в 1 л.

По содержанию растворенных веществ природные воды можно разделить на шесть групп:

- 1) ультрапресные — до 0,2 г/л,
- 2) пресные — 0,2 — 1 г/л,
- 3) слабосоленоватые — 1—3 г/л,
- 4) сильносоленоватые — 3—10 г/л,
- 5) соленые — 10—50 г/л,
- 6) рассолы — более 50 г/л.

В природных водах найдена большая часть из известных элементов. Содержащиеся в природных водах вещества находятся в виде ионов, недиссоциированных молекул, коллоидов и газов.

Формирование состава природных вод происходит в результате выщелачивания, испарения, конденсации, ионного обмена, поглощения и выделения газов, жизнедеятельности организмов и в результате других физико-химических процессов взаимодействия вод с породами, почвами и газами.

Растворяющая способность и подвижность воды делают ее важнейшим агентом в геохимических процессах перераспределения элементов в земной коре.

Химический анализ природных вод в практике геологических работ преследует следующие задачи:

- 1) изучение закономерностей формирования и распространения природных вод различного состава;
- 2) исследование природных вод как поискового критерия на месторождения полезных ископаемых — нефти, газа, солей, меди, свинца, молибдена и др.;
- 3) оценка природных вод как химического сырья для получения иода, брома, бора и ряда других веществ;
- 4) оценка состава и свойств природных вод для питьевого, технического, сельскохозяйственного, лечебного и других видов использования.

1. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ВОДЫ

Тип анализа воды зависит от его целевого назначения и требуемой точности.

Общую характеристику состава и свойств воды дает анализ со следующими определениями: физические свойства (температура, запах, вкус, цвет, прозрачность, удельный вес), рН, CO_2 , CO_2 , H_2S , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ + Na^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , кремневая кислота, окисляемость, сухой остаток.

Полную характеристику воды дает анализ, включающий помимо перечисленных показателей определения: H^+ , OH^- , HS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , HVO_2 , Mn^{2+} , Al^{3+} , O_2 .

При проведении специальных исследований необходимы определения растворенных газов, Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , V^{5+} , J^- , F^- , HPO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} , V^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и ионов некоторых других металлов.

Перечень определений в каждом отдельном случае ограничивается задачами исследования.

Особое и важное место в исследовании природных вод занимают полевые анализы, выполняемые непосредственно у водосточника или на базах геологических партий вскоре после отбора пробы воды.

Получить данные о количественном содержании в воде некоторых компонентов, относящихся к группе неустойчивых, можно только при условии определения их у водосточника. Этими компонентами являются растворенные газы (O_2 , CO_2 , H_2S), NO_2^- , NO_3^- , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ .¹ Помимо этого, у водосточника следует определять температуру, рН, вкус, цвет, запах и прозрачность воды.

Полевой анализ включает, однако, определения не только летучих и быстро изменяющихся компонентов, но и ионов, характеризующих другие важные свойства воды: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

Полевые анализы играют большую роль для корректирования полевых, геологических и гидрогеологических работ. В этом отношении они имеют несомненное преимущество перед лабораторными анализами, выполняемыми лишь после окончания полевых работ. Значение полевых анализов состоит еще и в том, что они позволяют из большого числа исследованных в поле водосточников отобрать для полного анализа и отправки в стационарные лаборатории только пробы, представляющие особый интерес.

¹ Определения NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , а также Fe^{2+} и Fe^{3+} в случае небольших содержаний последних можно сделать на базе полевых партий вскоре после отбора пробы.

II. ФОРМЫ ВЫРАЖЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД

Основной формой выражения результатов анализа воды является ионная форма; при этом содержание того или иного иона выражается в мг/л или г/л, а для минерализованных вод и рас-
солов — в г/кг или г/100 г.

Наряду с весовой формой выражения концентрации ионов пользуются миллиграмм-эквивалентной формой, как наиболее полно отражающей природу входящих в состав воды веществ, а следовательно и более полно характеризующей ее важнейшие свойства [2, 64]. Для пересчета весовой концентрации иона в миллиграмм-эквивалентную концентрацию делят число миллиграммов данного иона, содержащегося в 1 л воды, на его эквивалентный вес. При выражении результатов анализа следует иметь в виду, что сумма миллиграмм-эквивалентов катионов должна быть равна сумме миллиграмм-эквивалентов анионов, поскольку каждому эквиваленту катиона отвечает эквивалент аниона.

При сравнении анализов вод различной степени минерализации, для получения пропорциональных величин, количество миллиграмм-эквивалентов пересчитывают в проценты эквивалентов; иногда их обозначают буквой *r*.

Пересчет в проценты эквивалентов производят следующим образом. Суммы полученных при анализе миллиграмм-эквивалентов катионов и анионов принимают каждую в отдельности за 100% и далее вычисляют число процентов эквивалентов каждого иона.

В табл. 1 приведены результаты анализа пробы воды, где концентрации ионов выражены числом миллиграммов в литре, числом миллиграмм-эквивалентов в литре и числом процентов эквивалентов:

ТАБЛИЦА 1

Формы выражения результатов анализа

Определяемый ион	мг/л	мг-экв/л	Проценты эквивалентов (r)
Ca ²⁺	95,3	4,75	44,86
Mg ²⁺	42,4	3,48	32,86
K ⁺	15,5	0,40	3,78
Na ⁺	45,1	1,96	18,50
Сумма	198,3	10,59	100,0
SO ₄ ²⁻	18,9	0,39	3,68
Cl ⁻	3,2	0,09	0,84
HCO ₃ ⁻	617,0	10,11	95,48
Сумма	639,1	10,59	100,0

Из данных табл. 1 следует, что общее содержание катионов составляет 10,59 мг-экв/л, а содержание ионов кальция — 4,75 мг-экв/л. Отсюда число процентов эквивалентов ионов кальция вычисляют из пропорции

$$10,59 : 100 = 4,75 : r$$

откуда

$$r = \frac{4,75 \cdot 100}{10,59} = 44,86\%$$

Таким же образом вычисляют проценты эквивалентов и остальных ионов.

III. ОТБОР ПРОБ ВОДЫ ДЛЯ АНАЛИЗА

Отбор проб воды является ответственной операцией, от которой во многом зависит достоверность результатов анализа. Приемы взятия проб воды должны обеспечить возможно более полное сохранение ее первоначального состава и предохранить пробу от возможных загрязнений.

1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА ОТБОРА ПРОБ

Основным правилом при взятии пробы воды является чистота бутылки и пробки. Корковые пробки кипятят в дистиллированной воде, резиновые пробки — в 1% растворе Na_2CO_3 , затем промывают водой, 1% раствором HCl и ополаскивают несколько раз дистиллированной водой. Бутылки перед заполнением и пробки перед укупоркой ополаскивают отбираемой водой не менее трех раз. Перед окончательным заполнением бутылки желательно пропустить через нее несколько объемов отбираемой воды при помощи трубки, опущенной до дна бутылки.

Укупорка должна быть герметичная; лучше всего применять шлифованные стеклянные пробки, резиновые и бархатные корковые пробки. Резиновые пробки и менделеевскую замазку нельзя употреблять для проб, в которых предполагается определять Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} и другие металлы, так как из резиновых пробок может выщелачиваться заметное количество искоемых металлов и при вскрытии бутылки трудно избежать загрязнения пробы замазкой. Хорошие сорта резиновых пробок могут быть использованы после обработки их в расплавленном парафине, куда они опускаются на 1 мин. При отборе проб оставляют в бутылках незаполненный объем в 10—15 мл, так как иначе пробки при повышении температуры могут быть выбиты.

Удобен следующий метод укупорки: бутылку наполняют водой доверху и закрывают резиновой пробкой 1 (рис. 1) с плотно вставленной короткой стеклянной трубкой 2, на которую насаживают

резиновую трубку 3 длиной 10—15 см. По заполнении бутылки водой высасывают ртом воздух, заполняющий трубку, и закрывают ее конец стеклянной палочкой 4; при этом обеспечивается свободное расширение воды за счет объема резиновой трубки.

Если вода должна долго храниться, ее консервируют добавлением 2 мл хлороформа на 1 л воды.

Пробы воды для обычного анализа отбирают в две бутылки емкостью по 1 л, для полевого анализа — в две бутылки емкостью по 0,5 л. Для полного анализа воды со специальными определениями свинца, молибдена, меди, цинка, брома, иода, фтора, бора, нефтяных кислот и т. д. дополнительно отбирают пробу объемом 5—15 л в бутылки емкостью 1 л.

На каждую пробу составляют паспорт в двух экземплярах по форме № 1, утвержденной Министерством геологии [70]. Их заполняют графитовым карандашом во избежание расплывания чернил. Один паспорт наклеивается на бутылку, другой привязывается к ее горлышку.

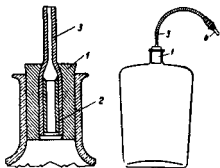


Рис. 1. Пробка с затвором для укупорки проб с водой и общий вид бутылки с пробой

Форма № 1

Министерство геологии и охраны недр

Геологическое управление.

Экспедиция, партия, отряд №

Паспорт на пробу воды

посылается на полный, сокращенный, полевой анализ (ненужное зачеркнуть).

- | | | |
|---|--|---|
| 1. Проба № | 2. Название водопункта (скважина, родник, колодец и его №) | 3. Дебит в л/сек |
| 5. Глубина взятия пробы м | 6. Глубина расположения фильтров от до м | 7. Глубина залегания водоносного горизонта м |
| 8. Краткая характеристика водоносных горизонтов и их геологический индекс | 9. Геологические условия изоляции опробованного водоносного горизонта (цементаж, обсадные трубы и т. д.) | 10. Условия взятия пробы (нужное подчеркнуть): а) взята из эксплуатируемой скважины или из родника, колодца с постоянным водоотбором. б) взята из неиспользуемой скважины или колодца без откачки, в процессе откачки (или после откачки, после прокачки) |
| 11. Методика отбора пробы | 12. Наблюдались ли выделения пузырьков газа | 13. Температура воды на глубине взятия пробы |
| 14. Дата отбора пробы | 15. Фамилия отобравшего пробу | |

2. СПОСОБЫ ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ

Пробу воды из источников и открытых водоемов при небольшой глубине взятия (0,5—1 м) отбирают непосредственно в бутылку без всяких приспособлений. Необходимо следить за тем, чтобы в отбираемую пробу не попали механические примеси.

Перед взятием проб из эксплуатирующихся колодцев воду откачивают в течение 15 мин. Если колодцы не имеют насоса, то пробу берут без откачки воды из средней части водяного столба.

Отбор пробы с поверхности и глубин, не превосходящих 12—15 м, можно произвести при помощи псевдобатометра Верещагина [12, 41].

Псевдобатометр (рис. 2) представляет собой трехгорлую склянку. Все три горла плотно закрываются резиновыми пробками. Через пробку среднего горла пропущен в склянку термометр 1. В одно крайнее горло вставлена короткая стеклянная трубка 2, загнутая под прямым углом. На верхний конец этой трубки надет кусок каучуковой трубки с зажимом 3. Во второе крайнее горло вставлена стеклянная трубка 4, доходящая до дна склянки. Верхний конец трубки 4 загнут книзу и на него надета длинная резиновая трубка 5 с зажимом 6. К концу резиновой трубки 5 прикреплен небольшой (100—150 г) груз 7. Трубка 5 размечена так, чтобы отметки соответствовали состоянию ее в растянутом виде при опускании с грузом в воду.

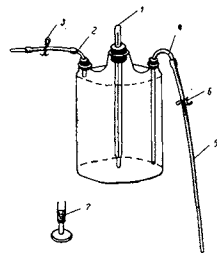


Рис. 2. Псевдобатометр

Пробу воды берут следующим образом: длинную резиновую трубку 5 погружают в водоем, снимают зажимы 3 и 6 и отсасывают специальным насосом воздух из склянки через короткую трубку 2. Если батометр находится не более чем на 0,5 м выше уровня воды, то его можно наполнять, высасывая воздух ртом. Вода через трубку 5 начинает заполнять склянку, и когда наберется нужное количество ее, — закрывают зажим. Первыми двумя порциями воды ополаскивают склянку, а затем ее наполняют.

Полученную пробу воды разливают по склянкам следующим образом: снимают длинную резиновую трубку 5 и к трубке 4 присоединяют при помощи куска резиновой трубки стеклянную трубку, более длинную, чем трубка 4. Через полученный сифон переливают воду в склянки, опуская конец сифона до дна этих склянок.

Вместо трехгорлой склянки можно пользоваться в качестве псевдобатометра одnogорлой склянкой, пропустив обе стеклянные трубки 2 и 4 (а если нужно, то и термометр) через одну резиновую пробку.

Чтобы получить пробу, пригодную для определения газов, нужно кроме псевдобатометра иметь еще небольшую склянку, закрытую пробкой с пропущенными через нее короткой стеклянной трубкой и трубкой, доходящей до дна склянки; длинную резиновую трубку 5, по которой поступает вода, следует присоединить к длинной трубке этой дополнительной склянки, а короткую трубку склянки соединить с длинной трубкой 4 псевдобатометра. Пока наполнится псевдобатометр, через маленькую склянку пройдет несколько объемов воды.

Для взятия пробы воды с небольших глубин можно воспользоваться простейшим приспособлением. Оно состоит из бутылки, закрытой пробкой с привязанным к ней шнуром. К бутылке прикрепляют груз и опускают ее на веревке или штанге в водоем. На заданной глубине пробку из бутылки выдергивают.

Перед взятием проб из самоизливающихся скважин, оборудованных трубопроводом с краном, необходимо спустить всду, находившуюся в трубопроводе.

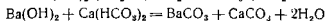
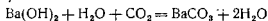
Перед взятием проб из несамонизливающихся и неэксплуатируемых скважин следует откачать воду примерно в два объема водяного столба скважины.

Для взятия проб из глубоких скважин предложено несколько типов специальных приборов, например пробоотборник для жидкости и газа конструкции Симонова (ВСЕГИИГЕО). Различные типы пробоотборников описаны В. И. Горояном [13].

3. ОТБОР СПЕЦИАЛЬНЫХ ПРОБ ВОДЫ

Проба для определения общего содержания двуокиси углерода и гидрокарбонат-иона

Во избежание потерь двуокись углерода и гидрокарбонат-ион переводят на месте взятия пробы воды в нерастворимый карбонат бария, что достигается прибавлением к воде насыщенного раствора гидроокиси бария



Пробы воды для определения общего содержания двуокиси углерода и гидрокарбонат-иона берут в колбы емкостью 300—500 мл, с метками на 150 мл, с хорошо пригнанными резиновыми пробками (колбы должны подходить к прибору для определения общего количества СО₂ и НСО₃). С помощью резиновой груши в течение 2—3 мин. продувают через колбы воздух, предварительно очищен-

ный от углекислого газа при помощи натриевой извести. Затем в каждую колбу быстро приливают по 50 мл насыщенного раствора гидроокиси бария, содержащего 5 г $BaCl_2$, после чего их плотно закупоривают.

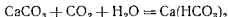
Прибавляемый в колбы раствор должен быть прозрачным; если же он помутнел, то необходимо зарядку колб раствором повторить. Колбы с раствором, плотно закрытые резиновыми пробками, взвешивают на технических весах с точностью 0,2 г и в таком виде отправляют на место взятия пробы.

На месте набирают воду в колбы немного ниже метки в 150 мл (соблюдая правила отбора пробы воды на анализ растворенных газов), быстро вливают ее в колбы с гидроокисью бария и плотно закрывают колбы пробками. Анализ осадка производят в стационарной лаборатории.

На одно определение следует брать две пробы. Для раздельного определения двуокиси углерода и гидрокарбонат-иона необходимо, в случае если не отобрана проба на общий анализ, взять отдельную пробу без добавления раствора гидроокиси бария.

Проба для определения агрессивной двуокиси углерода

Агрессивная двуокись углерода способна растворять карбонат кальция. При прибавлении карбоната кальция к воде, содержащей агрессивную двуокись углерода, происходит увеличение щелочности



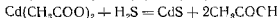
Пробу воды для направления в лабораторию отбирают в чистую и сухую бутылку емкостью 0,25 л с хорошо подобранной резиновой пробкой. В бутылку всыпают 2—3 г химически чистого $CaCO_3$.¹ Одновременно отбирают пробу воды, без добавки карбоната кальция, для определения иона HCO_3^- .

Проба для определения SO_4^{2-} и $H_2S + HS^-$ в сероводородных водах

Вместе со свободным сероводородом в сероводородных водах содержится гидросульфид-ион HS^- и сульфат-ион SO_4^{2-} .

Так как сероводород и гидросульфид-ион окисляются до сульфат-иона, то для их количественного определения необходимо брать специальную пробу.

Принцип способа забора пробы основан на связывании сероводорода и сульфидной серы в форме сульфида кадмия



Сульфат-ион при этом остается в растворе. Содержание суммы $H_2S + HS^-$ может быть определено в лаборатории разложением сульфида кадмия.

¹ Приготовление карбоната кальция по Еременко — см. «Препаративная работа», стр. 67.

Для отбора пробы взвешивают пустые склянки емкостью 500—800 мл, наливают в каждую по 100 мл раствора $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и снова взвешивают. Затем склянки закрывают резиновыми пробками и отправляют на место взятия пробы.

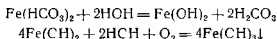
Соблюдая правила отбора проб воды на растворенные газы, в каждую склянку с ацетатом кадмия набирают по 250—500 мл испытуемой воды.

Приготовление раствора ацетата кадмия

Растворяют 35 г безводного $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в небольшом количестве воды, прибавляют 40 мл ледяной CH_3COOH и доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой.

Проба для определения железа

В природных водах соли закисного железа легко окисляются кислородом воздуха и выпадают в осадок в виде гидрата окиси



Для определения железа необходимо взять на месте специальную пробу, в которой железо будет стабилизировано.

Для пресных вод стабилизация ионов железа осуществляется прибавлением 3—5 мл ацетатного буферного раствора (с pH ~ 4) на каждые 100 мл воды, что позволяет в дальнейшем определить различные формы железа, содержащегося в исследуемой воде [73].

Для стабилизации железа в кислых купоросных водах к 1 л анализируемой воды прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) и 1—1,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Пробы воды должны быть прозрачны; если вода непрозрачна, ее необходимо отфильтровать и только после этого прибавлять реактив для стабилизации железа.

Приготовление ацетатного буферного раствора

Ацетатный буферный раствор получают смешиванием равных объемов 1 н. CH_3COONa и 5,5 н раствора CH_3COOH

1 н раствор ацетата натрия в мерную колбу емкостью 500 мл вносят 68 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают

5,5 н. уксусная кислота: в мерную колбу емкостью 500 мл вносят 166,7 г ледяной CH_3COOH и доводят дистиллированной водой до метки.

Проба для определения растворенного кислорода

Проба воды для определения кислорода берется в объеме 150—300 мл в калиброванные склянки с притертыми пробками. Калибрование склянок производится путем взвешивания пустой склянки и склянки с дистиллированной водой. Склянку наполняют

водой так, чтобы вода перелилась через край. Сразу же после этого в отобранную пробу воды прибавляют пипеткой, погружая конец ее до дна склянки, 1 мл раствора $MnCl_2$ и 1 мл раствора $NaOH$ с KJ . К пробам жестких вод (свыше 7 мг-экв ионов кальция и магния в 1 л) прибавляют 3 мл раствора $MnCl_2$ и 3 мл раствора $NaOH$ с KJ . Затем быстро закрывают склянку пробкой, строго следя за тем, чтобы в ней не осталось ни одного пузырька воздуха. Содержимое склянки тщательно перемешивают несколько раз. В таком виде склянку оставляют на время, пока жидкость над осадком не станет прозрачной (не следует держать больше суток).

Одновременно с отбором пробы воды измеряют ее температуру.

Реактивы

1. Хлорид марганца. Растворяют 80 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в 100 мл воды.
2. Раствор едкого натра с иодидом калия. В 100 мл воды растворяют 40 г $NaOH$ и прибавляют 20 г KJ . Этот раствор, подкисленный серной кислотой, не должен давать с крахмалом синей окраски.

IV. ПОЛЕВЫЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ЛАБОРАТОРИИ

Для выполнения полевого анализа воды сконструировано несколько типов полевых гидрохимических лабораторий, различающихся между собой по назначению и объему выполняемого анализа [48, 66].

При пользовании полевыми лабораториями учитывают скорость изменения физических свойств и химического состава воды и соблюдают следующую последовательность определений:

- 1) температура, pH, запах, прозрачность, цвет;
- 2) двуокись углерода, сероводород, кислород;
- 3) железо закисное и окисное, нитрит-, аммоний- и нитрат-ионы;
- 4) карбонат- и гидрокарбонат-ионы, жесткость, ионы кальция, магния, сульфата и хлора.

В полевых гидрохимических лабораториях для определения pH, NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др. широко используются колориметрические методы, при этом вместо стандартных растворов применяются стандартные окрашенные шкалы-светофильтры на прозрачной пленке (рис. 3).

Сравнение окраски испытуемого раствора и стандартной шкалы производят в компараторе (рис. 4) следующим образом. В две калиброванные пробирки наливают по 5 мл исследуемой воды. В одну пробирку прибавляют необходимые реактивы, а вторая служит компенсатором. Пробирки помещают в компаратор и через известный промежуток времени сзади или снизу компаратора прикладывают стандартную окрашенную шкалу таким образом, чтобы ее окрашенная сторона приходилась против или снизу гнезда с пробиркой-компенсатором. Шкалу передвигают до тех пор, пока цвет раствора не совпадет с одним из ее эталонов. На каждом эталоне

обозначены цифры, соответствующие количеству определяемых ионов в миллиграммах на 1 л воды, а в случае определения концентрации водородных ионов — значению pH.

Если пробирку рассматривают не сверху, а сбоку, результат определения, обозначенный на соответствующем эталоне, утраивают



Рис. 3. Стандартная окрасленная шкала на пленке для определения pH

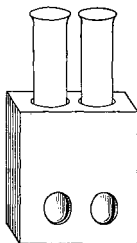


Рис. 4. Компаратор для колориметрических определений

(за исключением закисного железа и pH). Когда интенсивность окраски раствора находится между двумя соседними эталонами, берут среднее значение.

1. ПОЛЕВАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ВОДЫ В ПЕШИХ МАРШРУТАХ СИСТЕМЫ РЕЗНИКОВА И СОКОЛОВА

Лаборатория [59] предназначена для определения физических свойств и химического состава воды при проведении рекогносцировочных гидрогеологических работ. Она удобна для использования в пешеходных маршрутах. размер $10 \times 18 \times 20$ см, вес 1—1,5 кг. Лаборатория (рис. 5) имеет две откидные крышки и небольшой съемный ящик для оборудования. В верхней откидной крышке хранится компаратор для колориметрических определений, полевой мутномер и пробирки для турбидиметрических определений.

Оборудование полевой лаборатории позволяет в течение 30—40 мин. с помощью пробирочно-капельных, турбидиметрических

и колориметрических методов выполнять ориентировочный анализ воды, состоящий из определений pH , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , общей и карбонатной жесткости,

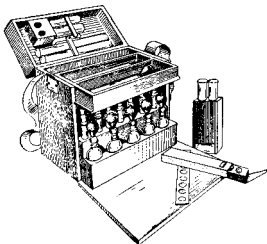


Рис. 5. Полевая лаборатория для анализа воды в пеших маршрутах

диоксида углерода, сероводорода и кислорода. Наряду с химическим анализом определяются физические свойства воды.

2. ПОЛЕВАЯ ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ТИПА 1950 г.

Лаборатория [44] предназначена для определения физических свойств и химического состава природных вод в полевых условиях при гидрогеологических, гидротехнических, геохимических и других работах.

Лаборатория состоит из двух деревянных футляров: основного — размером $44 \times 15 \times 30$ см (рис. 6) и запасного — размером $30 \times 20 \times 32$ см, содержащих набор реактивов и лабораторную аппаратуру. Вес основного футляра с реактивами около 10 кг, запасного — 25 кг.

Реактивы, находящиеся в основном футляре, позволяют выполнить 40—50 анализов. Количество реактивов, содержащихся в запасном футляре, рассчитано на 140—150 анализов.

С помощью этой лаборатории можно достаточно точно выполнить анализы, позволяющие классифицировать природные воды, изучить динамику их солевого состава и дать им техническую, хозяйственно-бытовую и санитарную оценку.

ТАБЛИЦА 2

Перечень определений, выполняемых с помощью лаборатории
типа 1950 г.

Определение	Метод определения
Концентрация водородных ионов (рН)	Колориметрический с универсальным индикатором Алямонского
Свободная двуокись углерода ($\text{CO}_{2\text{св}}$)	Объемный, титрованием 100 мл воды 0,1 н. раствором NaOH
Агрессивная двуокись углерода ($\text{CO}_{2\text{агр}}$)	Объемный, определением щелочности до и после взаимодействия воды с карбонатом кальция
Сероводород (H_2S)	Качественный
Железо закисное (Fe^{2+})	Колориметрический, с таблеткой или порошком красной кровяной соли
Железо окисное (Fe^{3+})	Колориметрический, с 10% раствором KCNS
Сумма закисного и окисного железа. ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$)	Колориметрический, с 10% раствором KCNS
Аммоний-ион (NH_4^+)	Колориметрический, с реактивом Несслера
Нитрит-ион (NO_2^-)	Колориметрический, с сухим реактивом Грисса
Нитрат-ион (NO_3^-)	Полумикроколориметрический, основанный на восстановлении NO_3^- до NH_4^+
Карбонат-ион (CO_3^{2-})	Объемный, титрованием 50 мл воды 0,1 н. раствором HCl с фенолфталеином
Гидрокарбонат-ион (HCO_3^-)	Объемный, титрованием 50 мл воды 0,1 н. раствором HCl с метиловым оранжевым
Кальций-ион (Ca^{2+})	Турбидиметрический
Магний-ион (Mg^{2+})	Объемный, пальмитатный и путем расчета
Общая жесткость	Объемный, пальмитатный
Карбонатная жесткость	Путем расчета
Сульфат-ион (SO_4^{2-})	Турбидиметрический и объемный, пальмитатный
Хлор-ион (Cl^-)	Объемный, меркуриметрический, с индикатором хроматом калия
Натрий-ион (Na^+)	Путем расчета
Сумма минеральных веществ	Путем расчета

Помимо определения физических свойств воды лаборатория позволяет выполнить химический анализ, состоящий из определений, перечень которых дан в табл. 2.

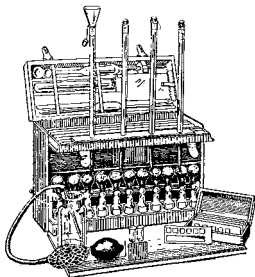


Рис. 6. Полевая гидрохимическая лаборатория типа 1950 г.

3. ПОЛЕВАЯ ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ТИПА 1954 г.

Лаборатория типа 1954 г. [46] дает возможность определять общую жесткость, ионы магния, кальция и сульфат-ион комплексометрическими методами.

Помимо этого лаборатория позволяет определять pH, свободную и агрессивную двуокись углерода, железо закисное и окисное, ионы NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , Na^+ и сумму минеральных веществ.

Количество реактивов в лаборатории рассчитано на выполнение 200 анализов.

4. ПОЛЕВАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕУСТОЯЧИВЫХ КОМПОНЕНТОВ

Лаборатория [47] предназначена для количественного определения в природных водах растворенных газов и pH.

Размер лаборатории — $32 \times 24 \times 15$ см; вес — порядка 8 кг. Пользуясь лабораторией, можно выполнять анализ непосредственно у водосточника, что особенно важно для точного определения растворенных газов при режимных исследованиях.

Перечень определений, выполняемых с помощью лаборатории, и методы анализа приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Перечень определений и методы анализа

Определение	Метод анализа
pH	Колориметрический, с несколькими индикаторами, в пределах значений $pH = 4 + 9$, со шкалой стандартных растворов в заляющих пробирках. Точность определения 0,1 pH
Двуокись углерода	Объемный, титрованием 0,1 н. раствором Na_2CO_3
Сероводород	Объемный, иодометрический
Кислород	Объемный, иодометрический

6. ПОЛЕВАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЯНЫХ ВОД

Лаборатория [52] предназначена для количественного определения ионов брома, иода, борной и нафтенновых кислот.

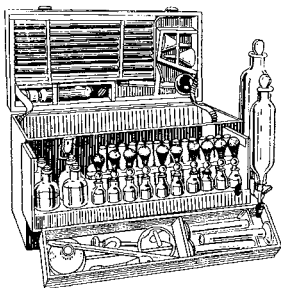


Рис. 7. Полевая лаборатория для определения специфических компонентов нефтяных вод

Перечень определений, выполняемых с помощью лаборатории, и методы анализа приведены в табл. 4.

Перечень определений и методы анализа

ТАБЛИЦА 4

Определение	Метод анализа
Бром	Колориметрический с флуоресценном
Иод	Колориметрический
Борная кислота	Колориметрический с карминном
Нафтеновые кислоты	Турбидиметрический

Лаборатория состоит из двух деревянных футляров: основного (рис. 7) размером $23 \times 48 \times 30$ см и запасного размером $10 \times 20 \times 33$ см.

В откидной крышке основного футляра хранятся в гнездах необходимые для работы пипетки, маленькие воронки, прибор для определения брома, стаканчики, воронки и штатив для пробирок. Внутри футляра вкладываются четыре ящика, вынимающиеся из него во время работы. В каждом из них хранятся необходимые реактивы и аппаратура, закрепленная таким образом, чтобы предохранить ее от поломок во время перевозки.

Вес основного футляра с аппаратурой и реактивами — 8 кг, запасного — 15 кг. Находящиеся в лаборатории реактивы позволяют выполнить 400 анализов.

6. ЛАБОРАТОРИЯ ДЛЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКОВ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

типа ВСЕГИНГЕО — ВСЕГЕИ, 1955 г.

Лаборатория предназначена для определения отдельных компонентов минерализации природных вод, являющихся гидрохимическими признаками рудных месторождений. Она состоит из трех отдельных лабораторий, взаимно дополняющих друг друга по определяемым компонентам минерализации; в то же время каждая из них может быть использована самостоятельно.

Первая лаборатория — походная, для гидрохимических поисков рудных месторождений (типа ВСЕГИНГЕО, 1955 г., конструкции А. А. Резникова и И. Ю. Соколова [60]).

Лаборатория предназначена для определения непосредственно у водонесточника следующих компонентов: общей щелочности, хлор-иона, сульфат-иона (до 75 мг/л), суммы цинка, свинца и меди дитиозоновым методом, молибдена в виде реланидного комплекса.

Вес лаборатории 1,5 кг, запасного ящика — 7 кг.

Вторая лаборатория — полевая, для гидрохимических поисков рудных месторождений (типа ВСЕГИНГЕО, 1956 г., конструкции Ю. Л. Медведова [34]) и предназначена для анализа воды на базе геологической партии. С ее помощью можно выполнить следующий комплекс определений: сульфат-ион (любые количества), медь

с диэтилдитиокарбаматом натрия, цинк дитизионовым методом, молибден в виде роданидного комплекса, свинец нефелометрическим методом в виде сульфида.

Кроме того, при помощи полевой лаборатории можно выделить свинец и цинк для их дальнейшего полярографического определения, получать сухие остатки для дальнейшего спектрального анализа и деминерализованную воду.

Лаборатория состоит из 4 ящиков общим весом около 73 кг.

Третья лаборатория — полевая гидрохимическая (конструкции А. А. Резникова, типа 1950 или 1954 г.) для производства общих химических анализов природных вод.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температуру природных вод определяют термометром с делениями на $0,1^{\circ}$; для точных работ — с делениями на $0,05^{\circ}$. Для определения температуры воды колодезев и источников применяют родниковые термометры со стаканчиком — так называемые ленивые термометры. Резервуар с ртутью у этих термометров имеет двойные стеклянные стенки или окружён веществами, плохо проводящими тепло: ватой, шерстью, бумагой и т. д. Иногда для измерения температуры воды в буровых скважинах употребляют максимальные термометры. Пользоваться ими можно только в тех случаях, когда температура воды выше температуры воздуха на поверхности. Помимо ртутных термометров используют также электрические термометры и термоэлементы [74].

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЗРАЧНОСТИ

Ориентировочное определение прозрачности производят в пробирке, в которую налито 10 мл испытуемой воды.

Воду в зависимости от степени прозрачности условно обозначают так: 1) прозрачная, 2) слабоопалесцирующая, 3) опалесцирующая, 4) слегка мутная, 5) мутная, 6) очень мутная.

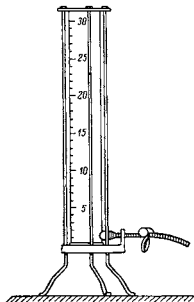


Рис. 8. Прибор для определения прозрачности

Количественное определение прозрачности производят в приборе, представляющем градуированный цилиндр со съёмным плоским шлифованным дном (рис. 8). Менее точно определение прозрачности может быть произведено в цилиндре Генера.

Испытуемую воду перед определением хорошо взбалтывают и наливают в цилиндр. Затем ставят цилиндр неподвижно над шрифтом для определения прозрачности так, чтобы шрифт находился в 4 см от дна. Добавляя или отливая воду из цилиндра, находят предельную высоту столба воды, при которой возможно прочесть шрифт. Определение производят в хорошо освещённом помещении не на прямом свете, в расстоянии 1 м от окна.

Прозрачность воды выражают в сантиметрах высоты столба с точностью до 0,5 см.

Образец шрифта для определения прозрачности

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности.

5 4 1 7 8 3 0 9»

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Для определения взвешенных веществ хорошо взбалтывают 0,5—1 л воды и фильтруют ее через взвешенный тигель с пористым дном. Тигель с осадком высушивают при температуре 105° до постоянного веса. Разница в весе дает вес взвешенных веществ во взятом для определения объеме воды.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСАДКА И ИЗМЕНЕНИЯ ВОДЫ ПРИ СТОЯНИИ

При стоянии пробы воды может образоваться осадок. Осадок по количеству может быть незначительный, заметный, большой. По качеству различают осадок кристаллический хлопьевидный, илстый, песчаный и т. д. и указывают его цвет: бурый, желтый, черный и т. д.

Отмечают изменение воды при стоянии: выпадение осадка, образование кристаллов на внутренней поверхности бутылок, образование мути, осветление и т. п.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ

Определение цветности производят в прозрачной воде. Если вода непрозрачна, ее фильтруют. Пробирку наполняют исследуемой водой почти до верха, ставят на белую бумагу и, наблюдая сверху вниз, оценивают воду по цветности следующим образом: бесцветная, зеленоватая, желтая, бурая и т. п.

Количественное определение цветности воды производят путем сравнения (при просмотре на белом фоне) испытуемой воды, налитой в цилиндр из бесцветного стекла емкостью 100 мл и высотой 20 см, со стандартным платино-кобальтовым раствором, налитым в точно такой же по форме и размерам цилиндр.

Приготовление стандартного раствора

Растворяют 1,245 г K_2PtCl_6 и 1,01 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 100 мл конц. HCl и доводят воду до 1 л. Раствор следует хранить в темноте; он может быть использован в течение 1 года.

В табл. 5 указаны градусы цветности, отвечающие различной концентрации стандартного раствора. В первой графе указано число миллилитров стандартного раствора, которое, будучи разбавлено водой до 100 мл, отвечает показаниям во второй графе числу градусов цветности. Приготовленная шкала может служить при хранении ее в темноте 2—3 месяца.

ТАБЛИЦА 5

Градусы цветности, отвечающие различной концентрации стандартного раствора

Объем стандартного раствора, мл	Градусы цветности	Объем стандартного раствора, мл	Градусы цветности	Объем стандартного раствора, мл	Градусы цветности
1	5	6	30	12	60
2	10	7	35	14	70
3	15	8	40	16	80
4	20	9	45		
5	25	10	50		

Для полевой работы следует иметь набор окрасочных стекол, отвечающих указанным растворам.

При отсутствии хлороплатината калия шкалу, имитирующую цветность, приготавливают из более доступного бихромата калия, для чего готовят два раствора:

1) раствор № 1 — 0,0875 г $K_2Cr_2O_7$ и 2,000 г $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 1 л дестиллированной воды, подкисленной 1 мл конц. H_2SO_4 ;

2) раствор № 2 — к 1 л воды прибавляют 1 мл конц. H_2SO_4 .

Смешиванием растворов № 1 и № 2 в соотношениях, приведенных в табл. 6, получают шкалу цветности. Шкалу следует хранить в темноте. Через 2—3 месяца ее необходимо возобновить.

ТАБЛИЦА 6

Градусы цветности при смешивании растворов в различных соотношениях

Раствор № 1, мл . . .	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16
Раствор № 2, мл . . .	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86	84
Градусы цветности . . .	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАПАХА

Запах воды определяют при нагревании ее до температуры 50—60°.

Для определения запаха в полевых условиях наполняют исследуемой водой примерно $\frac{3}{4}$ пробирки, нагревают ее и закрывают корковой пробкой. После кратковременного взбалтывания открывают пробку и сразу нюхают. Характер запаха выражают описательно: без запаха, сероводородный, болотный, гнилостный, плесневый и т. п. Интенсивность запаха оценивают по шкале, приведенной в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Шкала запаха воды

Балл	Интенсивность запаха	Описательное определение
0	Никакого	Отсутствие ощутимого запаха
1	Очень слабый	Запах, обычно не замечаемый, но обнаруживаемый привычным наблюдателем
2	Слабый	Запах, обнаруживаемый потребителем, если обратить на это его внимание
3	Заметный	Запах легко обнаруживаемый и могущий вызвать неодобрительную оценку воды
4	Отчетливый	Запах, обращающий внимание и могущий заставить воздержаться от питья
5	Очень сильный	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВКУСА

Вкус определяют у сырой воды при условии отсутствия подозрений на загрязненность ее токсическими веществами.

Для определения вкуса воду подогревают примерно до 30°, набирают в рот приблизительно 15 мл и держат во рту несколько секунд; проглатывать воду не следует.

Различают четыре вида вкуса: соленый, горький, сладкий и кислый. Остальные виды вкусовых ощущений называют привкусами. Качественная характеристика привкуса определяется по соответствующим признакам: хлорный, рыбный, металлический и др.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Ориентировочное определение удельного веса производят ареометром. Точное определение производят пикнометром.

Удельный вес определяют при точно измеренной температуре, приближающейся к температуре воздуха лаборатории (15—20°).

Результаты определения выражают в виде d_{18}^{18} и d_{4}^{18} , т. е. отношения веса исследуемой воды при t° к весу равного объема дистиллированной воды при той же температуре или температуре 4°C .

Определение ареометром

Определение удельного веса ареометром производят в соленых водах. Воду вливают в чистый, сполоснутый этой же водой цилиндр и осторожно опускают в него ареометр. Необходимо следить за тем, чтобы ареометр не касался стенок сосуда. Отмечают показания на шкале ареометра в точке, соприкасающейся с поверхностью воды в цилиндре. Одновременно измеряют температуру воды.

Определение пикнометром

Пикнометр, хорошо вымытый дистиллированной водой, а затем сполоснутый спиртом, высушивают в термостате, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на точных аналитических весах. Затем пикнометр наполняют дистиллированной водой несколько выше метки и выдерживают 20—25 мин. в стакане с водой, температура которой должна быть постоянной.

Образовавшиеся на стенках пикнометра пузырьки воздуха удаляют осторожным встряхиванием, после чего, не вынимая пикнометра из стакана с водой, доводят воду в пикнометре до метки, отбирая избыток ее жгутиками из фильтровальной бумаги. Пикнометр вынимают из стакана, закрывают пробкой, тщательно протирают снаружи фильтровальной бумагой, помещают в футляр весов и через 20 мин. взвешивают. Этот же пикнометр после удаления из него дистиллированной воды споласкивают несколько раз испытуемой водой и наполняют ею при той же температуре, при которой его наполняли дистиллированной водой. Затем выполняют все описанные выше операции для установления веса испытуемой воды.

Расчет удельного веса испытуемой воды, измеренного при 18° , производят по формуле

$$d_{18}^{18} = \frac{(a - c)}{(b - c)}$$

где a — вес пикнометра с испытуемой водой при 18° , г;

c — вес пустого пикнометра, г;

b — вес пикнометра с дистиллированной водой при 18° , г.

Приведение удельного веса воды, измеренного при 18° , к весу воды при температуре 4° выполняют по формуле

$$d_{18}^{4} = \frac{(a - c) 0,998621}{(b - c)}$$

где 0,998621 — вес 1 мл дистиллированной воды при 18° , г.

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ (рН) [1, 9, 25, 28, 30, 33, 39, 51]

1. ЗНАЧЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ рН В ВОДАХ

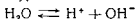
Величина рН является мерой активной кислотности воды, создавшейся в ней в результате взаимодействия растворенных электролитов и газов.

Определение величины рН в практике исследования природных вод имеет большое значение. Эта величина позволяет судить о формах нахождения в природных водах слабых кислот: угольной, кремневой, сероводородной, фосфорной, а также позволяет получить представление о насыщенности воды слабыми основаниями и дает возможность контролировать некоторые аналитические определения.

В табл. 8—10 приводятся примеры, характеризующие значение величины концентрации водородных ионов в природных водах [39].

2. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О рН РАСТВОРОВ

Вода диссоциирует по уравнению



На основании закона действия масс состояние равновесия реакции диссоциации воды может быть выражено уравнением

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K$$

где K — константа диссоциации воды, зависящая от температуры;

$[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода;

$[\text{OH}^-]$ — концентрация ионов гидроксила;

$[\text{H}_2\text{O}]$ — концентрация недиссоциированных молекул воды.

Так как степень диссоциации воды чрезвычайно мала, то концентрацию недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ можно практически считать постоянной. Тогда

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = K_w$$

Произведение концентрации водородных и гидроксильных ионов в воде — ионное произведение воды K_w — всегда постоянно и зависит только от температуры. Ионное произведение воды при 22° равно 10^{-14} .

Под концентрацией водородных и гидроксильных ионов разумеется содержание грамм-ионов H^+ или OH^- в 1 л раствора. Если реакция водного раствора нейтральна, то концентрация водородных и гидроксильных ионов одинакова и равна 10^{-7} г-ион/л.

Для растворов, имеющих кислую реакцию, концентрация водородных ионов $[\text{H}^+]$ больше 10^{-7} г-ион/л, а концентрация гидроксильных ионов $[\text{OH}^-]$ соответственно меньше.

ТАБЛИЦА 8

Максимально возможные количества ионов трехвалентного железа при различных рН раствора

рН	2	3	4	5
Fe ³⁺ , мг/л	6940	6,94	0,007	0,000007

ТАБЛИЦА 9

Максимально возможные количества ионов Al³⁺ и AlO₂⁻ при различных рН раствора

рН	3,5	4	4,5	5	6	7	8	9	10	11	12
Al ³⁺ , мг/л	4374	138	4,4	0,14	0,0001	—	—	—	—	—	—
AlO ₂ ⁻ , мг/л	—	—	—	0,0002	0,002	0,024	0,236	2,36	23,6	236	2360

ТАБЛИЦА 10

Соотношения между формами некоторых слабых кислот в природных водах при различных значениях рН

рН	5	6	7	8	8,5	9	10	11
% отдельных форм от общего количества								
Кремневая кислота:								
H ₂ SiO ₃	100,0	100,0	99,98	99,79	—	97,90	82,23	30,68
HSiO ₃ ⁻	—	—	0,02	0,21	—	2,10	17,68	65,97
SiO ₃ ²⁻	—	—	—	—	—	—	0,09	3,35
Фосфорная кислота:								
H ₃ PO ₄	0,10	0,01	—	—	—	—	—	—
H ₂ PO ₄ ⁻	97,99	83,68	33,90	4,88	1,60	0,51	0,05	—
HPO ₄ ²⁻	1,91	16,32	66,10	95,12	98,39	99,45	99,59	96,53
PO ₄ ³⁻	—	—	—	—	0,01	0,04	0,36	3,47
Сероводородная кислота:								
H ₂ S	99,41	94,61	63,69	14,93	—	1,72	0,18	0,02
HS ⁻	0,59	5,39	36,31	85,07	—	98,28	99,82	99,97
S ²⁻	—	—	—	—	—	—	—	0,01
Угольная кислота:								
CO ₂	96,62	74,08	22,22	2,76	0,88	0,27	0,02	—
HCO ₃ ⁻	3,38	25,92	77,74	96,72	97,40	94,62	64,94	15,46
CO ₃ ²⁻	—	—	0,04	0,52	1,66	5,11	35,04	84,54

ТАБЛИЦА 11

Значение рН раствора в зависимости от концентрации ионов H^+

Концентрация ионов H^+ , г-ион/л	рН	Реакция				
		Кислая	Слабокислая	Нейтральная	Слабощелочная	Щелочная
10^{-1}	1					
10^{-2}	2					
10^{-3}	3					
10^{-4}	4					
10^{-5}	5					
10^{-6}	6					
10^{-7}	7					
10^{-8}	8					
10^{-9}	9					
10^{-10}	10					
10^{-11}	11					
10^{-12}	12					
10^{-13}	13					
10^{-14}	14					

Для растворов, имеющих щелочную реакцию, наоборот, концентрация гидроксильных ионов больше 10^{-7} г-ион/л, а концентрация водородных ионов соответственно меньше.

Таким образом, по величине концентрации одного из ионов можно судить о реакции раствора.

Для удобства принято характеризовать реакции растворов концентрацией водородного иона, выражая ее через показатель степени, взятый с обратным знаком, и обозначая ее символом рН. Следовательно,

$$pH = -\lg [H^+]$$

(табл. 11).

Переход от рН к концентрации ионов H^+ и наоборот осуществляется решением приведенного выше логарифмического уравнения.

Пример пересчета со значения $[H^+]$ на рН

$$[H^+] = 10^{-2};$$

$$pH = -\lg (10^{-2}) = 2 \lg 10 = 2;$$

$$[H^+] = 0,85 \cdot 10^{-7};$$

$$pH = -\lg (0,85 \cdot 10^{-7}) = -\lg (8,5 \cdot 10^{-8}) = 8 - \lg 8,5 = 7,07.$$

Примеры пересчета рН на величину $[H^+]$

Пусть рН = 6,7; следовательно

$$[H^+] = 10^{-6,7} = 10^{-7} \cdot 10^{+0,3};$$

$$10^{+0,3} = x; \lg x = 0,3;$$

$x = 2$, следовательно

$$[H^+] = 2 \cdot 10^{-7}.$$

Пусть рН = 7,07; тогда

$$[H^+] = 10^{-7,07} = 10^{-8} \cdot 10^{+0,93};$$

$$10^{+0,93} = x; \lg x = 0,93;$$

$x = 8,5$ и, следовательно,

$$[H^+] = 8,5 \cdot 10^{-8}$$

Определение рН в природных водах производится колориметрическим и электродметрическим методами. Электродметрический метод более точен и позволяет выполнить определение с точностью 0,02—0,05 рН.

В гидрохимической практике широко используются колориметрические методы; точность определения с помощью этих методов — 0,05—0,1 рН.

В экспедиционных условиях удобно пользоваться индикатором Алямовского и стандартной окрашенной шкалой на пленке. Точность определения — 0,1—0,2 рН.

3. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ рН

Колориметрический метод основан на свойстве индикаторов менять свою окраску в зависимости от концентрации водородных ионов, причем для каждого индикатора существуют вполне определенные границы, при которых изменяется его окраска.

Определение рН производится путем сравнения окраски испытуемого раствора и ряда растворов со строго определенной концентрацией водородных ионов (буферные растворы) при одном и том же содержании индикатора.

В табл. 12 приведены индикаторы, позволяющие выполнить определение рН в пределах 1,2—9,8. Для определения рН в природных водах практически используются главным образом четыре индикатора: метиловый красный, бромтимоловый синий, феноловый красный, тимоловый синий. Растворы с определенной концентрацией водородных ионов приготавливаются тщательным образом и их рН измеряется электрометрическим методом.

ТАБЛИЦА 12

Индикаторы для колориметрического определения рН

Сокращенное название	Химическое название	Область перехода рН	Изменение окраски	Концентрация индикатора, %
1. Тимоловый синий	Тимолсульфопфталеин	1,2—2,8	Красный — желтый	0,01
2. Бромфеноловый синий	Тетрабромфенолсульфопфталеин	3,0—4,6	Желтый — синий	0,01
3. Метиловый красный	Ортокарбоксиябензолдизодиметиланилин	4,4—6,0	Красный — желтый	0,02
4. Бромкрезоловый пурпуровый	Дибромортокрезолсульфопфталеин	5,2—6,8	Желтый — пурпурный	0,01
5. Бромтимоловый синий	Дибромтимолсульфопфталеин	6,0—7,6	Желтый — синий	0,01
6. Феноловый красный	Фенолсульфопфталеин	6,8—8,4	Желтый — красный	0,02
7. Крезоловый красный	Ортокрезолсульфопфталеин	7,2—8,8	Желтый — красный	0,02
8. Тимоловый синий	Тимолсульфопфталеин	8,0—9,6	Желтый — синий	0,01
9. Крезолфталейн	Ортокрезолфталейн	8,2—9,8	Бесцветный — красный	0,02

Растворы индикаторов

Растворы индикаторов готовят растиранием на часовом стекле стеклянным пестиком 0,1 г сухого индикатора со следующими объемами 0,05 н. раствора NaOH.

Индикатор	NaOH мг	Индикатор	NaOH мг
Тимоловый синий	4,3	Бромтимоловый синий	3,2
Бромфеноловый синий	3	Феноловый красный	5,7
Метиловый красный	7,4	Крезоловый красный	5,3
Бромкрезоловый пурпуровый	3,7		

Полученные таким образом растворы разбавляют до 25 мл дистиллированной водой, что дает 0,4% раствор индикатора. По мере надобности индикаторы могут быть разбавлены.

Растворы для получения буферных смесей

Все растворы готовят на воде, тщательно очищенной двойной перегонкой.

1 1120 м. раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. 19,108 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Продажную буру дважды перекристаллизовывают из воды. Выпадение кристаллов должно происходить при температуре не выше 50-55° так как выше 56° выпадает 5 водная бура. Сушку перекристаллизованной буры производят в эксикаторе над бромидом натрия. Содержание воды в 10 водной буре равно 47,21%. Производят контрольное определение содержания воды. Вначале высушивают навеску буры в платиновом тигле на водяной бане, затем при 200° и после этого в муфеле при 700-800°.

2 0,2 н. раствор H_3BO_3 и 0,05 н. раствор NaCl. 12,405 г H_3BO_3 и 2,925 г NaCl растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Борную кислоту дважды перекристаллизовывают из воды, высушивают между листами фильтровальной бумаги и затем до постоянного веса в эксикаторе над расплавленным хлоридом кальция. Хлорид натрия берут химически чистый, перекристаллизованный.

3 1/15 н. раствор KH_2PO_4 . 9,078 г KH_2PO_4 растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Одновалентный фосфат калия перекристаллизовывают дважды из воды и высушивают при температуре 110-120°.

4 1/15 н. раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 11,876 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Перекристаллизацией из воды $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ получают соль, которую сушат сначала между листами фильтровальной бумаги, а затем после гонок изменения -- в эксикаторе над хлоридом кальция до постоянного веса, на что требуется около двух недель. Переход 12 водной соли в 2 водную контролируется определением потерь при прокаливании, которая должна составлять $25,28 \pm 0,1\%$. Контроль этот обязателен.

5 0,2 н. раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащий 35,61 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1 л раствора.

6 0,1 н. раствор лимонной кислоты. 21,008 г лимонной кислоты, не содержащей хлоридов и сульфатов растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Установку титра производят титрованием 0,2 н. раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ по фенолфталеину.

7 0,2 н. раствор KCl. 14,912 г KCl, дважды перекристаллизованного из воды и высушенного при 120° растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

8 0,2 м. раствор кислого фталата калия. 40,836 г кислого фталата калия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Кислый фталат калия получают перекристаллизацией продажного препарата из воды с последующим высушиванием при 110—120°.

9 0,2 м. раствор KH_2PO_4 . 27,232 г KH_2PO_4 растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Однозамещенный фосфат калия получают перекристаллизацией из воды продажного препарата и последующим высушиванием при 110—120°.

10 0,2 м. раствор H_3BO_3 и 0,2 м. раствор KCl . 12,405 г H_3BO_3 и 14,912 г KCl растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

11 0,2 м. раствор NaOH . 100 г NaOH растворяют в 120 мл дистиллированной воды. Раствор помещают в высокий цилиндр с резиновой пробкой и дают осесть, главным образом карбонатам, осесть, оставая цилиндр в покое на несколько дней.

Пипеткой отбирают 14 мл прозрачного раствора NaOH и разбавляют дистиллированной водой, не содержащей углекислого газа, до 1 л, после чего устанавливают нормальность раствора титрованием 0,2 м. раствором HCl в присутствии фенолфталеина. Хранить раствор едкого натра лучше всего в парафинированных бутылках, защищенных от проникновения углекислого газа.

12 0,2 м. раствор HCl . 16,46 мл HCl разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Устанавливают нормальность по 0,2 м. раствору Na_2CO_3 .

Приготовление буферных растворов

В табл. 13—16 приведены объемы (мл) растворов реактивов, необходимых для получения буферных растворов, и отвечающие им значения рН.

ТАБЛИЦА 13

Борно-боратные буферные растворы Палича¹

1-2) м. раствор бора, мл	0,2 м. раствор H_3BO_3 и 0,05 м. раствор NaCl , мл	рН при 18°	1/20 м. раствор бора, мл	0,2 м. раствор H_3BO_3 и 0,05 м. раствор NaCl , мл	рН при 18°
9,68	0,32	9,20	3,08	6,92	8,10
8,92	1,08	9,10	2,72	7,28	8,00
8,16	1,84	9,00	2,38	7,62	7,90
7,43	2,57	8,90	2,06	7,94	7,80
6,73	3,27	8,80	1,78	8,22	7,70
6,08	3,92	8,70	1,50	8,50	7,60
5,50	4,50	8,60	1,29	8,71	7,50
4,95	5,04	8,50	1,08	8,92	7,40
4,46	5,54	8,40	0,91	9,09	7,30
3,96	6,04	8,30	0,76	9,24	7,20
3,50	6,50	8,20	0,61	9,39	7,10

¹ Значения рН, приведенные в табл. 13—16, определены электрометрически, причем значение потенциала 0,1 н. каломельного электрода принято равным 0,3380 в (18°). В связи с современной теорией растворов (с понятием об активности) потенциал каломельного электрода установлен в 0,3353 в (18°). Величины рН, полученные с учетом нового значения потенциала каломельного электрода, отличаются от приведенных значений рН на +0,01 единицы.

ТАБЛИЦА 14

Фосфатные буферные растворы Серенсена

1/15 м. раствор KH_2PO_4 , м.г.	1/15 м. раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, м.г.	pH при 18°	1/15 м. раствор KH_2PO_4 , м.г.	1/15 м. раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, м.г.	pH при 18°
1,94	8,06	7,40	8,12	1,88	6,20
2,88	7,12	7,20	8,75	1,25	6,14
3,90	6,10	7,00	9,18	0,82	5,80
5,07	4,91	6,80	9,48	0,52	5,60
6,24	3,76	6,60	9,66	0,31	5,40
7,30	2,70	6,40	—	—	—

ТАБЛИЦА 15

Фосфатно-цитратные буферные растворы

0,2 м. раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, м.г.	0,1 м. раствор лимонной кислоты, м.г.	pH при 18°	0,2 м. раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, м.г.	0,1 м. раствор лимонной кислоты, м.г.	pH при 18°
1,71	18,29	2,5	10,72	9,28	5,2
4,11	15,89	3,0	11,15	8,85	5,4
6,07	13,93	3,5	11,60	8,40	5,6
7,71	12,29	4,0	12,09	7,91	5,8
9,08	10,92	4,5	12,63	7,37	6,0
10,30	9,70	5,0	—	—	—

ТАБЛИЦА 16

Буферные растворы со значением pH от 1,2 до 10

pH	Гидроксидная система			Бифталатная система							
	0,2 м. раствор HCl , м.г.	0,2 м. раствор KCl , м.г.	H_2O , мл.	pH	0,2 м. раствор HCl , м.г.	0,2 м. раствор бифталата кальц., м.г.	H_2O , мл.	pH	0,2 м. раствор NaOH , м.г.	0,2 м. раствор бифталата кальц., м.г.	H_2O , мл.
1,2	64,5	50	до 200	2,4	39,6	50	до 200	1,0	0,4	50	до 200
1,1	41,5	50	» 200	2,6	32,95	50	» 200	1,2	3,70	50	» 200
1,6	26,3	50	» 200	2,8	26,42	50	» 200	1,4	7,5	50	» 200
1,8	16,6	50	» 200	3,0	20,32	50	» 200	1,6	12,15	50	» 200
2,0	10,6	50	» 200	3,2	14,70	50	» 200	1,8	17,70	50	» 200
2,2	6,7	50	» 200	3,4	9,90	50	» 200	2,0	23,85	50	» 200
				3,6	5,97	50	» 200	2,2	29,95	50	» 200
				3,8	2,63	50	» 200	2,4	35,15	50	» 200
								2,6	39,85	50	» 200
								2,8	43,00	50	» 200
								3,0	45,45	50	» 200
								3,2	47,00	50	» 200

Продолжение табл. 16

Фосфатнощелочная система				Борнощелочная система			
pH	0,2 м. раствор NaOH, мл	0,2 м. раствор KH ₂ PO ₄ , мл	H ₂ O, мл	pH	0,2 м. раствор NaOH, мл	0,2 м. раствор H ₃ BO ₃ + 0,2 м. раствор KCl, мл	H ₂ O, мл
6,1	12,60	50	до 200	8,2	5,90	50	до 200
6,6	17,80	50	» 200	8,4	8,50	50	» 200
6,8	23,65	50	» 200	8,6	12,00	50	» 200
7,0	29,63	50	» 200	8,8	16,30	50	» 200
7,2	35,00	50	» 200	9,0	21,30	50	» 200
7,4	39,50	50	» 200	9,2	26,70	50	» 200
7,6	42,80	50	» 200	9,4	32,00	50	» 200
7,8	45,20	50	» 200	9,6	36,85	50	» 200
8,0	46,80	50	» 200	9,8	40,80	50	» 200
				10,0	43,90	50	» 200

Приготовление стандартной шкалы из буферных растворов

Для приготовления стандартной шкалы из буферных растворов подбирают пробирки из бесцветного стекла одинакового диаметра, лучше всего 15—16 мм. Пробирки хорошо моют, высушивают, затем на пламени надувной горелки оттягивают верхний конец для того, чтобы впоследствии было легко их зажать. Отмеривают в каждую пробирку 0,2 мл соответствующего индикатора и 10 мл необходимого буферного раствора, после чего пробирки закрывают. Шкалу стандартных растворов хранят в темноте.

Определение рН

В пробирку с меткой на 10 мл и диаметром, одинаковым с пробирками стандартной шкалы, прибавляют 0,2 мл индикатора и испытуемую воду до метки. Полученную окраску раствора сравнивают с соответствующей шкалой стандартных растворов.

Если цвет испытуемого раствора не соответствует цвету растворов данной стандартной шкалы, пробуют с другой порцией воды следующий индикатор в более кислом или щелочном интервале.

В случае окрашенных и мутных вод для сравнения окрасок пользуются компаратором (рис. 9).

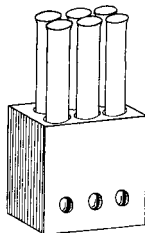


Рис. 9. Компаратор для колориметрических определений мутных растворов

В компаратор помещают попарно:

Первый ряд	Буферный раствор с индикатором	Исследуемая вода с индикатором	Буферный раствор с индикатором
Второй ряд	Исследуемая вода	Дистиллированная вода	Исследуемая вода

Рассматривая тона окрасок через горизонтальные отверстия компаратора, определяют рН испытуемой воды.

Введение поправок

Солевая поправка. Вследствие разницы между концентрациями солевого состава природных вод и буферных растворов в результате колориметрического определения рН вводится так называемая солевая поправка. Эта поправка является положительной, когда концентрация солей в буфере выше, чем в воде, и отрицательной — в обратном случае. Солевая поправка алгебраически складывается со значением рН, найденным путем сравнения со шкалой буферных растворов. В табл. 17 приведены солевые поправки.

ТАБЛИЦА 17

Солевые поправки

Поправки при пользовании индикаторами: тимоловый синий, крезоловый красный, феноловый красный, бромтимоловый синий для вод малой минерализации			Поправки при пользовании индикаторами: тимоловый синий и крезоловый красный для вод большой минерализации			
минерализация воды, г/л	поправка*		минерализация воды, г/л	поправка	минерализация воды, г/л	поправка
	буферные растворы Италюча	буферные растворы Серресева				
0,1	+ 0,23	+ 0,26	3	+ 0,01	13—14	— 0,14
0,2	+ 0,20	+ 0,24	4	— 0,02	17—18	— 0,16
0,4	+ 0,18	+ 0,22	5	— 0,05	22—24	— 0,18
0,6	+ 0,15	+ 0,20	6	— 0,07	28—31	— 0,20
0,8	+ 0,14	+ 0,18	7	— 0,09	32—39	— 0,21
1	+ 0,12	+ 0,16	8	— 0,11	50	— 0,24
2	+ 0,06	+ 0,09	9—10	— 0,12	70	— 0,26

Температурная поправка

Вводится при точных измерениях рН для изучения суточных изменений рН и в случаях, связанных с физико-химическими расчетами. Эта поправка приводит значение рН исследуемой воды к условиям в момент отбора пробы.

Температурная поправка рассчитывается по формуле

$$\Delta = \delta(t_6 - 18) + \gamma(t_6 - t_6') + \alpha(18 - t_6),$$

- г.дс t_1 — температура буферного раствора в момент измерения pH (измеряется температура воды в пробирке, хранящейся в ящике со шкалой);
- t_2 — температура испытуемой воды в момент отбора пробы (измеряется по термометру, вмонтированному в батомстр);
- t' — температура воды в момент определения pH (измеряется в пробирке с исследуемой водой);
- 18 — температура, при которой обычно производится определение pH буферных растворов,
- δ и β — эмпирические коэффициенты, характеризующие изменение pH буферного раствора и воды при изменении температуры на 1°; значения коэффициентов δ и β для индикаторов тимоловый синий, крезоловый синий, феноловый красный (по С. В. Бруевичу и Б. А. Скопинцеву [8]) даны в табл. 18.

ТАБЛИЦА 18

11	4	3	pH	5	3
7,6	+ 0,0063	0,0000	8,2	+ 0,0032	— 0,0017
7,7	0,0058	— 0,0002	8,3	0,0027	— 0,0020
7,8	0,0053	— 0,0005	8,4	0,0022	— 0,0023
7,9	0,0048	— 0,0008	8,5	0,0017	— 0,0025
8,0	0,0043	— 0,0011	8,6	0,0012	— 0,0029
8,1	0,0038	— 0,0014	8,7	0,0007	— 0,0032

$\alpha(18 - t_2)$ — поправка, учитывающая температурное изменение константы диссоциации индикатора от 18° до температуры воды в момент отбора пробы;

α — температурный коэффициент для индикаторов тимоловый синий, крезоловый красный, феноловый красный, равный 0,0086.

Температурная поправка алгебраически складывается с найденным значением pH.

Пример расчета pH

Минерализация исследуемой воды — 5 г/л. Индикатор крезоловый красный. Солевая поправка равна — 0,05. Температура воды в момент отбора пробы $t_1 = 0^\circ$. Температура воды при колориметрировании $t'_2 = 2^\circ$. Температура буферного раствора при колориметрировании $t_3 = 14^\circ$; из табл. 18 $\delta = 0,0038$, $\beta = -0,0014$ pH_{набл.} при сравнении со шкалой равно 8,10.

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{исп.}} &= \text{pH}_{\text{набл.}} - 0,05 + 0,0038(14 - 18) - 0,0014(0 - 2) + \\ &+ 0,0086(18 - 0) = 8,10 - 0,05 - 0,015 + 0,0028 + 0,155 = 8,19 \end{aligned}$$

Колориметрическое определение рН с универсальным индикатором Алямовского

В пробирку наливают исследуемую воду до метки, соответствующей 5 мл, прибавляют 0,1 мл универсального индикатора, перемешивают жидкость и помещают пробирку в компаратор. В другую пробирку наливают 5 мл исследуемой воды и также помещают в компаратор. В качестве стандартной шкалы применяют окрашенную шкалу на пленке.

Испытуемый раствор сравнивают со стандартной шкалой, рассматривая окраски в пробирках сверху. Шкалу помещают в нижнюю часть компаратора под пробирку с водой без индикатора и передвигают ее до совпадения окраски раствора с одним из эталонов.

Если раствор в пробирке окажется более ярким, чем крайние эталоны шкалы, записывают результат рН меньше 4,0 или больше 8,0. Во всех остальных случаях записывают то значение рН испытуемой воды, которое обозначено на эталоне, совпавшем по окраске с окраской раствора в пробирке.

Приготовление универсального индикатора

0,04 г бромтимолового синего растирают с 6 мл 0,01 н раствора NaOH, смывают смесь дистиллированной водой в колбу емкостью 100 мл и прибавляют 20 мл этилового спирта и дистиллированной воды до метки.

Отдельно готовят раствор метилового красного, для чего 0,01 г индикатора растирают с 3,7 мл 0,01 н раствора NaOH, образовавшуюся смесь смывают дистиллированной водой в колбу емкостью 50 мл, куда прибавляют 16 мл спирта и дистиллированной воды до метки.

Оба раствора индикаторов сливают вместе.

4. ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ рН

Электрометрический метод определения концентрации водородных ионов основан на применении обратимых электродов, потенциал которых Π зависит от концентрации ионов водорода в исследуемом растворе. Для таких электродов справедливо уравнение

$$\Pi = \Pi_0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] = \Pi_0 + 2,3026 \lg [H^+] = \Pi_0 - 2,3026 \text{ рН} \quad (1)$$

где $2,3026 \frac{RT}{F} = 1000 \text{ мВ}$;

Π_0 — нормальный потенциал электрода (в мВ), т. е. его потенциал в растворе, в котором $[H^+] = 1$, рН = 0.

Если нормальный потенциал электрода при данной температуре известен, то, измеряя потенциал его в исследуемом растворе на основании уравнения (1), можно определить значение рН в этом растворе

$$\text{рН} = \frac{\Pi_0 - \Pi}{2,3026} \quad (2)$$

Численные значения фактора β (в милливольтгах) приведены в табл. 19.

ТАБЛИЦА 19

Численные значения фактора β

$t = T - 273^\circ$	0°	5°	10°	12°	14°	16°	18°	20°	22°	24°	26°
β , мв	54,1	55,1	56,1	56,5	56,9	57,3	57,7	58,1	58,5	58,9	59,3
$t = T - 273^\circ$	28°	30°	35°	40°	45°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
β , мв	59,7	60,1	61,1	62,1	63,1	64,1	66,1	68,1	70,0	72,0	74,0

Определение потенциала электрода производят, измеряя э. д. с. концентрационной цепи, состоящей из стандартного электрода с постоянным потенциалом и исследуемого электрода с неизвестным потенциалом, зависящим от концентрации водородных ионов в исследуемом растворе. В качестве стандартного электрода обычно применяют каломельный электрод.

Потенциал исследуемого электрода будет равен

$$E = E + E_c$$

где E_c — потенциал каломельного электрода;

E — э. д. с. концентрационной цепи; тогда

$$\text{pH} = \frac{E_0 - E - E_c}{a} \quad (3)$$

Э. д. с. концентрационной цепи, схема которой изображена на рис. 10, измеряют методом компенсации. Определяя точку на ре-

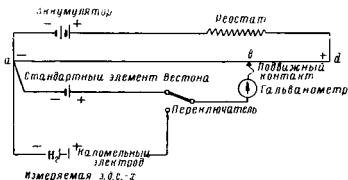


Рис. 10. Схема компенсационной установки

хорде ad , на которую нужно поместить подвижный контакт b с тем, чтобы в боковой цепи axb не было тока, находят нулевую точку или точку полной компенсации потенциалов.

Э. д. с. испытуемого элемента E_x обычно определяют путем сравнения с э. д. с. нормального элемента E_n . Тогда имеем:
для испытуемого элемента

$$E_x = \frac{E_n ab_x}{ad}$$

для нормального элемента

$$E_n = \frac{E_a ab_n}{ad} \quad \frac{E_x}{E_n} = \frac{ab_x}{ab_n}$$

$$E_x = E_n \frac{ab_x}{ab_n}$$

В последней формуле

$$E_n = E_{20} - 0,0000406(t - 20) - 0,000001(t - 20)^2 \text{ в}$$

где E_{20} находят из паспорта нормального элемента, а ab_x и ab_n — опытными путем.

Для упрощения вычисления э. д. с. измерительная проволока берется несколько длиннее 100 см, и э. д. с. нормального элемента уравнивается при положении подвижного контакта на конце участка проволоки, по длине соответствующего величине э. д. с. нормального элемента при данной температуре, выраженной в милливольттах. Уравнивание э. д. с. нормального элемента достигается введением реостата, включенного в цепь проволоки и аккумулятора. Тогда

$$E_x = E_n \frac{ab_x}{ab_n} = 1018 \frac{ab_x}{1018} = ab_x$$

и искомая э. д. с. находится простым отсчетом длины отрезка измерительной проволоки, каждый миллиметр которой равен 1 мв.

Определение pH с водородным и хингидронным электродами

Для определения требуется следующая аппаратура: 1) аккумулятор на 4 в; 2) потенциометр; 3) нормальный элемент (Вестона); 4) стрелочный гальванометр чувствительностью $1 \cdot 10^{-7}$ а/дел; 5) стандартный электрод — каломельный; 6) водородный электрод; 7) хингидронный электрод.

Каломельный электрод. Каломельный электрод (рис. 11) готовят следующим образом. 20 мл продажной ртути помещают в делительную воронку емкостью 50 мл и обрабатывают при постоянном взбалтывании в течение 30 мин. 20 мл 1% раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ подкисленного несколькими каплями азотной кислоты. Затем отделяют ртуть от раствора, промывают ее несколько раз дистиллированной водой, переносят в фарфоровую чашку и высушивают, прикасаясь к ней фильтровальной бумагой. После этого фильтруют ртуть через бумажный фильтр, в котором сделано булавкой небольшое отверстие.

В чисто вымытый и высушенный сосуд формы, изображенной на рис 11, наливают очищенную ртуть, вставляют стеклянную трубку 1 с впаянной на конце ее платиновой проволокой и заполняют трубку ртутью так, чтобы конец проволоки в трубке был покрыт ею. Затем через сифон 2 осторожно засасывают раствор хлорида калия (0,1 н., 1 н. или насыщенный) с взмученной в нем каломелью, так чтобы в сифоне не осталось пузырьков и ртуть покрылась слоем каломели в 1—2 мм. Электрод наполняют почти доверху и закрывают верхнюю трубку краном 3 или резиновой трубкой с зажимом. Каломельный электрод закрепляют в штативе и опускают конец сифона 2 в сосуд с раствором хлорида калия такой же концентрации, какой заполнен сосуд.

Если применяется насыщенный раствор хлорида калия, то поверх слоя каломели помещают слой кристаллов хлорида калия.

Потенциал каломельного электрода зависит от концентрации хлорида калия и температуры (табл 20).

Водородный электрод. Водородный электрод состоит из платиновой пластинки, на которой электролитически сложен слой платиновой черни. Последняя обладает способностью адсорбировать на своей поверхности большие количества водорода, и поэтому такой платиновый электрод действует как водородный. При погружении этого электрода, насыщенного газообразным водородом, в водный раствор возникает потенциал, величина которого зависит от концентрации водородных ионов. *

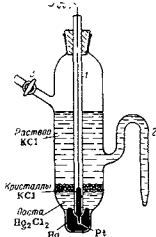


Рис. 11. Каломельный электрод

Потенциалы каломельных электродов (в)

ТАБЛИЦА 20

°С	Потенциалы каломельных электродов (в)			°С	Потенциалы каломельных электродов (в)		
	0,1 н. раствор КСl	1 н. раствор КСl	Насыщенный раствор КСl		0,1 н. раствор КСl	1 н. раствор КСl	Насыщенный раствор КСl
10	0,3374	0,2864	0,2536	35	0,3359	0,2804	0,2373
18	0,3369	0,2845	0,2483	38	0,3357	0,2797	0,2353
20	0,3368	0,2840	0,2471	40	0,3356	0,2792	0,2340
25	0,3365	0,2828	0,2438	50	0,3350	0,2768	0,2275
30	0,3362	0,2816	0,2405				

Покрытие платинового электрода чернью производят следующим образом. Электрод обрабатывают хромовой смесью, ополаскивают дистиллированной водой и опускают в раствор 1 г $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ и 0,007 г $Pb(CH_3COO)_2$ в 30 мл дистиллированной воды. Электрод соединяют с отрицательным полюсом аккумулятора (2 в); с положительным полюсом аккумулятора соединяют вспомога-

тельную платиновую проволоку. Через 5 мин (при платинировании бывших в употреблении электродов — через 1 мин) ополаскивают электрод дистиллированной водой, погружают его в разбавленный раствор серной кислоты и в течение 20—30 мин вновь пропускают ток от аккумулятора (электрод покрытый платиновой чернью соединяют с отрицательным полюсом аккумулятора). Затем электрод промывают дистиллированной водой и хранят его в ней до употребления.

Разность потенциалов между каломельным и водородным электродами в испытуемом растворе измеряется при непрерывном пропускании водорода.

На рис. 12 изображен водородный электрод с непрерывным током водорода. Постоянный потенциал, как правило, устанавливается в течение 2—3 мин.

Для производства измерений водородный электрод соединяют посредством агар-агарового сифона 1 с каломельным электродом через раствор хлорида калия той же концентрации, что и в каломельном электроде.

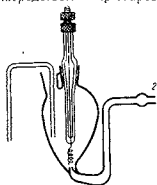


Рис. 12. Водородный электрод с непрерывным током водорода

раствором $HgCl_2$ и 5% раствором $KMnO_4$. При получении водорода электролитическим путем его очищают от кислорода пропусканием через склянку со щелочным раствором пирогаллола

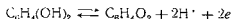
Потенциал водородного электрода H_2 условно принимают равным нулю, и вычисление pH производят по формуле

$$pH = \frac{-E}{0.059} = \frac{-E_x - E_0}{0.059}$$

Водородный электрод служит для стандартизации буферных растворов, калировки других электродов и т. п. С его помощью можно измерить pH растворов от 1 до 14.

Однако для измерения pH в природных водах водородный электрод во многих случаях неприменим, так как во время измерения он может смещать pH воды в щелочную сторону вследствие удаления углекислого газа непрерывным током водорода. Водородный электрод также неприменим к растворам, содержащим окислители и вещества, «отравляющие» платину (сероводород, соединения мышьяка и т. п.).

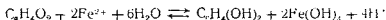
Хингидронный электрод. Хингидрон представляет соединение, состоящее из равных молекулярных количеств хинона и гидрохинона. При растворении небольших количеств хингидрона в воде устанавливается равновесие, выражаемое уравнением



Если в анализируемый раствор прибавить щепотку хингидрона и погрузить платиновый электрод (не покрытый платиновой чернью), то мы будем иметь электрод, ведущий себя как водородный с весьма слабым давлением водорода.

При применении хингидронного электрода значительно упрощается процесс электрометрического определения рН. Пользоваться хингидронным электродом можно при измерении рН < 9,0.

Точность определения рН хингидронным электродом понижается в значительно минерализованных водах. В некоторых случаях источником ошибок может быть химическое взаимодействие хингидрона с веществами, растворенными в воде. Так, например, с солями двувалентного железа хингидрон реагирует по уравнению



Для определения рН с помощью хингидронного электрода 20 мл испытуемой воды взбалтывают с небольшим количеством хингидрона и погружают в раствор платиновый нечерисный электрод. Последний соединяют с каломельным электродом через соединительный сосуд с раствором хлорида калия с помощью агар-агарового сифона и измеряют э. д. с.

При применении каломельного электрода, наполненного насыщенным раствором хлорида калия, рН вычисляют по формуле

$$pH = \frac{0,4552 - 0,00009(t - 25) - E_x}{0,0591 + 0,0002(t - 25)}$$

Измерение рН с помощью потенциометра типа ПВ-2 завода «Эталон» (рис. 13). Нормальный элемент Вестона, гальванометр и вспомогательную батарею присоединяют к соответствующим клеммам потенциометра (НЭ, I и ВВ). К клеммам А потенциометра присоединяют измеряемое напряжение. В цепи каломель — хингидрон при измерении рН от 1 до 8 хингидронный электрод приключают к положительной клемме, а каломельный электрод к отрицательной клемме.

При рН раствора более 8 необходимо полюсы электродов переменить и соответственно изменить в формуле для расчета знаки минус на плюс.

В цепи каломельный — водородный электрод последний приключают к отрицательной клемме. Каломельный электрод приключают к положительной клемме.

Работу начинают с установления рабочего тока потенциометра. Для этого измеряют температуру и рассчитывают э. д. с. нормального элемента для данной температуры по формуле:

$$E_t = E_{20} - 0,0000436(t - 20) - 0,00000095(t - 20)^2 + \\ + 0,00000001(t - 20)^3$$

Определив значение E_t , ставят переключатель нормального элемента $HЭ$ на контакт, номер которого равен числу десятичных долей вольта в значении э. д. с. нормального элемента. Например, если $E_t = 1,0183$, то переключатель $HЭ$ ставят на контакт 3. Затем

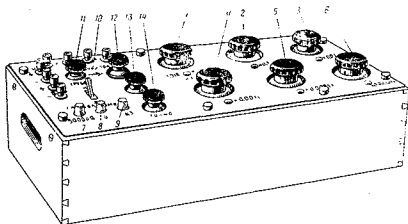


Рис. 13. Потенциометр типа ПВ-2 завода „Эталон“

переключатель 10 ставят в положение $HЭ$ и при кратковременном нажатии сначала кнопки 7 (50 000 ом) грубо, а затем и кнопки 8 точно — регулируют рабочий ток потенциометра с помощью сопротивлений 11, 12, 13, 14 от грубой до точной регулировки (как это показано на приборе стрелками) до тех пор, пока гальванометр не покажет отсутствия тока.

Тогда переключатель 10 ставят в положение X и вращают декадные рычаги 2 ($\times 0,1$ в), 3 ($\times 0,01$ в), 4 ($\times 0,001$ в), 5 ($\times 0,0001$ в), 6 ($\times 0,00001$ в) до тех пор, пока гальванометр снова не покажет отсутствия тока.

Искомая э. д. с. E_t находится путем умножения числа, полученного в каждом круглом окошечке против рукоятки, на число, обозначенное возле окошечка, и сложения всех результатов. Например, если показания всех декад соответственно 2, 1, 5, 6 и 9, то E_t будет

слагаться из следующих величин:

$$\begin{array}{rcl}
 2 \times 0,1 & = & 0,2 \text{ в} \\
 1 \times 0,01 & = & 0,01 \text{ в} \\
 5 \times 0,001 & = & 0,005 \text{ в} \\
 6 \times 0,0001 & = & 0,0006 \text{ в} \\
 9 \times 0,00001 & = & 0,00009 \text{ в} \\
 \hline
 \text{Сумма} & = & 0,21569 \text{ в}
 \end{array}$$

Определение рН со стеклянным электродом

Широко применяемый в последние годы стеклянный электрод является наилучшим для измерения рН в природных водах по сравнению с водородным и хингидронным электродами. Определение рН с помощью стеклянного электрода основано на измерении разности потенциалов, возникших на поверхности раздела стеклянной пленки и раствора.

С помощью стеклянного электрода можно точно измерить концентрацию водородных ионов в любых водах, за исключением сильнощелочных ($\text{pH} > 10$). Особенно ценен он в тех случаях, когда другими методами совсем невозможно точно определить рН, как например в водах, содержащих железо, сероводород, мышьяк, в незабуференных, в мутных и коллоидных растворах.

Стеклянные электроды изготавливают из специального стекла. Форма их изображена на рис. 14.

Внутри стеклянного электрода обычно наливают 0,1 н. раствор HCl, насыщенный хлоридом серебра, в который погружен платиновый электрод, также покрытый хлоридом серебра. Перед употреблением стеклянные электроды выдерживают в 0,1 н. растворе HCl в течение недели и хранят их также в 0,1 н. растворе HCl или в дистиллированной воде.

Стеклянный электрод, погруженный в испытуемый раствор, соединенный электролитическим мостиком с каломельным электродом, представляет собою элемент, э. д. с. которого зависит от рН испытуемого раствора. Э. д. с. подобного элемента настолько мала, что в качестве нулевого инструмента может служить чувствительный электростатический прибор, как например квадрантный электромтр Долежалека.

Весьма упрощается работа со стеклянным электродом при использовании потенциометров с ламповыми усилителями, позволяющими применять обычные стрелочные гальванометры чувствительностью 10^{-7} *а/дел.* Московский опытный завод контрольно-измерительных приборов (МОСКИП) изготавливает прибор подобного типа, который называется ламповым потенциометром ЛП-5 [22]. В потенциометр включен в качестве нуль-прибора стрелочный гальванометр чувствительностью $0,13 \cdot 10^{-6}$ *а/дел.*

Прибор ЛП-5 является универсальным и позволяет определять рН не только с помощью стеклянного, но и с хингидронным и дру-

гими электродами. Этим прибором можно также измерять окислительно-восстановительный потенциал и производить потенциометрическое титрование.

Э. д. с. цепи каломельный электрод — стеклянный электрод можно измерить потенциометром типа ПВ-2 (стр. 907), используя ламповый усилитель типа ЛУ-2 завода МОСКИП.

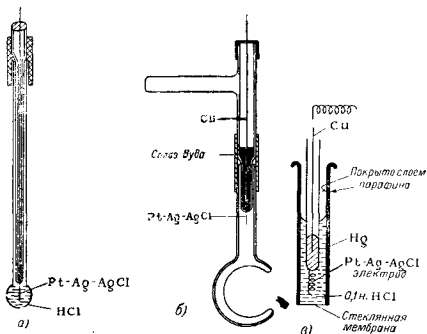


Рис. 14. Стеклянные электроды:

а — широкой, б — с воздушной мембраной, в — трубчатый

Прибор ЛП-5 и определение pH со стеклянным электродом.
 Прибор ЛП-5 состоит из потенциометра, усилителя, сухого элемента (З-СЛ-30), питающего потенциометрическую цепь, нормального элемента и электродного устройства.

Расположение ручек управления прибором, а также расположение индикаторной лампочки и гнезд для подключения электродов к прибору показаны на рис. 15, где:

R_1 — ручка измерительного реохорда;

R_2 — ручка температурного компенсатора; при измерениях устанавливается на значение, соответствующее температуре испытуемого раствора;

R_3 — ручка реостата «установка нуля» для введения поправки на асимметрию стеклянного электрода при измерении pH;

для поворота реостата ручка устанавливается в вертикальное положение;

R_1 — реостат для настройки потенциметрической цепи по нормальному элементу;

R_2 — реостат для настройки усилителя;

K — кнопка в центре ручки измерительного реохорда; нажимается только при проведении измерений; при проведении титрования кнопка фиксируется во включенном положении, что достигается нажатием и поворотом ее по часовой стрелке;

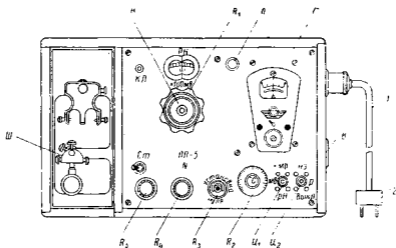


Рис. 15. Схема прибора ПП-5

Γ — гальванометр с чувствительностью $0,13 \cdot 10^{-6}$ *а/дел* шкалы;

$И_1$ — ключ, переключающий потенциметрическую схему на измерение в $+mв$ (для кислой среды), в $-mв$ (для щелочной среды) и в единицах рН;

$И_2$ — ключ, предназначенный для включения в потенциметрическую цепь сухого элемента (индекс P), для включения потенциметрической цепи на настройку по нормальному элементу (индекс $НЭ$) и для выключения сухого элемента из потенциметрической цепи (индекс $Выкл$);

L — индикаторная лампочка, сигнализирующая о подаче напряжения на усилитель;

$КЛ$ — гнездо для подключения каломельного электрода;

$Ст$ — гнездо для подключения стеклянного электрода.

К прибору прилагается комплект электродов, которые для работы не требуют никаких дополнительных операций по их

зарядке. При работе электроды закрепляются в специальные штативы III, размещенные в левом боковом отсеке футляра.

При измерениях необходимо следить, чтобы сосудик каломельного электрода был заполнен насыщенным раствором хлорида калия, причем уровень раствора хлорида калия должен быть выше уровня испытуемого раствора. При надобности следует доливать раствор хлорида калия. Резиновую пробочку, закупоривающую сосудик каломельного электрода, при измерениях надо открывать.

Перед применением стеклянный электрод должен в течение не менее 1—2 час. выдерживаться в дистиллированной воде или, будучи ежедневно в эксплуатации, храниться в ней постоянно. Дистиллированную воду необходимо периодически освежать. При измерениях надо следить за тем, чтобы жидкость внутри стеклянного электрода полностью заполняла шарик электрода, в противном случае электрод следует встряхнуть.

Подготовка к работе. Для подготовки прибора к работе следует:

1) соединить прибор с сетью переменного тока 127—220 в, для чего колодку 1 вставить в гнездо (127—220 в), а вилку 2, находящуюся на другом конце шнура, — в штепсельную розетку с напряжением 127—220 в; выключатель В переключить на индекс Вкл (при этом индикаторная лампочка должна зажечься); до производства измерения необходимо дать лампам прогреться в течение 5—10 мин.;

2) установить в штативы бокового отсека нужную пару электродов;

3) перед измерением тщательно промыть сосуды и электроды дистиллированной водой и ополоснуть их исследуемым раствором;

4) для опускания электродов в испытуемый раствор нажать штифт держателя электродов на большом штативе или отвернуть винт держателя малого штатива; при этом кончик каломельного и шарик стеклянного электродов должны быть погружены в раствор;

5) подключить электроды к прибору; в гнездо Ст вставить наконечник шнура стеклянного или платинового электрода, а в гнездо Кл — наконечник шнура каломельного электрода.

Настройка прибора. Настройка прибора заключается в настройке усилителя и потенциметрической части по нормальному элементу.

Перед включением прибора в сеть необходимо разарретировать гальванометр и корректором (при помощи отвертки) привести стрелку к нулю.

Для настройки усилителя надо через 5—10 мин. после включения прибора в сеть с помощью релостата R_5 установить стрелку гальванометра в нулевое положение.

Для настройки потенциметрической цепи необходимо:

1) ключ a_2 поставить в положение Р, благодаря чему сухой элемент будет включен в потенциметрическую цепь;

2) ключ u_1 , в зависимости от того, в каких единицах будут производиться измерения, поставить на соответствующий индекс: при измерении в милливольтях в кислой среде — на $+мв$, в щелочной среде — на $-мв$, а при измерении в единицах рН — на индекс рН; в последнем случае температурный компенсатор R_2 следует установить на значение, соответствующее температуре испытуемого раствора;

3) настроить потенциметрическую цепь по нормальному элементу, для чего ключ u_2 переключить, держать в положении $HЭ$, одновременно с помощью реостата R_4 установить стрелку гальванометра в нулевое положение.

Настройка считается правильной в том случае, когда при переключении ключа u_2 из положения P в положение $HЭ$ стрелка гальванометра сохраняет одно и то же нулевое положение. Если она отклоняется от нулевого положения, надо произвести дополнительную настройку: при положении ключа u_2 на P — реостатом R_6 , а при положении на $HЭ$ — реостатом R_4 .

Во всех случаях изменения положения температурного компенсатора или переключения ключа u_1 на другой индекс необходимо произвести настройку потенциметрической цепи по нормальному элементу.

При настройке прибора следует обратить внимание на кнопку K реохорда: она не должна быть заперта.

Измерение рН стеклянным электродом. Перед тем как производить измерение рН стеклянным электродом, необходимо откорректировать шкалу рН по буферному раствору с целью устранения ошибки потенциала асимметрии стеклянного электрода. Для этого надо налить в стаканчик буферный раствор с точно известным рН и опустить каломельный и стеклянный электроды в этот раствор. Желательно, чтобы величина рН буферного раствора при измерении щелочных растворов была близка к испытуемому раствору, а для кислых растворов лежала в пределах 1—7 рН и чтобы температура буферного раствора была близка к температуре испытуемого раствора.

Ключ u_1 надо установить в положение рН, а реостат температурной компенсации R_2 — на величину температуры буферного раствора; настроить прибор, как указано выше. Затем, вращая ручку реохорда R_1 , установить его на известную величину рН буферного раствора. Нажав кнопку K , надо вращать реостат R_3 до установки стрелки гальванометра на нуль. Затем следует вылить буферный раствор, тщательно промыть стаканчик и электроды дистиллированной водой, ополоснуть их испытуемым раствором, налить испытуемый раствор в стаканчик и опустить в него электроды. После этого следует установить температурный компенсатор на температуру испытуемого раствора и, нажав кнопку K , вращать ручку реохорда R_1 до тех пор, пока стрелка гальванометра не воз-

вернется к нулю. После этого надо произвести отсчет показания величины рН испытуемого раствора по шкале рехорда, на которой каждое мелкое деление равно 0,1 рН.

VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА E_h [27, 51]

Окислительно-восстановительный потенциал E_h представляет разность потенциалов между индифферентным платиновым или золотым электродом, погруженным в исследуемый раствор, и нормальным водородным электродом. Этот потенциал является мерой окислительно-восстановительной способности системы.

Величина окислительно-восстановительного потенциала может быть больше или меньше потенциала нормального водородного электрода, принятого равным нулю, и соответственно может принимать положительное или отрицательное значение.

Для процесса окисления E_h положительно, для процесса восстановления — отрицательно. Измеряется окислительно-восстановительный потенциал с помощью компенсационной схемы, причем электродом сравнения служит каломельный электрод.

Окислительно-восстановительный потенциал в природных водах

определяется на месте со всеми предосторожностями, исключающими доступ воздуха при взятии пробы и измерении E_h , чтобы избежать влияния кислорода.

Сосудом для измерения E_h (рис. 16) служит широкогорлая склянка емкостью примерно 50 мл, плотно закрытая резиновой пробкой, в которую вставлены две трубки 1 и 2 для ввода и вывода воды и трубка 3 с притертым колпачком на нижнем конце, наполненная насыщенным раствором хлорида калия и соединяющая испытуемый электрод с каломельным и платиновыми электродами 4 и 5.

Вводную трубку 1 сосуда погружают в испытуемый источник или соединяют с большой бутылкой, в которую набрана со всеми предосторожностями вода, и дают протечь воде через сосуд в течение 5 мин. Затем закрывают зажимами обе трубки, соединяют испытуемый раствор с каломельным электродом и измеряют э. д. с. элемента. Техника измерения описана на стр. 907.

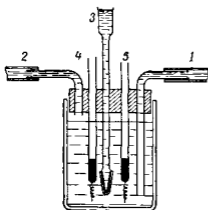


Рис. 16. Сосуд для измерения окислительно-восстановительного потенциала

Устанавливается потенциал не сразу, и измерения производят через каждые 15—20 мин. до тех пор, пока четыре последующие определения не дадут совпадающих значений э. д. с.

Определение считается надежным, если измерения с различными электродами дают близкие показания. Показания должны различаться между собой не более чем на 5 мв. Из отдельных определений берется среднее значение.

Если при измерении платиновый электрод приключен к положительному полюсу, то

$$E_h = + \text{измеренная э. д. с.} + \text{потенциал каломельного электрода при температуре опыта}$$

Если при измерении платиновый электрод приключен к отрицательному полюсу, то

$$E_h = - \text{измеренная э. д. с.} + \text{потенциал каломельного электрода при температуре опыта}$$

VIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Определение двуокиси углерода производится объемным, газометрическим и весовым методами.

Объемный метод используется по преимуществу в полевых условиях: он применяется для неокрашенных вод, содержащих не более 200 мг CO_2 в 1 л, с жесткостью, не превышающей 10 мг-экв, и общей минерализацией не более нескольких грамм в 1 л.

Газометрический метод [55] имеет значительно большее применение. Он может быть использован в полевых и в стационарных условиях. Определение выполняется из специальной пробы — «зарядки», взятой на месте (см. стр. 878). Метод применим для любых природных вод, содержащих 50 мг (и более) CO_2 в 1 л.

Наиболее точным, но в то же время длительным и трудоемким является весовой метод определения.

1. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Метод основан на титровании растворенной двуокиси углерода 0,05 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина



Конец титрования должен закончиться при pH раствора $\sim 8,4$, что узнается по появлению исчезающей в течение 5 мин. слабой розовой окраски. Дальнейшее прибавление щелочи приводит к образованию карбоната, отчего раствор окрашивается (но не очень резко) в более яркий цвет. Конец реакции при небольшом навыке устанавливается довольно легко.

В ряде случаев для указанной цели рекомендуют пользоваться в качестве сравнения раствором, приготовляемым следующим обра-

зом. В мерной колбе емкостью 200 мл растворяют 2 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2,00 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, прибавляют 2 мл конц. HCl и доводят до метки дистиллированной водой. Разбавлением 20 мл полученного раствора до 200 мл испытуемой водой получают требуемый раствор для сравнения.

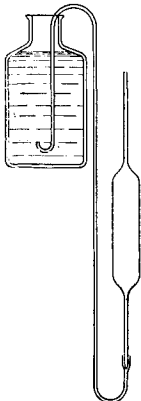


Рис. 17. Отбор воды пипеткой без засасывания

Проба воды для определения двуокси углерода отбирается со всеми предосторожностями, исключаящими ее потерю.

Если вода отбиралась пробоотборником, то склянку для титрования наполняют до метки 100 мл из пробоотборника через резиновую трубку, доходящую до дна склянки. Если проба отобрана с поверхности водоема ведром, то склянку наполняют водой точно до метки 100 мл с помощью сифона.

Отбор воды пипеткой без засасывания производят также с помощью сифона, при этом пипетка наполняется снизу (рис. 17). Некоторому объему воды дают стечь через верх пипетки, доводят уровень воды в ней до черты и выливают воду в колбу для титрования. Кончик пипетки при этом должен находиться все время ниже уровня воды в колбе.

Склянка для титрования закрывается резиновой пробкой с двумя отверстиями— для бюретки и для трубки с крапом. Во время титрования кран, как правило, закрыт.

Для получения точных результатов производят два определения: первое ориентировочное и второе окончательное.

Ориентировочное определение. В склянку, содержащую 100 мл испытуемой воды, прибавляют 0,3—0,5 г мелкозерстой сегнетовой соли (или 1 мл 30% раствора ее) и 1 мл 0,1% спиртового раствора фенолфталеина и титруют 0,05 н. раствором NaOH ¹ до появления устойчивой слабозеленой окраски.

Окончательное определение. В склянку отмеривают 0,05 н. раствор NaOH в количестве, израсходованном на первое титрование, прибавляют 1 мл 30% раствора сегнетовой соли, 100 мл воды, 1 мл 0,1% раствора фенолфталеина и дотитровывают 0,05 н. раствором NaOH до слабозеленой окраски, не исчезающей в течение 5 мин.

¹ Нормальность раствора едкого натра устанавливается по фенолфталеину.

Содержание двуокиси углерода X вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,05 \cdot 44 \cdot 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

где V — объем 0,05 н. раствора NaOH , израсходованный на определение двуокиси углерода, мл;

V_1 — объем анализируемой воды, мл;

44 — количество двуокиси углерода, отвечающее 1 мл нормального раствора NaOH , мг.

2. ГАЗОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Метод основан на связывании двуокиси углерода и иона HCO_3^- гидратом окиси бария с последующим разложением образовавшегося карбоната соляной кислотой и измерении объема выделившегося углекислого газа.

Определение производят в приборе (рис. 18), который состоит из банки 1 емкостью 200—250 мл, измерительного стеклянного цилиндра 2, буферного резервуара 3 и реакционного сосудика 4 объемом 15 мл с меткой на 10 мл, имеющего отверстие для наполнения соляной кислотой.

На сосудик 4 надевается резиновая пробка, которая герметически соединяет его с банкой 1. Верхняя часть сосудика соединена резиновой трубкой с нижним концом трубки, впаянной внутрь измерительного цилиндра 2.

Калибровка прибора. Измерительный цилиндр 2 наполняют насыщенным раствором хлорида натрия,¹ следя при этом за тем, чтобы в нем, а также в паружной трубке не осталось пузырьков воздуха. В банку прибора вносят 400 мг мелкоизмельченного химически чистого карбоната кальция² и вливают 150 мл дистиллированной воды. Реакционный сосудик наполняют из пипетки соляной кислотой (2 : 1) до метки, обтирают фильтровальной бумагой, осторожно вставляют в банку прибора и плотно закрепляют в горле банки с помощью надетой на него резиновой пробки.

Проверяют герметичность прибора, наблюдая за уровнем раствора в наружной трубке цилиндра. Если в течение нескольких минут уровень не будет снижаться, можно считать, что прибор достаточно герметичен. В противном случае пробку прижимают плотнее или заменяют резиновую трубку.

Из цилиндра по каплям спускают раствор хлорида натрия до совпадения уровней жидкости в цилиндре и наружной трубке. Записывают высоту уровня жидкости в цилиндре по верхнему мениску. Наклоняя сосудик, выливают в колбу небольшое количество соляной кислоты, после чего колбу встряхивают. Образующийся газ

¹ Раствор хлорида натрия должен быть насыщен углекислым газом. Для этого перед калибровкой разлагают соляной кислотой в банке 1 примерно 300—400 мг CaCO_3 способом, описанным ниже.

² При применении продажного препарата карбоната кальция необходимо проверить содержание в нем двуокиси углерода весовым методом.

зом. В мерной колбе емкостью 200 мл растворяют 2 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2,00 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, прибавляют 2 мл конц. HCl и доводят до метки дистиллированной водой. Разбавлением 20 мл полученного раствора до 200 мл испытуемой водой получают требуемый раствор для сравнения.

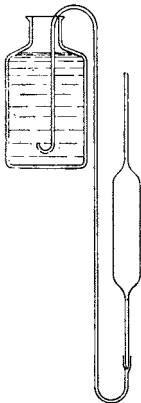


Рис. 17. Отбор воды пипеткой без засасывания

Проба воды для определения двуокиси углерода отбирается со всеми предосторожностями, исключаящими ее потерю.

Если вода отбиралась пробоотборником, то склянку для титрования наполняют до метки 100 мл из пробоотборника через резиновую трубку, доходящую до дна склянки. Если проба отобрана с поверхности водоема ведром, то склянку наполняют водой точно до метки 100 мл с помощью сифона.

Отбор воды пипеткой без засасывания производят также с помощью сифона, при этом пипетка наполняется снизу (рис. 17). Некоторому объему воды дают стечь через верх пипетки, доводят уровень воды в ней до черты и выливают воду в колбу для титрования. Кончик пипетки при этом должен находиться все время ниже уровня воды в колбе.

Склянка для титрования закрывается резиновой пробкой с двумя отверстиями— для бюретки и для трубки с краном. Во время титрования кран, как правило, закрыт.

Для получения точных результатов производят два определения: первое ориентировочное и второе окончательное.

Ориентировочное определение. В склянку, содержащую 100 мл испытуемой воды, прибавляют 0,3—0,5 г мелкоистертой сегнетовой соли (или 1 мл 30% раствора ее) и 1 мл 0,1% спиртового раствора фенолфталеина и титруют 0,05 н. раствором NaOH ¹ до появления устойчивой слаб розовой окраски.

Окончательное определение. В склянку отмеривают 0,05 н. раствор NaOH в количестве, израсходованном на первое титрование, прибавляют 1 мл 30% раствора сегнетовой соли, 100 мл воды, 1 мл 0,1% раствора фенолфталеина и дотитровывают 0,05 н. раствором NaOH до слаб розовой окраски, не исчезающей в течение 5 мин.

¹ Нормальность раствора едкого натра устанавливается по фенолфталеину.

Содержание двуокиси углерода X вычисляют по формуле

$$X = \frac{V_{0,05} \cdot 41 \cdot 1000}{V_1} \text{ мг./л.}$$

где V — объем 0,05 н. раствора NaOH, израсходованный на определение двуокиси углерода, мл;

V_1 — объем анализируемой воды, мл;

41 — количество двуокиси углерода, отвечающее 1 мл нормального раствора NaOH, мг.

2. ГАЗОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Метод основан на связывании двуокиси углерода и иона HCO_3^- гидратом окиси бария с последующим разложением образовавшегося карбоната соляной кислотой и измерении объема выделившегося углекислого газа.

Определение производят в приборе (рис. 18), который состоит из банки 1 емкостью 200—250 мл, измерительного стеклянного цилиндра 2, буферного резервуара 3 и реакционного сосудика 4 объемом 15 мл с меткой на 10 мл, имеющего отверстие для наполнения соляной кислотой.

На сосудик 4 надевается резиновая пробка, которая герметически соединяет его с банкой 1. Верхняя часть сосудика соединена резиновой трубкой с нижним концом трубки, впаянной внутрь измерительного цилиндра 2.

Калибровка прибора. Измерительный цилиндр 2 наполняют насыщенным раствором хлорида натрия, ¹ следя при этом за тем, чтобы в нем, а также в наружной трубке не осталось пузырьков воздуха. В банку прибора вносят 400 мг мелконизмельченного химически чистого карбоната кальция ² и вливают 150 мл дистиллированной воды. Реакционный сосудик наполняют из пипетки соляной кислотой (2 : 1) до метки, обтирают фильтровальной бумагой, осторожно вставляют в банку прибора и плотно закрепляют в горле банки с помощью надстой на него резиновой пробки.

Проверяют герметичность прибора, наблюдая за уровнем раствора в наружной трубке цилиндра. Если в течение нескольких минут уровень не будет снижаться, можно считать, что прибор достаточно герметичен. В противном случае пробку прижимают плотнее или заменяют резиновую трубку.

Из цилиндра по каплям спускают раствор хлорида натрия до совпадения уровней жидкости в цилиндре и наружной трубке. Записывают высоту уровня жидкости в цилиндре по верхнему мениску. Наклоняя сосудик, выливают в колбу небольшое количество соляной кислоты, после чего колбу встряхивают. Образующийся углекис-

¹ Раствор хлорида натрия должен быть насыщен углекислым газом. Для этого перед калибровкой разлагают соляной кислотой в банке 1 примерно 300—400 мг CaCO_3 способом, описанным ниже.

² При применении продажного препарата карбоната кальция необходимо проверить содержание в нем двуокиси углерода весовым методом.

кислый газ вытесняет часть раствора хлорида натрия в наружную трубку и буферный резервуар.

Раствор хлорида натрия спускают через кран, пока уровни растворов в наружной трубке и в цилиндре вновь не сравняются.

Операции выливания соляной кислоты сосудика в банку прибора и спускания раствора хлорида натрия продолжают до тех пор, пока карбонат кальция не разложится и уровень раствора в измерительном цилиндре не перестанет снижаться. После этого отмечают высоту уровня жидкости в цилиндре также по верхнему мениску.

Калибровку прибора повторяют с навеской карбоната кальция в 200 мг и 100 мг. Вычисляют цену одного деления шкалы прибора, т. е. определяют, какому числу миллиграммов углекислого газа соответствует 1 мм шкалы.

Цену деления *A* вычисляют до второго десятичного знака по формуле

$$A = \frac{a}{h}$$

где *a* — количество углекислого газа во взятой навеске карбоната кальция, мг;
h — разность между начальной и конечной высотами раствора в приборе, мм.

Ход анализа. Определение производят из специально набранной у водоема пробы воды (стр. 877).

Колбу с пробой воды взвешивают и добавляют в нее до метки дистиллированную воду, лишенную двуокиси углерода. В реакционный сосудик наливают соляную кислоту (2 : 1), колбу соединяют с прибором и далее выполняют операции, описанные выше («Калибровка прибора»).

Содержание свободной двуокиси углерода *X* вычисляют по формуле

$$X = \frac{1000hA}{a} - (B-4) \text{ мг/кг}$$

где *a* — вес воды, взятой для определения, г;
h — разность между начальной и конечной высотами раствора в приборе, мм;
A — цена одного деления прибора, мг CO₂;
B — число миллиграмм-эквивалентов иона HCO₃⁻ в 1 кг воды.

Рис. 18. Прибор для газометрического определения двуокиси углерода

Примечание. Содержание свободной двуокиси углерода более точно вычисляют путем приведения объема, выраженного величиной *h*, к нормальным

12 час. на механической мешалке или оставляют стоять на неделю; в последнем случае пробу взмучивают несколько раз в день.

По окончании операции «насыщения» часть воды отфильтровывают через сухой фильтр, отбирают пипеткой 50 мл прозрачного фильтрата и определяют в нем общую щелочность титрованием 0,1 н. раствором HCl (стр. 974). Одновременно определяют щелочность этой же воды, не взаимодействовавшей с карбонатом кальция.

Содержание агрессивной двуокиси углерода X вычисляют по формуле

$$X = (V - V_1) N 22 \cdot 20 \text{ мг/л}$$

где V — объем соляной кислоты нормальности N , израсходованный на титрование щелочности в 50 мл воды после взбалтывания ее с карбонатом кальция, мл;

V_1 — объем соляной кислоты нормальности N , израсходованный на титрование щелочности в 50 мл воды, не взаимодействовавшей с карбонатом кальция, мл;

22 — количество двуокиси углерода, отвечающее 1 мл 1 н. раствора HCl, мг.

Если V оказывается равным V_1 или меньше его, это значит, что исследуемая вода не обладает способностью растворять карбонат кальция.

Содержание карбоната кальция X_1 , растворимого в 1 л испытуемой воды, вычисляют по формуле

$$X_1 = X 2,273 \text{ мг/л.}$$

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АГРЕССИВНОЙ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА РАСЧЕТНЫМ ПУТЕМ

Определение агрессивной двуокиси углерода производят с помощью табл. 21 следующим образом. Складывают найденные количества свободной и связанной CO_2 (последнюю получают путем умножения числа миллиграмм-эквивалентов HCO_3^- на 22). Сумму находят в графе А; цифра рядом в графе Б дает сумму связанной и агрессивной CO_2 . Вычитая из последней величины найденное количество связанной CO_2 , получают количество агрессивной CO_2 .

Пример. Содержание свободной CO_2 — 60 мг/л; содержание иона HCO_3^- — 277 мг/л = 4,55 мг-эква. Содержание связанной CO_2 — $4,55 \times 22 = 100$ мг/л. Сумма свободной и связанной CO_2 — 160 мг/л; находим эту цифру по табл. 21 в графе А. Ей соответствует в графе Б цифра 118,1. Получаем количество агрессивной двуокиси углерода

$$118,1 - 100 = 18,1 \text{ мг/л}$$

X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА, РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ

В щелочном растворе гидрат закиси марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окисляется кислородом с образованием двуокиси марганца. Последняя окисляет соляную кислоту, выделяя свободный хлор. В присутствии иодида калия хлор вытесняет эквивалентное количество иода, который оттитровывается раствором тиосульфата натрия.

Ход анализа. В пробу воды для определения кислорода, отобранную на месте (стр. 879), прибавляют 5 мл HCl (2:1) и, закрыв

склянку, взбалтывают. Жидкость, окрашенную в желтый цвет (от выделившегося иода), переливают в коническую колбу и титруют иод 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до слабожелтой окраски. Затем прибавляют 1 мл 1% раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания.

Содержание кислорода X вычисляют по формуле

$$X = \frac{VN_8 \cdot 1000}{V_1 - V_2} \text{ мг/л}$$

где V — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл;

N — нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

V_1 — объем пробы воды, мл;

V_2 — объем прибавленных реактивов ($\text{MnCl}_2 + \text{NaOH} + \text{KI}$), мл;

8 — количество кислорода, отвечающее 1 мл 1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл.

Наряду с полученным результатом отмечают температуру воды при взятии пробы. Результаты следует сравнить с таблицей растворимости кислорода в воде при различных температурах и атмосферном давлении (табл. 22). Содержание растворенного кислорода в исследуемой воде не может превышать указанных в таблице величин.

Для пересчета веса кислорода (в мг) на объем (в мл) приведенные в табл. 22 величины умножают на 0,7.

ТАБЛИЦА 22

Растворимость кислорода в воде при различных температурах и давлении 760 мм (мг/л)

°С	мг/л	°С	мг/л	°С	мг/л
0,0	14,70	10,5	11,35	20,5	9,31
0,5	14,50	11,0	11,23	21,0	9,23
1,0	14,30	11,5	11,11	21,5	9,14
1,5	14,11	12,0	10,99	22,0	9,06
2,0	13,92	12,5	10,87	22,5	8,98
2,5	13,74	13,0	10,76	23,0	8,91
3,0	13,56	13,5	10,65	23,5	8,83
3,5	13,39	14,0	10,54	24,0	8,76
4,0	13,22	14,5	10,43	24,5	8,69
4,5	13,05	15,0	10,33	25,0	8,62
5,0	12,89	15,5	10,23	25,5	8,55
5,5	12,73	16,0	10,13	26,0	8,48
6,0	12,58	16,5	10,03	26,5	8,41
6,5	12,43	17,0	9,93	27,0	8,35
7,0	12,29	17,5	9,83	27,5	8,28
7,5	12,14	18,0	9,74	28,0	8,22
8,0	12,00	18,5	9,65	28,5	8,16
8,5	11,86	19,0	9,56	29,0	8,10
9,0	11,73	19,5	9,47	29,5	8,04
9,5	11,60	20,0	9,39	30,0	7,98
10,0	11,47				

XI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ H_2S , HS^- , $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-}

В природных водах наряду со свободным сероводородом могут присутствовать гидросульфид-ион, тиосульфат- и сульфит-ионы. Содержание последних двух ионов невелико, и при обычных анализах определение их не производится. Содержание гидросульфид-иона может колебаться в широких пределах.

Содержание свободного сероводорода обычно определяют расчетным путем по формуле Ауэрбаха, основанной на совместном рассмотрении сульфидного и карбонатного щелочно-кислотных равновесий. Примерное содержание в воде сероводорода и сульфид-иона, зная их общее содержание, можно рассчитать по таблице зависимости концентрации свободного сероводорода от величины pH [29].

Общее содержание соединений серы, окисляемых иодом ($H_2S + HS^- + S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$), определяют объемным иодометрическим методом непосредственно на месте взятия пробы. Общее содержание сероводорода и сульфид-иона определяют из специально взятой для этой цели пробы (стр. 878). Образующийся сульфид кадмия разлагается кислотой, и выделяющийся сероводород поглощается титрованным раствором иода.

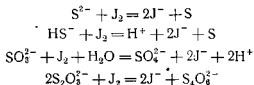
Тиосульфат- и сульфит-ионы определяются по методу Куртенакера, описанному на стр. 925.

1. КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА

Присутствие сероводорода устанавливают по свойственному этому газу запаху или с помощью реактивной бумажки, пропитанной насыщенным раствором ацетата свинца. Реактивная бумажка, смоченная дистиллированной водой, помещенная над испытуемой водой, содержащей сероводород, чернеет вследствие образования сульфида свинца.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ, ОКИСЛЯЕМЫХ ИОДОМ

При действии раствора иода на связанный и свободный сероводород и соли сернистой и тиосерной кислот происходит окисление последних



Вследствие летучести свободного сероводорода производят два определения: ориентировочное и точное.

Ориентировочное определение. В склянку (350—400 мл) с притертой пробкой всыпают 1—2 г КJ, растворяют его в небольшом объеме дистиллированной воды и вливают туда отмеренный объем (100—200 мл) исследуемой воды из источника. Затем прибавляют 1 мл 1% раствора крахмала и титруют, в зависимости от предполагаемого содержания сероводорода, 0,01 н. или 0,05 н. раствором J_2 до появления голубой окраски, не исчезающей при энергичном встряхивании.

Точное определение. В склянку с притертой пробкой вносят 1—2 г КJ, растворяют его в небольшом объеме дистиллированной воды и отмеривают из бюретки 0,01 н. раствора J_2 на 0,5—1 мл больше, чем было израсходовано на ориентировочное титрование. Сразу же вливают отмеренный объем испытуемой воды, прибавляют 1 мл 1% крахмала, тщательно взбалтывают, закрыв склянку притертой пробкой, и оттитровывают избыток иода 0,01 н. раствором $Na_2S_2O_3$.

Общее содержание соединений серы X , окисляемых иодом, выраженное по сероводороду, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(VN - V_1N_1) \cdot 17 \cdot 1000}{V_2} \text{ мг/л}$$

где V — объем прибавленного раствора иода, мл;

N — нормальность раствора иода;

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование избытка раствора иода, мл;

N_1 — нормальность раствора тиосульфата натрия;

V_2 — объем исследуемой воды, мл;

17 — количество сероводорода, отвечающее 1 мл 1 н. раствора J_2 , мг.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА И ГИДРОСУЛЬФИД-ИОНА В СПЕЦИАЛЬНО ВЗЯТОЙ ПРОБЕ

Специально взятая на месте проба (стр. 878) включает всю имевшуюся в воде сульфидную серу в виде осадка сульфида кадмия. Сероводород, выделяющийся при разложении сульфида кадмия кислотой, определяют иодометрическим методом.

Ход анализа. Взвешивают склянку с зарядкой, взятой на месте. После того как осадок хорошо отстоится, сливают сифоном прозрачный слой жидкости и переносят осадок (с остатками жидкости) в колбу прибора для определения сероводорода.

Если при перенесении осадка в колбе для разложения оказалось много жидкости и для прибавления соляной кислоты не остается места, необходимо после отстаивания слить сифоном прозрачный слой жидкости. Описание прибора и техника определения приведены на стр. 185.

**4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и $(H_2S + HS^-)$
ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ**

Метод основан на связывании сероводорода и сульфид-иона солями цинка, а сульфит-иона — формальдегидом с последующим нодометрическим определением. Всего производится три титрования.

1. В 100 мл воды определяют общее содержание $H_2S + HS^- + S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$, как указано на стр. 923.

2. В мерную колбу объемом 250 мл вливают 12—13 мл чистого глицерина, 20—25 мл свежеприготовленной кашицы карбоната цинка¹ и 200 мл испытуемой воды. Колбу доливают до метки 5% раствором глицерина, взбалтывают и дают постоять 10 мин. При этом сульфид- и гидросульфид-ионы связываются карбонатом цинка



Раствор фильтруют через сухие фильтры в две колбы емкостью 100 мл каждая.

К первой порции фильтрата (100 мл) прибавляют 1—2 г KJ, 4 мл 50% раствора CH_3COOH , 1 мл 1% раствора крахмала и титруют ($S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$) 0,01 н. раствором J_2 .

3. Ко второй порции фильтрата прибавляют 2 мл 40% раствора формалина (для связывания SO_3^{2-}), 3 мл 50% раствора CH_3COOH , 1—2 г KJ, 1 мл 1% раствора крахмала и титруют $S_2O_3^{2-}$ 0,01 н. раствором J_2 .

Расчет производят по формулам

$$X_1 = \frac{VN112,14 \cdot 1000}{80}$$

$$X_2 = \frac{(V_1N - VN) 40,01 \cdot 1000}{80}$$

$$X_3 = \left(\frac{V_2N 1000}{100} - \frac{V_1N 1000}{80} \right) 17$$

где X_1 — количество $S_2O_3^{2-}$, мг/л воды;

X_2 — количество SO_3^{2-} , мг/л воды;

X_3 — количество $(H_2S + HS^-)$, мг/л воды;

V — объем раствора ноды нормальности N , израсходованный на определение $S_2O_3^{2-}$ в 80 мл воды, мл;

V_1 — объем раствора ноды нормальности N , израсходованный на определение ($S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$) в 80 мл воды, мл;

V_2 — объем раствора ноды нормальности N , израсходованный на титрование $(H_2S + HS^- + S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-})$ в 100 мл воды, мл.

112,14 — количество $S_2O_3^{2-}$, отвечающее 1 мл 1 н. раствора J_2 , мг;

40,04 — количество SO_3^{2-} , отвечающее 1 мл 1 н. раствора J_2 , мг;

17 — количество H_2S , отвечающее 1 мл 1 н. раствора J_2 , мг.

¹ Кашицу карбоната цинка получают смешением равных объемов 15% раствора $ZnSO_4$ и 16% раствора Na_2CO_3 . Кашица должна иметь щелочную реакцию по фенолфталеину.

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА И ГИДРОСУЛЬФИД-ИОНА РАСЧЕТОМ ПО ФОРМУЛЕ АУЭРБАХА

Чтобы определить, какая часть сероводорода находится в свободном состоянии и какая в связанном, зная их общее содержание, пользуются формулой, предложенной Ауэрбахом,¹

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{1,82S + C - 0,82B \pm \sqrt{(1,82S + C - 0,82B)^2 - 3,28S(S + C - B)}}{1,64}$$

где $[\text{H}_2\text{S}]$ — концентрация свободного сероводорода, ммоль/л;

S — общее количество сероводорода ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$), ммоль/л;

C — общее количество $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$, ммоль/л;

B — общая щелочность, мг-экв/л.

Пример расчета. 1. Общее количество сероводорода ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$), определенное титрованием раствором иода (стр. 923), равно 86,6 мг/л = 2,54 ммоль/л = S .

2. Общее количество CO_2 , определенное по методу, описанному на стр. 917—919, равно 290 мг/л = 6,59 ммоль/л = C .

3. Общая щелочность, определенная по методу, описанному на стр. 974, равна 5,82 мг-экв/л = B .

Подставляя в формулу Ауэрбаха значения S , C и B , получаем

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{S}] &= \frac{1,82 \cdot 2,54 + 6,59 - 0,82 \cdot 5,82 \pm \sqrt{(1,82 \cdot 2,54 + \\ &\sqrt{+ 6,59 - 0,82 \cdot 5,82})^2 - 3,28 \cdot 2,54(2,54 + 6,59 - 5,82)}}{1,64} = \\ &= \frac{6,441 \pm \sqrt{13,92}}{1,64} = 1,65 \text{ ммоль/л} \end{aligned}$$

Так как общее количество сероводорода S равно 2,54 ммоль/л, то содержание связанного сероводорода и гидросульфид-иона (HS^-) равно

$$2,54 - 1,65 = 0,89 \text{ ммоль/л или } 0,89 \text{ мг-экв/л}$$

Общая щелочность B отвечает сумме миллиграмм-эквивалентов связанного сероводорода и связанной угольной кислоты. Отсюда находим содержание HCO_3^-

$$[\text{HCO}_3^-] = 5,82 - 0,89 = 4,93 \text{ ммоль/л или } 4,93 \text{ мг-экв/л}$$

Содержание свободной CO_2 равно

$$[\text{CO}_2] = 6,59 - 4,93 = 1,66 \text{ ммоль/л}$$

В. ОРИЕНТИРОВОЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА И ГИДРОСУЛЬФИД-ИОНА ПО ВЕЛИЧИНЕ pH

Зная общее содержание свободного и связанного сероводорода, можно по величине pH испытуемой воды с помощью табл. 23 судить об их примерном соотношении.

¹ Величины коэффициентов, входящих в формулу, соответствуют значениям константы диссоциации $\text{H}_2\text{S} = K_S = 5,7 \cdot 10^{-8}$ и константы диссоциации $\text{H}_2\text{CO}_3 = K_C = 3,0 \cdot 10^{-7}$.

ТАБЛИЦА 23

Зависимость между величиной pH и содержанием свободного сероводорода

pH	Свободный сероводород, % к общему содержанию	pH	Свободный сероводород, % к общему содержанию	pH	Свободный сероводород, % к общему содержанию
5,0	100	6,9	68	8,0	15
5,5	97	7,0	64	8,1	12
6,0	95	7,1	60	8,2	9
6,1	93	7,2	55	8,3	7
6,2	91	7,3	50	8,4	5
6,3	89	7,4	45	8,5	4
6,4	86	7,5	40	8,7	3
6,5	83	7,6	35	9,0	2
6,6	80	7,7	30	9,5	1
6,7	76	7,8	25	9,9	0
6,8	72	7,9	20		

XII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА

Определение сухого остатка в гидрохимическом анализе имеет большое практическое значение. Эта величина позволяет не только характеризовать общую минерализацию воды, но и контролировать качество выполненного анализа, так как при правильно выполненном анализе общее содержание найденных веществ должно быть близко к величине сухого остатка.

Во всех водах, кроме купоросных, сухой остаток получается выпариванием воды с содой. В купоросных водах сухой остаток получается выпариванием с серной кислотой. Объем воды на определение берется с таким расчетом, чтобы вес сухого остатка составлял не менее 50 мг и не более 500 мг.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА С СОДОЙ

Определение сухого остатка простым выпариванием воды и последующим высушиванием при 105—110° дает неудовлетворительные результаты вследствие гидролиза и гигроскопичности хлоридов магния и кальция и трудной отдачи кристаллизационной воды сульфатами кальция и магния.

Эти недостатки устраняются прибавлением к выпариваемой воде навески химически чистого карбоната натрия. При этом хлориды и сульфаты кальция и магния переходят в карбонаты и полное обезвоживание сухого остатка легко достигается.

Ход анализа. Отмеренный объем отфильтрованной воды выпаривают досуха на водяной бане в фарфоровой (или платиновой) чашке, предварительно взвешенной с 0,2—0,4 г Na_2CO_3 .

Полученный сухой остаток на некоторое время оставляют подсушиваться на водяной бане, после чего чашку накрывают часовым стеклом и помешают в термостат (температуру которого постепенно повышают до 150—180°) на 2—3 часа. После охлаждения в эксикаторе чашку взвешивают и снова помешают в термостат на 1 час. При вторичном взвешивании, ввиду некоторой гигроскопичности осадка, рекомендуется сначала поставить на весы разновес, отвешивающий первому взвешиванию, а потом уже чашку с осадком. Если разность между двумя взвешиваниями не будет превышать $\pm 0,001$ г, определение сухого остатка можно считать законченным; в противном случае операцию высушивания следует повторить.

Разность в весе между чашкой с сухим остатком и чашкой с содой равна весу сухого остатка во взятом для определения объеме воды.

Полученный таким образом сухой остаток в подавляющем большинстве случаев довольно близок к общему содержанию минеральных составных частей воды, найденных анализом. Обычно это расхождение не превышает нескольких процентов. Большое расхождение указывает на ошибку в анализе, на большое количество органических веществ или, наконец, на содержание в воде каких-либо компонентов помимо определявшихся при анализе.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА ВЫПАРИВАНИЕМ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Определение сухого остатка в природных водах выпариванием с серной кислотой основано на переводе всех солей, растворенных в воде, в сульфаты (железа, алюминия и др.). При последующем удалении избытка серной кислоты и прокаливании сухого остатка до постоянного веса железо и алюминий будут взвешены в виде окислов — Fe_2O_3 и Al_2O_3 .

Однако определение сухого остатка этим методом в купоросных водах не дает удовлетворительных результатов, так как превращение значительных количеств сульфатов железа и алюминия в окислы требует продолжительного прокаливания и высокой температуры; при этих условиях возможно разложение других солей. Нами метод выделения сухого остатка был видоизменен [36]. Для удаления избытка серной кислоты высушивание ведется при 360—380°. В таком сульфатном сухом остатке железо и алюминий взвешиваются в виде сульфатов. При этом железо необходимо предварительно окислить до трехвалентного.

Ход анализа. Во взвешенную платиновую или фарфоровую чашку отмеривают такой объем воды, чтобы в нем содержалось не более 1 г солей, после чего прибавляют 1—2 мл 5% раствора перекиси водорода и закрывают чашку часовым стеклом. Когда прекратится бурное выделение кислорода, обмывают стекло дистилли-

рованной водой, прибавляют 1—2 мл H_2SO_4 (1:2) и выпаривают раствор на водяной бане до маслообразной консистенции.

Затем чашку переносят на асбестовую сетку и осторожно нагревают до полного прекращения выделения паров серной кислоты, после чего, снова смочив сухой остаток концентрированной серной кислотой, вторично нагревают на асбестовой сетке до прекращения выделения паров серной кислоты. Последняя операция необходима для перевода основного сульфата окисного железа в среднюю соль. После вторичной обработки серной кислотой сухой остаток нагревают в термостате при 360—380° в течение 1,5—2 час. Полученный сухой остаток содержит все металлы, находящиеся в воде, в виде сульфатов, причем железо в виде сульфата окиси, а натрия в виде бисульфата.

В целях контроля анализа результаты, полученные экспериментально, сравнивают с результатами вычисления содержания сульфатного сухого остатка путем соединения всех найденных катионов в воде с эквивалентным количеством сульфат-иона, учитывая, что железо в сульфатном сухом остатке находится в окисной форме. Пример контроля результатов анализа описан на стр. 1028.

XIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Определение кремневой кислоты в природных водах может быть выполнено весовым (при большом содержании) или колориметрическим методом.

I. ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Кремневая кислота определяется из сухого остатка. Если определение последнего производилось в платиновой чашке и в исследуемой воде содержались нитраты, то для определения кремневой кислоты следует выпарить отдельную пробу воды в фарфоровой чашке (в платиновой чашке при обработке сухого остатка соляной кислотой в присутствии нитратов образующийся хлор растворяет платину). Если определение сухого остатка производилось в фарфоровой чашке с содой, то для определения кремневой кислоты следует выпаривать отдельную пробу воды без соды, так как сода может образовать с фарфором чашки растворимый силикат.

Ход анализа. В фарфоровой чашке на водяной бане почти досуха выпаривают 250—500 мл испытуемой воды. Затем чашку накрывают часовым стеклом и через носик ее понемногу вводят с помощью пипетки соляную кислоту (1:1) до прекращения выделения углекислого газа. После этого внутреннюю сторону стекла обмывают водой, выпаривают раствор на водяной бане досуха и оставляют сухой остаток на кипящей бане на два часа. Высушенный остаток обрабатывают 10 мл HCl (1:1), накрывают часовым стеклом и оставляют на 10 мин., после чего, прибавив горячую дистиллирован-

ную воду, фильтруют раствор через небольшой беззольный фильтр. Остаток промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой, и затем горячей водой до отрицательной реакции на хлорид. Фильтр с осадком переносят во взвешенный платиновый тигель, озоляют и прокаливают на сильном огне до постоянного веса.

Разница в весе между тиглем с остатком и пустым тиглем равна весу двуокиси кремния во взятой для анализа пробе воды.

Проверку двуокиси кремния на чистоту производят путем прибавления к остатку 1—2 капель дистиллированной воды, 1—2 капель H_2SO_4 (1:1) и 1 мл HF.

Содержимое тигля выпаривают на электрической плитке. Остаток прокаливают несколько минут на сильной горелке и взвешивают. Вес остатка вычитают из ранее найденного веса двуокиси кремния.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

При действии молибденовой кислоты на раствор кремневой кислоты образуется кремнемолибденовая кислота $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$, водные растворы которой окрашены в желтый цвет. Полученная окраска сравнивается со стандартным раствором хромата калия, цвет которого соответствует цвету раствора кремнемолибденовой кислоты [15, 50].

Метод дает удовлетворительные результаты при содержаниях кремневой кислоты порядка 1—50 мг/л.

При одновременном присутствии фосфорной кислоты, мешающей данному определению, необходимо вводить поправку путем вычитания из найденного содержания двуокиси кремния 0,5 мг на каждый миллиграмм P_2O_5 .

Содержание железа до 20 мг/л не мешает определению. Присутствие других катионов и анионов, обычно содержащихся в природных водах, на результатах определения не отражается.

Обесцвечивание окрашенных вод при определении в них кремневой кислоты производят коллоидным осадком фосфата кальция, не адсорбирующим кремневую кислоту. Обесцвечивание производят следующим образом. К 100 мл испытуемой воды, налитой в мерную колбу емкостью 200 мл, прибавляют 1 мл 2,5% раствора Na_2HPO_4 , 1 мл 10% раствора $CaCl_2$ и 1 мл 2,5% раствора NH_4OH . Раствор доводят до 200 мл и после перемешивания оставляют на 20 мин. В 100 мл фильтрата, отвечающих 50 мл испытуемой воды, определяют кремневую кислоту.

Если этим методом не удастся полностью достигнуть обесцвечивания воды, то можно дополнительно применить обработку окислителем, для чего 100 мл фильтрата нагревают до кипения, прибавляют несколько миллилитров HCl (1:1) и немного персульфата аммония. Раствор кипятят до обесцвечивания; если нужно, приба-

влияют еще персульфат аммония. После охлаждения раствора в нем определяют кремневую кислоту.

Ход анализа. В мерную колбу емкостью 100 мл вносят 50 мл испытуемой воды, прибавляют 5 мл 20% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 5 мл 10% раствора HCl и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. После перемешивания раствор оставляют на 10 мин. и затем уравнивают полученную окраску в колориметре или цилиндрах Генера со стандартным раствором хромата калия, для чего 10 мл последнего разбавляют в мерной колбе до 100 мл дистиллированной водой.

Содержание двуоксида кремния X вычисляют по формуле

$$X = \frac{h_{\text{ст}} V_{0,1} \cdot 1000}{h_x V_1} \text{ мг/л}$$

где $h_{\text{ст}}$ — высота слоя стандартного раствора, мм;

h_x — высота слоя испытуемого раствора, мм;

V — объем стандартного раствора, взятый для определения, мл;

V_1 — объем испытуемой воды, мл;

0,1 — количество SiO_2 , соответствующее 1 мл стандартного раствора, мг.

Переводный множитель SiO_2 в H_2SiO_3 — 1,300.

Если кремневую кислоту определяют в присутствии больших количеств железа и фосфора (в купоросных водах), то влияние их устраняют следующим способом [3]. К анализируемой пробе прибавляют ацетат натрия в количестве, требуемом для нейтрализации минеральной кислоты, и 2 мл 98% раствора CH_3COOH . Затем на каждые 5 мг SiO_2 прибавляют 10 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (в присутствии больших количеств фосфора количество молибдата соответственно увеличивают с таким расчетом, чтобы он был в избытке). Раствор нагревают до 50–60° в течение 5 мин и после охлаждения и разбавления прибавляют 1 мл H_3PO_4 (уд. вес 1,7); при этом желтый комплекс обесцвечивается, а выпавший осадок растворяется.

Присутствующее железо образует мало диссоциированный фосфат, не мешающий определению. Окрашенный раствор сразу сравнивают со стандартным. В этих условиях окраска в течение 30 мин. не ослабляется.

Приготовление стандартного раствора

0,530 г K_2CrO_4 растворяют в 1 л воды. 1 мл такого раствора по своей окраске отвечает 0,1 мг SiO_2 .

XIV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

В природных водах железо содержится в форме неорганических и органических закисных и окисных соединений. Окисное железо в природных водах содержится в небольших количествах, не превышающих нескольких миллиграммов на 1 л.

В гидрокарбонатножелезистых водах содержание закисного железа иногда доходит до нескольких десятков миллиграммов на 1 л.

В кислых купоросных водах содержание закисного и окисного железа может достигать нескольких граммов на 1 л.

Соединения закисного железа в природных водах неустойчивы вследствие легкости окисления и выпадения в виде гидроокисей $4\text{Fe}^{2+} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$. Вследствие этого закисное же-

железо должно определяться сразу же после отбора пробы из водосточника или из специальной зарядки, взятой на месте, в которой двувалентное железо стабилизировано одним из способов, описанных на стр. 879.

Малые количества закисного железа определяют в полевых походных условиях колориметрическим методом с сухой красной кровяной солью. В стационарных условиях применяют чувствительный колориметрический метод определения с 5,2-дипиридилем.

Большие количества закисного железа определяют объемным методом, титрованием 0,01 н. раствором $KMnO_4$.

Окисное железо определяют сульфосалициловым или роданидным методом; первый из них является более точным, но менее чувствительным.

Общее содержание железа определяют сульфосалициловым или роданидным методом после разрушения органического вещества и окисления всех форм железа до окисного.

Определение общего содержания железа в водах, содержащих его в относительно больших количествах, может быть произведено прямым восстановлением амальгамой цинка или из выделенной суммы полуторных окислов объемным или колориметрическим методом.

1. ПОЛЕВОЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА С КРАСНОЙ КРОВЯНОЙ СОЛЬЮ

Раствор солей закисного железа при действии на него красной кровяной соли окрашивается в синий цвет вследствие образования турбуллевой сини.

Ход анализа. Исследуемую воду наливают в пробирку до метки 5 мл и прибавляют полную лопаточку гидросульфата калия и таб-

ТАБЛИЦА 24

Шкала для определения закисного железа

Цвет раствора	Содержание железа, мг/л
Светлосине-зеленый	1—6
Сине-зеленый	6—10
Синий	10—15
Темносиний	15—30

летку красной кровяной соли. Раствор взбалтывают и через 3 мин. колориметрируют, сравнивая в компараторе окраску испытуемого раствора со стандартной окрашенной шкалой на пленке (стр. 880).

Ориентировочное содержание закисного железа может быть определено с помощью табл. 24 при наблюдении окраски сбоку.

Если содержание закисного железа меньше 2 мг/л, к новой пробе воды добавляют несколько крупинок персульфата калия и производят определение по способу, описанному на стр. 933. Получаемые в этом случае данные указывают на общее содержание железа.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА С α, α' -ДИПИРИДИЛОМ

Метод основан на способности ионов двувалентного железа взаимодействовать в слабокислой среде с органическим основанием — α, α' -дипиридиллом с образованием комплексного соединения окрашенного в красный цвет.

Ход анализа. В один из цилиндров Генера отмеривают 50 мл воды, в другой — 5 мл стандартного раствора, содержащего в 1 мл 0,01 мг Fe. В каждый цилиндр прибавляют по 0,5 мл 0,5% раствора α, α' -дипиридила и дистиллированной воды до 100 мл. Растворы в цилиндрах перемешивают и спустя 30—40 мин. уравнивают окраски испытуемого и стандартного растворов.¹

Содержание закисного железа X вычисляют по формуле

$$X = \frac{h_{\text{ст}} V 0,01 \cdot 1000}{h_r V_1} \text{ мг/л}$$

где $h_{\text{ст}}$ — высота слоя стандартного раствора, мм;

h_r — высота слоя испытуемого раствора, мм;

V — объем стандартного раствора, мл;

V_1 — объем испытуемой воды, мл;

0,01 — содержание иона закисного железа в 1 мл стандартного раствора, мг.

Реактивы

1. *Стандартный раствор железа* 0,7022 г $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 2% растворе H_2SO_4 , переносят в мерную колбу емкостью 1 л и приливают кислоту до метки. 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг Fe.

Рабочий стандартный раствор готовят разведением основного в десять раз непосредственно перед употреблением. В качестве разбавителя используют 2% раствор H_2SO_4 .

2. *0,5% раствор α, α' -дипиридила.* Готовят растворением 0,5 г реактива в 100 мл 0,001 н. раствора HCl.

3. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

К 100—200 мл испытуемой воды (или отобранной на месте зарядки) прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и титруют 0,01 н. раствором KMnO_4 до появления исчезающей слабозеленой окраски.

1 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 соответствует 0,558 мг двувалентного железа

4. ПОЛЕВОЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ОКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

При действии роданида калия или аммония на раствор солей трехвалентного железа последний окрашивается в слабожелтовато-красный или яркочерный цвет, в зависимости от содержания железа.

¹ Если содержание иона окисного железа в воде более 0,5 мг/л, то до прибавления раствора α, α' -дипиридила на каждые 10 мл испытуемой воды следует прибавить 3 капли 1% раствора NaF.

Ход анализа. Исследуемую воду наливают в пробирку до метки 5 мл, прибавляют полную стеклянную лопаточку гидросульфата калия и 0,5 мл 10% раствора KSCN. Раствор взбалтывают и через

ТАБЛИЦА 25

Шкала для определения окисного железа

Цвет раствора	Содержание железа мг/л
Едва слабожелто-розовый	0,05—0,1
Слабожелто-розовый	0,1—0,5
Желто-розовый	0,5—1,0
Желто-красный	1,0—2,0
Красный	более 2,0

3 мин. колориметрируют в компараторе, рассматривая окраску сверху и сравнивая ее со стандартной окраской шкалой на пленке (стр 880).

Если окраска жидкости окажется интенсивнее самого яркого эталона, раствор колориметрируют, рассматривая окраску сбоку. В таких случаях полученный результат утраивают.

Ориентировочно содержание окисного железа может быть определено с помощью табл. 25. Цвет раствора устанавливается наблюдением пробирки сверху вниз.

5. СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА ОКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

Сульфосалициловая кислота или сульфосалициловокислый натрий образуют с солями железа окрашенные комплексные соединения. В слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями трехвалентного железа, а в слабоаммиачной среде с солями трех- и двухвалентного железа.

Ход анализа. В цилиндр Генера вносят 50 мл исследуемой воды, добавляют 5 мл 10% раствора сульфосалициловой кислоты или сульфосалициловокислого натрия и 0,3 мл HCl (1:1). В другой цилиндр Генера отмеривают 3 мл стандартного раствора железа, содержащего в 1 мл 0,01 мг Fe, и столько же сульфосалициловой и соляной кислот. Растворы в обоих цилиндрах доводят дистиллированной водой до 100 мл и через 10 мин. уравнивают окраски стандартного и испытуемого растворов.

Содержание трехвалентного железа X вычисляют по формуле

$$X = \frac{0,01 V_{ст} 1000}{h_x V_1} \text{ мг/л}$$

где V — объем стандартного раствора, мл;
 V_1 — объем испытуемой воды, мл;
 $h_{от}$ — высота столба стандартного раствора, мм;
 h_x — высота столба испытуемого раствора, мм;
 0,01 — количество железа в 1 мл стандартного раствора, мг.

Реактивы

1. *Стандартный раствор железа.* 0,8634 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде, а затем, в случае наличия мути, добавляют несколько капель соляной кислоты до получения прозрачного раствора и разбавляют дистиллированной водой до 1 л; 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг Fe.

Разбавлением основного раствора дистиллированной водой в 10 раз получают раствор, в 1 мл которого содержится 0,01 мг Fe.

2. *Сульфосалициловая кислота или сульфосалициловокислый натрий* — 10% водный раствор.

6. РОДАНИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА ОКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

Метод дает удовлетворительные результаты только при строгом соблюдении прописи. К испытуемому и стандартному растворам необходимо одновременно приливать одни и те же количества кислоты и роданида калия.

Ход анализа. К 50 мл исследуемой воды в цилиндре Генера прибавляют 5 мл HCl (1 : 1), 10 мл 10% раствора KSCN и доводят дистиллированной водой до 100 мл. Одновременно в другой цилиндр Генера отмеривают пипеткой 5 мл стандартного раствора железа (0,01 мг в 1 мл), прибавляют 5 мл HCl (1 : 1), 10 мл 10% раствора KSCN и доводят дистиллированной водой до 100 мл. Спустя 3 мин. уравнивают окраски стандартного и испытуемого растворов.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА

Для определения общего содержания железа в водах, не окрашенных органическими веществами, к 100 мл испытуемой воды прибавляют 5 мл HCl (1 : 1) и 0,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и выпаривают раствор до объема 50—60 мл. По охлаждении раствора определяют железо колориметрическим роданидным методом.

Для определения общего содержания железа в водах, окрашенных органическими веществами, необходимо последние разрушить. Разрушение можно произвести непосредственно в растворе или после его выпаривания прокаливанием сухого остатка.

В первом случае используют метод, описанный на стр. 1013. Во втором случае отмеривают в фарфоровую чашку 10—25 мл воды, прибавляют 5 мл 2% раствора H_2SO_4 , 1 мл 35% раствора NH_4NO_3 и выпаривают раствор досуха. Осторожно прокаливают сухой остаток до его побеления. Если при прокаливании осадка органические вещества полностью не сгорают, обработку осадка серной кислотой и нитратом аммония повторяют.

К прокаленному осадку прибавляют для его растворения 5 мл HCl (1 : 1) и затем 20—25 мл дистиллированной воды. Раствор переносят в цилиндр Генера и определяют окисное железо роданидным методом.

Количество железа, связанное с органическим веществом, и коллоидное железо находят по разности между общим содержанием железа и суммой закисного и окисного железа.

Содержание закисного железа может быть найдено по разности между общим содержанием железа и количеством окисного железа.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ АМАЛЬГАМОЙ ЦИНКА

Взятую на месте пробу для определения железа (стр. 879), переносят в прибор для восстановления (стр. 750), прибавляют 100 г амальгамы цинка, взбалтывают в течение 2—5 мин., после чего отделяют амальгаму и раствор титруют 0,01 н. раствором $KMnO_4$.

Приготовление амальгамы цинка

В фарфоровой чашке на водяной бане нагревают 3 г гранулированного Zn и 100 г Hg с небольшим количеством разбавленной серной кислоты. Охлаждают, промывают амальгаму водой и отделяют от непрореагировавшего цинка в делительной воронке. Амальгама может служить для нескольких повторных определений.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ И СОДЕРЖАНИЯ В НИХ ЖЕЛЕЗА

К части зарядки с серной кислотой, взятой на месте для определения железа, прибавляют 1 мл 35% раствора NH_4NO_3 , переносят в фарфоровую чашку и выпаривают почти досуха. Затем нагревают на асбестовой сетке до полного удаления серной кислоты. В сухом остатке отделяют кремневую кислоту обычным путем (стр. 929). Фильтрат нагревают до кипения, прибавляют к нему несколько капель метилового оранжевого и по каплям 2,5% раствор NH_4OH до перехода цвета раствора из красного в желтый (до слабого запаха аммиака). Затем раствор снова нагревают до кипения и фильтруют через небольшой быстро фильтрующий беззольный фильтр. Осадок на фильтре промывают 2% горячим раствором NH_4NO_3 , содержащим немного аммиака, до отрицательной реакции на хлор-ион. Фильтр с осадком переносят во взвешенный тигель, озолотят и прокалывают до постоянного веса. Разность в весе тигля с осадком и пустого тигля дает вес полуторных окислов.

Для определения железа полуторные окислы сплавляют с персульфатом калия. Слав растворяют в воде, подкисленной серной кислотой. Если содержание железа велико, его восстанавливают амальгамой цинка и титруют 0,05 н. раствором $KMnO_4$; если содержание железа мало, его определяют колориметрическим методом.

XV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА АЛЮМИНИЯ

Природные воды содержат весьма небольшие количества алюминия. Исключение составляют купоросные воды; в них алюминий определяется по разности из суммы полуторных окислов.

Определение малых количеств алюминия производят колориметрическим методом с помощью алюминона [23]. Колориметрическому определению алюминия с алюминоном препятствует железо, которое должно быть предварительно отделено в виде роданида экстрагированием смесью равных объемов эфира и амилового спирта. На определение алюминия с алюминоном сильно влияет количество вводимых реактивов, алюминона, температура и объем раствора. Поэтому необходимо строго соблюдать принятые условия приготовления окрашенных растворов для получения сравнимых результатов. В определяемом объеме должно содержаться 0,01—0,05 мг Al. При больших содержаниях алюминия раствор соответственно разбавляют.

Ход анализа. Отмеривают 10 мл воды в делительную воронку емкостью 25 мл, прибавляют 1—2 капли конц. HCl, 1 мл 10% раствора KSCN и 5 мл эфирно-амиловой смеси. Жидкость в воронке взбалтывают и отделяют водный слой. Экстракцию железа повторяют до тех пор, пока водный раствор и амилово-эфирный слой не станут бесцветными.

Бесцветный водный раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, нейтрализуют его едким натром (по фенолфталеину до слаборозовой окраски) и разбавляют водой до 20—25 мл. Затем прибавляют 5 мл 1 н. раствора HCl, 5 мл 3 н. раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 2,5 мл 0,1% раствора алюминона. Через 20 мин. прибавляют 0,5 мл 5 н. раствора NH_4OH , 0,5 мл 5 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и дестиглированную воду до метки.

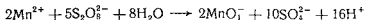
Окраски сравнивают визуально с серией стандартных растворов или в фотоколориметре. В последнем случае применяют зеленый светофильтр. Шкалу стандартных растворов готовят в тех же условиях.

Алюминий определяют в холостой пробе со всеми применяющимися реактивами и затем вносят соответствующую поправку.

XVI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА МАРГАНЦА

Содержание марганца в природных водах обычно не превосходит нескольких миллиграммов в 1 л. Для определения таких количеств применяется колориметрический метод, дающий достаточно удовлетворительные результаты. Чувствительность метода — 0,01 мг Mn в 100 мл раствора.

Метод основан на окислении дивалентного марганца персульфатом аммония в присутствии катализатора — нитрата серебра — до иона MnO_4^- .



Ход анализа. 100—150 мл испытуемой воды подкисляют несколькими миллилитрами серной кислоты (1 : 2) и выпаривают сначала на водяной бане, а затем на плитке для полного удаления

кислоты. Сухой остаток смачивают небольшим количеством воды, прибавляют несколько миллилитров концентрированной азотной кислоты и вновь выпаривают досуха.

К сухому остатку прибавляют 5 мл конц. HNO_3 , 10 мл горячей воды, несколько миллилитров 0,1 н. AgNO_3 , 0,2 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и нагревают раствор. Появление розовой окраски указывает на присутствие марганца. Раствор нагревают до тех пор, пока интенсивность окраски не перестанет увеличиваться.

После охлаждения раствора сравнивают его окраску с окраской стандартного раствора в цилиндрах Генера, фотоколориметре или колориметре. В качестве стандартного раствора берут 0,01 н. раствор KMnO_4 .

Применяют также способ колориметрического титрования. Для этого испытуемый раствор, содержащий ион MnO , переносят в стакан и в другой такой же стакан прибавляют дистиллированную воду в объеме, равном объему испытуемого раствора. Поставив оба стакана рядом на белую бумагу, приливают в стакан с водой из бюретки 0,01 н. или 0,05 н. раствор KMnO_4 , пока окраска в обоих стаканах не станет одинаковой.

По объему израсходованного раствора перманганата калия вычисляют содержание марганца в испытуемой воде. 1 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 соответствует 0,11 мг Mn^{2+} .

XVII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, ВИСМУТА, ЦИНКА, СВИНЦА, КАДМИЯ, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И МОЛИБДЕНА

В природных водах, за исключением купоросных, медь, цинк и другие тяжелые металлы содержатся в очень малых количествах.

Точное определение малых количеств этих металлов возможно с помощью полярографических методов. Однако даже относительно высокая чувствительность полярографических методов, позволяющая определить концентрации вещества в растворах порядка 10^{-5} — 10^{-6} м., не дает возможности количественно определить эти металлы в природных водах без предварительного их обогащения.

Ниже описываются два метода полярографического определения малых количеств тяжелых металлов в природных водах. Один из них [42, 43, 45] основан на предварительном выделении металлов с помощью дитизона, образующего с металлами окрашенные внутрикомплексные соединения, хорошо растворимые в четыреххлористом углероде. Этот метод позволяет количественно отделить медь и висмут от цинка, свинца и кадмия или медь от висмута, цинка, свинца и кадмия.

Другой метод [31, 32] основан на предварительном осаждении металлов рубановодородной кислотой в присутствии лимонной кислоты. Он позволяет отделить кобальт от меди, никеля, кадмия и цинка.

Помимо полярографических методов применяют менее точные, но более быстрые колориметрические методы, основанные на выделении дитизонатов тяжелых металлов.

Медь можно определить с помощью диэтилдитиокарбамата натрия. Никель определяют весовым или колориметрическим методом с диметилглиоксимом (стр. 406).

Разработанный нами метод [58], при условии предварительного обогащения активированным углем, позволяет определить молибден при его содержании 0,5 γ в литре.

Тяжелые металлы в купоросных водах определяют методами, описанными в разделах, посвященных анализу руд.

Общее содержание металлов в полевых условиях может быть также установлено дитизионовым методом.

1. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, ВИСМУТА, СВИНЦА, КАДМИЯ И ЦИНКА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ ИХ ДИТИЗОНОМ

Метод основан на предварительном выделении металлов дитизионом и экстракции дитизонатов четыреххлористым углеродом.

Экспериментально установлены следующие условия экстракции дитизонатов.

Медь экстрагируется из растворов минеральных кислот при $pH = 1-2$. Так же хорошо протекает экстракция и из щелочных растворов.

Висмут экстрагируется из менее кислых (чем медь) растворов при $pH = 2$, а в присутствии сегнетовой соли — при $pH = 6$ и выше.

Свинец экстрагируется из растворов сегнетовой соли при $pH = 8,5-9$.

Кадмий экстрагируется из слабо- и сильнощелочных растворов, содержащих сегнетову соль.

Цинк экстрагируется из слабоаммиачных растворов, содержащих цитрат или тартрат, при $pH = 8-8,5$.

При рассмотрении условий экстракции дитизонатов видно, что путем подбора соответствующего pH раствора можно отделить медь и висмут от цинка, свинца и кадмия или медь от висмута, цинка, свинца и кадмия.

Железо не экстрагируется четыреххлористым углеродом в присутствии виннокислых солей при том pH , который необходим для экстракции других металлов.

Сегнетова соль и другие применяющиеся реактивы могут содержать искомые металлы, вследствие чего их необходимо перед применением очистить.

Определение меди

Ход анализа. В делительную воронку соответствующего объема отмеривают 100—1000 мл исследуемой воды, прибавляют 2 капли 0,1% метилового оранжевого и по каплям 1 н. раствор HCl до перехода окраски жидкости из желтой в розовую. На каждые 100 мл воды вносят 1 мл 1 н. раствора HCl и 5 мл CCl_4 , содержащего в 100 мл 4 мг дитизона. Энергично взбалтывают раствор в течение 2 мин. Если раствор дитизона в четыреххлористом углероде после взбалтывания из зеленого станет фиолетовым, его сливают через край воронки, снова прибавляют 5 мл раствора дитизона в четыреххлористом углероде и также взбалтывают. Операцию взбалтывания с новыми порциями раствора дитизона продолжают до тех пор, пока зеленый цвет раствора не останется без изменения.

Если при экстракции дитизоната из 1 л воды зеленый цвет раствора дитизона не изменится, это значит, что в воде медь отсутствует или содержится в количестве менее 5 $\mu\text{г}$.

Раствор четыреххлористого углерода, полученный при всех экстракциях, собирают в одну делительную воронку и извлекают из него медь. Для этого к нему прибавляют 5 мл конц. HCl ,¹ энергично взбалтывают и отделяют слой кислоты. Эту операцию повторяют несколько раз. Солянокислый раствор выпаривают в небольшой кварцевой чашке досуха. К сухому остатку прибавляют 10 капель конц. HCl и 10 капель 10% раствора H_2O_2 , вновь выпаривают досуха и прокаливают при температуре красного каления в течение 1 мин.

После охлаждения к остатку прибавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха. Полученный остаток, содержащий медь, растворяют в 1—0,5 мл 10% раствора сегнетовой соли, переносят в электролизер и полярографируют.

Определение цинка, висмута, кадмия и свинца

Ход анализа. На каждые 100 мл воды, после извлечения из нее дитизоната меди, прибавляют 2 мл 50% раствора сегнетовой соли,² 2 капли 0,02% фенолового красного и по каплям 2,5% раствор аммиака³ до первого появления красной окраски и дополнительно еще 1 каплю аммиака. Затем прибавляют 4 мл CCl_4 , содержащего в 100 мл 4 мг дитизона, взбалтывают в течение 5 мин., сливают окрашенный раствор четыреххлористого углерода, снова прибавляют 5 мл раствора дитизона и опять взбалтывают. Экстракцию с новыми

¹ Соляную кислоту очищают от следов металлов двукратной перегонкой.

² 250 мл раствора сегнетовой соли взбалтывают с 0,01% раствором дитизона в CCl_4 , беря его порциями по 10 мл, пока слой CCl_4 не станет зеленым.

³ Раствор аммиака получают насыщенным дистиллированной воды газообразным аммиаком. Дистиллированную воду освобождают от следов тяжелых металлов фильтрацией через катиониты.

порциями раствора дитизона продолжают до тех пор, пока зеленый цвет раствора реагента не останется без изменения. Дальнейшие операции по извлечению металлов и переводу их в водный раствор выполняют так, как указано при определении меди. Сухой остаток солей металлов растворяют в 1—0,5 мл 0,05 н. раствора HNO_3 , раствор переносят в электролизер и полярографируют (см. раздел «Полярография»). Полученные кривые сравнивают со стандартными и на их основе производят количественный расчет.

2. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, КАДМИЯ, НИКЕЛЯ, ЦИНКА И КОБАЛЬТА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

После отделения кремневой кислоты (стр. 929) солянокислый раствор переносят в стакан емкостью 300—500 мл, прибавляют 5 мл 10% раствора лимонной кислоты и нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции. Затем к раствору прибавляют 2 мл 0,5% спиртового раствора рубеановодородной кислоты и оставляют на ночь. Осадок рубенатов меди, кадмия, никеля, цинка и кобальта отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 1% раствором NH_4Cl . Затем фильтр с осадком переносят в маленькую кварцевую чашку, слегка подсушивают и обрабатывают несколькими каплями конц. H_2SO_4 . Избыток кислоты удаляют выпариванием и остаток прокаливают в муфеле при 500—550°.

Прокаленный остаток растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, затем кислоту удаляют выпариванием почти досуха, прибавляют 2 мл 80% раствора CH_3COOH и 0,5 мл 3% раствора α -нитрозо- β -нафта в 60% уксусной кислоте; объем раствора в стакане доводят водой до 5 мл. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают в течение часа на водяной бане при 80°.

После охлаждения в стакан прибавляют 1 мл 24% раствора HCl для растворения возможного осадка соединений никеля, кадмия и цинка. Раствор фильтруют и осадок на фильтре промывают 2 раза горячим 12% раствором HCl , затем 20 мл горячей воды.

В фильтрат полностью переходят медь, кадмий, никель и цинк, а на фильтре остается кобальт. Фильтрат выпаривают досуха, остаток смачивают несколькими каплями конц. H_2SO_4 и прокаливают в кварцевой чашке. Фильтр с осадком кобальта прокаливают отдельно. Прокаленные остатки растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, переносят в измерительные цилиндры с притертыми пробками объемом 10 мл, прибавляют 2 мл 0,1 н. раствора NH_4Cl , 0,5 мл 0,1 н. раствора CaCl_2 , 1 мл 1 н. раствора NH_4OH и 3 капли 0,25% раствора агар-агара. Объем доводят до 10 мл дистиллированной водой, перемешивают и подвергают полярографии.

Полученные кривые сравнивают со стандартными и производят количественный расчет содержания металлов.

3. БЫСТРЫЙ ОРИЕНТИРОВОЧНЫЙ ПОЛЕВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ (Zn + Pb + Cu)

В делительную воронку вносят 50 мл испытуемой воды, прибавляют 5—6 капель HCl (1:1), 2 мл 50% раствора сегнетовой соли, 2—3 капли 0,02% фенолового красного и по каплям 2,5% раствор NH₄OH до перехода цвета жидкости из желтого в красный, а затем еще 1 каплю NH₄OH. После этого добавляют 2 мл CCl₄, содержащего в 100 мл 4 мг дитизона, и жидкость в воронке сильно взбалтывают в течение 20—30 сек.

Если четыреххлористый углерод в воронке получит светложелто-зеленую окраску, это указывает на отсутствие в исследуемой воде металлов или на содержание их в количестве менее 10 γ/л.

Если слой четыреххлористого углерода приобретет смешанную окраску, его сливают из воронки в пробирку и сравнивают окраску (при рассматривании сбоку) со стандартной шкалой в компараторе.

Если слой четыреххлористого углерода приобретет окраску, соответствующую самому яркому эталону шкалы, — повторяют экстракцию с новой порцией испытуемой воды в 25 мл. Если в этом случае слой четыреххлористого углерода будет соответствовать максимальной окраске шкалы, определение повторяют из 5 мл испытуемой воды и в случае необходимости — из 1 мл.

Общее содержание металлов X вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V} \gamma/\text{л}$$

где a — количество металлов, показанное на эталоне стандартной шкалы, совпавшей по окраске с испытуемым раствором, γ;

V — объем воды, взятый для определения, мл.

Приготовление шкалы стандартных растворов

Для приготовления шкалы стандартных растворов пользуются раствором, содержащим в 1 л 800 γ Zn, 100 γ Pb и 100 γ Cu. 10 мл этого раствора разбавляют до 50 мл дистиллированной водой. Отмеривают в 4 делительные воронки 2, 5, 10 и 20 мл разбавленного раствора и доводят объемы до 25 мл безметаллической водой. В пятую воронку отмеривают 25 мл безметаллической воды. В каждую воронку прибавляют 2 капли HCl (1:1), 1 мл 50% раствора сегнетовой соли, 2 капли 0,02% раствора фенолового красного, по каплям 2,5% раствор NH₄OH до перехода цвета жидкости из желтого в красный, а затем еще 1 каплю NH₄OH и 2 мл CCl₄, содержащего в 100 мл 4 мг дитизона. Растворы взбалтывают 20—30 сек. Окрашенные соли четыреххлористого углерода сливают в пробирки диаметром ~10 мм с притертыми пробками.

Приготовленная шкала сохраняется в течение нескольких часов. В полевых условиях пользуются постоянной имитационной окрашенной шкалой на пленке.

Контрольное определение следов металлов в применяемых реактивах

Контрольное определение небольших количеств тяжелых металлов в реактивах выполняют следующим образом. К 100 мл дистиллированной воды в делительной воронке прибавляют 1 каплю 2,5% раствора NH₄OH, 2 мл CCl₄,

содержащего в 100 мл 4 мг дитизона, и энергично взбалтывают раствор: если раствор дитизона окрасится, его сливают и прибавляют новую порцию раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Повторяют эту операцию до тех пор, пока зеленый цвет раствора не останется без изменения. К дистиллированной воде, освобожденной от искоемых металлов, прибавляют требуемые реактивы и определяют содержание металлов по описанному выше методу.

Из найденного в испытуемой воде содержания искоемых металлов вычитают количества их, найденные в применяющихся реактивах.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ

Определение основано на образовании окрашенного диэтилдитиокарбамата меди, экстрагировании этого соединения четыреххлористым углеродом и сравнении полученной окраски с серией стандартных растворов.

Метод пригоден для определения меди в водах с минерализацией до 10 г/л. Содержание железа до 50 мг/л, марганца до 15 мг/л, свинца и цинка до 10 мг/л не препятствует определению.

Органические вещества, окрашивающие воду, мешают определению. Влияние этих веществ в окрашенных водах устраняют экстрагированием их четыреххлористым углеродом.

Чувствительность метода — 0,5 γ Cu в 100 мл воды.

Ход анализа. В делительную воронку емкостью 200 мл отмеривают 100 мл исследуемой воды и насыщают ее четыреххлористым углеродом, одновременно удаляя окрашивающие органические вещества, если они содержатся в воде. Для этого в воронку добавляют 5 мл 50% раствора сегнетовой соли, 5 мл 25% раствора NH_4OH и 2 мл CCl_4 . Раствор в воронке встряхивают в течение 2 мин. и оставляют для расслаивания жидкостей.

Затем четыреххлористый углерод сливают. Если слитый слой бесцветен, — приступают к следующей операции; в противном случае экстракцию органических веществ повторяют снова.

После этого к раствору в делительной воронке добавляют 0,2 мл 0,1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 1 мл CCl_4 и встряхивают его в течение 2 мин. После расслаивания растворов сливают слой четыреххлористого углерода в пробирку и сравнивают (рассматривая сбоку) его окраску в компараторе с серией стандартных растворов или с имитационной окрашенной шкалой на пленке.

Содержание меди X вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V} \gamma/\text{л}$$

где a — количество меди, содержащееся в пробирке стандартной шкалы (или показанное на эталоне имитационной шкалы, совпавшем по окраске с испытуемым раствором), γ;

V — объем испытуемой воды, мл.

Примечание. Для установления степени чистоты применяющихся реактивов с ними проводят холостой опыт.

Приготовление шкалы стандартных растворов

В 7 пробирок бесцветного стекла с притертыми пробками такого же диаметра, как и пробирка с испытуемым раствором, отмеривают следующие количества стандартного раствора меди 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4 и 5 мл. Раствор в каждой пробирке доливают дистиллированной водой до 10 мл. В восьмую пробирку наливают 10 мл дистиллированной воды для определения содержания меди в применяемых реактивах и дистиллированной воде. Затем в каждую пробирку прибавляют 0,5 мл 50% раствора сегнетовой соли, 0,5 мл 25% раствора NH_4OH , 0,2 мл 0,1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия и 1 мл CCl_4 .

Растворы в пробирках взбалтывают и оставляют на время, необходимое для расслаивания жидкостей.

Реактивы

1. *Стандартный раствор меди.* Растворяют 0,3930 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде, прибавляют 1 мл H_2SO_4 (1:5) и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. 1 мл полученного раствора разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Этот раствор является стандартным и содержит в 1 мл 17 Сг. Вследствие нестойкости его готовят каждый раз заново из исходного раствора непосредственно перед употреблением.

2. *Диэтилдитиокарбамат натрия* — 0,1% раствор. Растворяют 0,1 г реактива в 100 мл дистиллированной воды и хранят в темноте в склянке из темного стекла.

3. *Сегнетова соль.* Растворяют 50 г сегнетовой соли в дистиллированной воде и доводят до объема 100 мл. Полученный раствор очищают от меди, для чего его переносят в делительную воронку, добавляют 0,5 мл 0,1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 2 мл CCl_4 и сильно встряхивают. Окрашенный слой четыреххлористого углерода сливают. Встряхивание раствора с новыми порциями четыреххлористого углерода продолжают до получения бесцветного слоя.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА

Определение молибдена основано на экстракции его роданидного комплекса смесью равных объемов четыреххлористого углерода и изоамилового спирта. Окрашенный слой органического растворителя срабатывается с окраской такого же слоя стандартного раствора.

Минимальное количество молибдена, которое может быть достоверно установлено в 100 мл испытуемой воды, составляет $\sim 0,5$ μ . Предварительное извлечение молибдена активированным углем в азотнокислой среде при $\text{pH} \approx 3$ повышает чувствительность метода примерно в 10 раз. Определению не препятствуют, в случае их присутствия в водах, ванадий, вольфрам и хром.

Органические вещества, содержащиеся в природных водах, мешают колориметрическому определению молибдена, так как также экстрагируются органическими растворителями.

Удалить органические вещества можно путем окисления их перманганатом калия в кислой среде. В полевых условиях удаление органических веществ может быть достигнуто экстракцией растворителями.

Определение при содержании молибдена более 5 $\gamma/\text{л}$

Ход анализа. В делительную воронку емкостью 250 мл отмеривают 100 мл исследуемой воды и добавляют сперва 4 мл H_2SO_4 (2 : 1), а затем по каплям 0,1 н. раствор KMnO_4 до розового окрашивания. Затем в воронку вносят 4 мл смеси равных объемов изоамилового спирта с четыреххлористым углеродом, энергично взбалтывают в течение 0,5 мин. и оставляют для разделения слоев. Слой органического растворителя собирают в пробирку; если он окрашен, экстракцию органических веществ повторяют с новой порцией растворителя.

К водному раствору в делительной воронке прибавляют 2 мл 50% раствора селитровой соли, 3 мл 25% раствора KSCN и 2 мл 20% раствора SnCl_2 , перемешивая жидкость после добавления каждого раствора. После этого вносят 1 мл смеси равных объемов четыреххлористого углерода и изоамилового спирта, встряхивают содержимое воронки в течение 0,5 мин. и оставляют до разделения слоев. Органический слой с небольшим количеством водного раствора спускают в пробирку диаметром 12 мм. Пробирку помещают в компаратор и, рассматривая сбоку, сравнивают окраску со стандартной шкалой, полученной в этих же условиях, или со стандартной имитационной окрашенной шкалой на пленке.

Содержание молибдена X вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V} \gamma/\text{л}$$

где a — количество молибдена, содержащееся в эталоне, совпавшем по окраске с испытуемым раствором, γ ;

V — объем испытуемой воды, мл.

Определение при содержании молибдена менее 5 $\gamma/\text{л}$

Ход анализа. 500—1000 мл исследуемой воды помещают в стакан, прибавляют несколько капель 0,1% раствора метилового оранжевого и, при помешивании, 1 н. раствор HNO_3 до розовой окраски. Затем дополнительно прибавляют 1 н. раствор HNO_3 из расчета 1 мл на 500 мл испытуемой воды. После этого вносят в раствор около 0,5 г очищенного активированного угля, хорошо перемешивают его стеклянной палочкой и оставляют на время, необходимое для осветления. Прозрачный слой раствора осторожно сливают или сифонируют, не взмучивая осадка угля. Оставшееся небольшое количество раствора (~ 100 мл) быстро отфильтровывают через неплотный фильтр диаметром 9 см. Осадок угля тщательно переносят на фильтр и промывают два раза дистиллированной водой. Затем осадок смывают с фильтра сильной струей воды (из промывалки) в стакан емкостью 50 мл, на что расходуетея 30—35 мл воды.

В стакан с осадком угля добавляют 1 мл 25% раствора NaOH , перемешивают содержимое стеклянной палочкой и нагревают на го-

рчачей закрытой плитке 10—15 мин., изредка перемешивая. Затем раствор фильтруют в коническую колбу емкостью 100 мл через фильтр диаметром 5—6 см; фильтр с осадком промывают несколько раз 0,5% раствором NaOH и удаляют органические вещества экстракцией растворителем или окисляют их перманганатом калия. В первом случае раствор из конической колбы переносят в делительную воронку емкостью 100 мл, прибавляют 1 каплю 0,1% раствора фенолфталеина и серной кислоты (1 : 1) до кислой реакции и сверх того еще 4 мл H_2SO_4 . Затем прибавляют 1 мл 50% раствора сегнетовой соли, 2 мл смеси растворителя, взбалтывают раствор в течение 0,5 мин., дают разделиться слоям и сливают растворитель; если он бесцветен — приступают к экстракции молибдена, в противном случае экстракцию органического вещества повторяют.

Окисление органических веществ перманганатом калия производят следующим образом: раствор в колбе нейтрализуют, подкисляют серной кислотой (1 : 1), доводят до кипения и по каплям прибавляют 0,1 н. раствор $KMnO_4$ до устойчивой розовой окраски. Затем в горячую жидкость вносят столько миллилитров 0,1 н. раствора $H_2C_2O_4$, сколько миллилитров 0,1 н. раствора $KMnO_4$ было прибавлено.

После этого раствор кипятят до полного обесцвечивания, охлаждают, переносят в делительную воронку, разбавляют до 50 мл дистиллированной водой, добавляют 3 мл H_2SO_4 (1 : 1), 1 мл 50% раствора сегнетовой соли и 2 мл смеси растворителя. Содержимое делительной воронки взбалтывают и оставляют до разделения слоев, после чего органический слой сливают.

После удаления из испытуемой воды органических веществ экстракцией или окислением, в делительную воронку добавляют 1,5 мл 25% раствора $KSCN$, 1 мл 20% раствора $SnCl_2$ и 1 мл смеси растворителя. Содержимое воронки встряхивают в течение 0,5 мин. и оставляют до разделения слоев. Органический слой с небольшим количеством водного раствора сливают в пробирку и сравнивают в компараторе его окраску с окраской стандартных растворов, обработанных таким же образом, или с имитационной окрашенной шкалой на пленке.

Реактивы

1. Сегнетова соль — 50% раствор
2. Смесь органического растворителя. Смешивают равные объемы изоамилового спирта и четыреххлористого углерода
3. Активированный уголь. Продажный препарат (20 г) растирают в ступке, просеивают через сито в 100 меш, заливают 200 мл 1% раствора HCl , оставляют на ночь и фильтруют. Затем уголь взбалтывают с 200 мл воды, опять фильтруют, многократно промывают дистиллированной водой и высушивают при 70—80°.

XVIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ

Жесткость воды подразделяют на общую, постоянную, карбонатную и временную или устранимую. Общая жесткость вызывается всеми солями кальция и магния, карбонатная — гидрокарбонатами

кальция и магния, временная — той частью карбонатов кальция и магния, которая выпадает из воды при ее кипячении. Постоянная жесткость воды равна разности между общей и временной жесткостью.

Жесткость природных вод в полевых условиях определяют объемным пальмитатным методом. Метод дает вполне удовлетворительные результаты в водах с жесткостью 1—30 мг-экв/л. При общем содержании солей в воде более 10 г/л необходимо разбавлять испытуемую воду дистиллированной.

В последнее время с успехом используют комплексометрический метод определения общей жесткости с помощью трилона Б [1, 51, 65, 68].

В стационарных условиях общую жесткость устанавливают путем раздельного определения ионов кальция и магния методами, изложенными на стр. 953—959.

Для определения общей жесткости применяют также объемный метод с использованием смеси 0,1 н. растворов NaOH и Na₂CO₃, но он уступает по скорости и точности пальмитатному методу.

Карбонатную жесткость устанавливают расчетным путем.

Временную жесткость определяют экспериментально путем нахождения общей щелочности до и после кипячения испытуемой воды.

Жесткость воды выражают согласно ГОСТ 6055—51 в миллиграмм-эквивалентах кальция или магния на 1 л воды. 1 мг-экв жесткости отвечает содержанию кальция 20,04 мг/л или магния 12,16 мг/л.

В табл. 26 приведены данные для пересчета различных единиц жесткости в миллиграмм-эквиваленты.

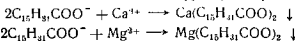
ТАБЛИЦА 26

Данные для пересчета различных единиц измерения жесткости в миллиграмм-эквиваленты

Единицы измерения жесткости	Миллиграмм-эквивалент	Немецкий градус	Французский градус	Английский градус	Американский градус
1 мг-экв/л	1	2,804	5,005	3,511	50,045
1 немецкий градус . .	0,35663	1	1,7848	1,2521	17,847
1 французский градус .	0,19982	0,5603	1	0,7015	10
1 английский градус . .	0,28483	0,7987	1,4255	1	14,255
1 американский градус	0,01998	0,0560	0,1	0,0702	1

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ПАЛЬМИТАТНЫМ МЕТОДОМ

Спирто-глицериновый раствор пальмитата или стеарата кальция образует с ионами кальция и магния труднорастворимые соли



Небольшой избыток пальмитата (или стеарата), прибавленного к раствору после осаждения в нем кальция и магния, окрашивает жидкость в присутствии фенолфталеина в розовый цвет. Жидкость окрашивается вследствие гидролиза пальмитата (или стеарата) калия.

Перед началом определения раствор должен быть нейтральным по фенолфталеину.

Для установления общей жесткости производят два определения: ориентировочное и точное. Ориентировочное определение нужно для установления объема воды, требующегося для точного определения.

Объем воды для точного определения отбирают с таким расчетом, чтобы на определение расходовалось не более 8—10 мл реактива. Это важно не только с точки зрения экономии реактива, но и весьма существенно для точного установления конца реакции, который трудно наблюдать при большом количестве реактива.

Сильноминерализованные воды при определении разбавляют дистиллированной водой и для анализа отбирают аликвотную часть.

Ориентировочное определение. В пробирку вводят 5 мл исследуемой воды, прибавляют примерно такое же количество дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором HCl до розовой окраски в присутствии 1 капли 0,1% раствора метилового оранжевого. Затем в пробирку вносят 1 каплю 1% раствора фенолфталеина и прибавляют 0,1 н. раствор NaOH до слабозимной окраски. После этого при непрерывном помешивании из бюретки по каплям прибавляют раствор пальмитата (или стеарата) калия до появления яркорозовой окраски.¹

Общую жесткость воды X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{VN^{1000}}{V_1} \text{ мг-экв (Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \text{ в 1 л}$$

где V — объем раствора пальмитата калия нормальности N , израсходованный на титрование V_1 мл воды, мл.

Точное определение. Если жесткость воды, найденная при ориентировочном определении, не превышает 20 мг-экв/л, то точное определение ее производят в объеме 50 мл пробы воды, в которой предварительно определялось содержание ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- . Если жесткость воды больше 20 мг-экв/л, то отмеривают соответственно меньший объем испытуемой воды, причем с таким расчетом, чтобы на титрование расходовалось не более 8—10 мл пальмитата калия. Затем добавляют дистиллированную воду до объема 50 мл, приливают 3 капли метилового оранжевого и по каплям 0,1 н. раствор HCl до появления яркорозовой окраски. После этого резино-

¹ Если расходуете более 1 мл раствора пальмитата калия, то для определения берут меньший объем испытуемой воды, разбавляя его дистиллированной водой до 10 мл.

вой грушей продувают через жидкость воздух в течение 3 мин., обмывая наконечник груши дистиллированной водой, прибавляют 5 капель 1% раствора фенолфталеина, по каплям 0,1 н. раствор NaOH до появления устойчивой бледно-розовой окраски и затем 1 каплю 0,1 н. раствора HCl. Приготовленную таким образом жидкость при постоянном помешивании титруют раствором пальмитата (или стеарата) калия до яркорозовой окраски.

Приготовление раствора пальмитата (или стеарата) калия¹

30 г пальмитата (или стеарата) калия переносят в мерную колбу емкостью 1 л, прибавляют 500 мл этилового спирта и нагревают на водяной бане до полного растворения. Затем к раствору прибавляют 200 мл безводного, нейтрального глицерина и спирта до метки.² Раствор тщательно перемешивают и оставляют на несколько дней. Если выделится осадок, его отфильтровывают.

При отсутствии пальмитата или стеарата калия реактив можно приготовить из соответствующей кислоты или технического стеарина. Для этого 26 г кислоты или стеарина помещают в колбу емкостью 1 л, прибавляют 500 мл спирта, нагревают на водяной бане до растворения, после чего вносят 1 мл 1% фенолфталеина и по каплям насыщенный спиртовой раствор едкого калия³ до появления устойчивой бледно-розовой окраски.

Установление нормальности раствора пальмитата (или стеарата) калия

10 мл 0,1 н. раствора BaCl₂ разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют 10 капель 1% фенолфталеина и титруют пальмитатом (или стеаратом) калия до появления яркорозовой окраски.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ СО ЩЕЛОЧНОЙ СМЕСЬЮ

При действии смеси растворов едкого натра и карбоната натрия на растворы солей кальция и магния происходит выделение карбоната кальция и гидрата окиси магния, практически не растворимых в воде.

Ход анализа. 100 мл исследуемой воды нейтрализуют 0,1 н. раствором HCl (по метиловому оранжевому), прибавляют 25 мл смеси NaOH и Na₂CO₃, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 мин. Затем жидкость охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 200 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы хорошо взбалтывают и фильтруют через складчатый сухой фильтр. Отбирают пипеткой 100 мл фильтрата и титруют 0,1 н. раствором HCl в присутствии метилового оранжевого до слабо-розовой окраски.

¹ Приготовление пальмитиновой кислоты из говяжьего жира — см. стр. 67.

² Применение спирта крепостью не менее 90° и безводного глицерина является обязательным условием, обеспечивающим получение раствора пальмитата (или стеарата) калия требуемого качества.

³ 10–20 г KOH помещают в стаканчик, прибавляют 50 мл спирта-ректификата, закрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане 20–30 мин. до получения насыщенного раствора. Раствор годен только в день приготовления.

Общую жесткость воды X вычисляют по формуле

$$X = \frac{(25N - 2VN_1) 1000}{V_1} \text{ мг-экв/л}$$

где 25 — объем прибавленной щелочной смеси ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) нормальности N , мл;

V — объем раствора соляной кислоты нормальности N_1 , затраченный на титрование избытка смеси ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) в половине объема исследуемой воды, взятого для определения, мл;

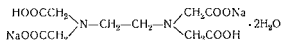
V_1 — объем исследуемой воды, мл.

Приготовление щелочной смеси

Смешивают равные объемы 0,1 н. растворов NaOH и Na_2CO_3 . После смешивания нормальность устанавливают по 0,1 н. раствору HCl в присутствии метилового оранжевого.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ТРИЛОНОМ Б

Трилон Б — двунариевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты



образует прочные комплексы с ионами двувалентных металлов, в частности с ионами кальция и магния.

Схематически взаимодействие трилона Б с ионами кальция (магния) может быть представлено уравнением



где R — радикал этилендиаминотетрауксусной кислоты.

Если в раствор, содержащий ионы кальция или магния, ввести индикатор, дающий цветные соединения с этими ионами, то при добавлении трилона Б к такому окрашенному раствору произойдет изменение окраски в эквивалентной точке.

В качестве индикаторов используются:

- 1) эриохромчерный I (специальный ET-00);
- 2) кислотный хромсиний К;
- 3) кислотный хромтемносиний.

Цвета растворов этих индикаторов в щелочной среде приведены в табл. 27.

ТАБЛИЦА 27

Цвета растворов индикаторов в щелочной среде

Индикатор	В присутствии Ca^{2+} , Mg^{2+}	В отсутствие Ca^{2+} , Mg^{2+}
Эриохромчерный Хромсиний К Хромтемносиний	Виннокрасный Розово-красный Розово-красный	Синий с зеленоватым оттенком Сиреневый Синевато-сиреневый

Индикаторы меняют свою окраску не только от изменения концентрации ионов кальция и магния, но и от pH раствора, вследствие чего в титруемый раствор добавляют буферную смесь ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), поддерживающую pH около 10.

Метод применим для вод с различной жесткостью, но в пробе воды для титрования должно содержаться не более 0,5 мг-экв ионов кальция и магния.

Используемые для данного определения индикаторы являются чувствительными реактивами на многие тяжелые металлы, вследствие чего последние мешают определению кальция и магния. Присутствие железа мешает определению при содержании более 1 мг/л, алюминия — при содержании более 2 мг/л.

Особенную осторожность следует соблюдать в отношении содержания меди, следы которой могут привести к получению неверных результатов. Для устранения влияния ионов меди, а также олова в отмеренную для титрования пробу воды прибавляют 1 мл 5—10% раствора Na_2S , а в случае присутствия марганца — 5 капель 1% раствора хлорида гидроксилamina.

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой необходимый объем исследуемой воды с таким расчетом, чтобы в нем содержалось не более 0,5 мг-экв ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$). В табл. 28 приведены объемы воды, требующиеся для определения жесткости.

ТАБЛИЦА 28

Объем воды для определения жесткости

Жесткость воды		Требуется воды для анализа, мл
мг-экв	градус (приблизительно)	
0,55—5	1,4—14	100
5—10	14—30	50
10—20	30—56	25
20—50	56—140	10

К анализируемой воде, объем которой доводят дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют 5 мл буферного раствора и 7—8 капель индикатора. Раствор перемешивают и медленно титруют 0,05 н. раствором трилона Б¹ до изменения окраски жидкости, свойственной данному индикатору в присутствии ионов кальция и магния. Конец титрования лучше всего наблюдать, если рядом поставить заведомо перетитрованную пробу, до цвета которой и следует титровать испытуемую пробу.

¹ При содержании ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) менее 0,5 мг-экв/л применяют 0,01 н. раствор трилона Б.

Общую жесткость X вычисляют по формуле

$$X = \frac{VN \cdot 1000}{V_1} \text{ мг-экв./л}$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на определение, мл;
 N — нормальность раствора трилона Б;
 V_1 — объем исследуемой воды, мл.

Установление нормальности раствора трилона Б.

В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой 10 мл 0,05 н. стандартного раствора ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), добавляют мензуркой 35 мл дистиллированной воды и 5 мл буферного раствора. Жидкость перемешивают и к ней добавляют 7—8 капель раствора индикатора, после чего титруют трилоном Б так же, как и при определении жесткости.

Нормальность раствора трилона вычисляют по формуле

$$N = \frac{N_1 V}{V_1}$$

где N_1 — нормальность стандартного раствора ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$);
 V — объем стандартного раствора ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), взятый на определение, мл;
 V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл.

Реактивы

1. *Раствор трилона Б* — 0,05 и 9,307 г трилона Б растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

2. *Буферный раствор*. 20 г химически чистого NH_4Cl растворяют в дистиллированной воде, добавляют 100 мл 20% раствора NH_4OH и доводят дистиллированной водой до 1 л.

3. *Раствор индикатора* 0,5 г эриохромчерного (специальный ET-00) растворяют в 10 мл буферного раствора и доводят до 100 мл этиловым спиртом.

4. *Стандартный раствор ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)*. Раствор готовят из смеси 0,1 н. растворов солей кальция и магния с таким расчетом, чтобы отношение $\text{Ca} : \text{Mg} = 3 : 1$. Растворяют 3,009 г безводного MgSO_4 (получаемого высушиванием при 240° семиодного гидрата) в дистиллированной воде и доводят до объема 500 мл. В другую мерную колбу, объемом 1 л, вносят 5,005 г CaCO_3 ,¹ приливают 10 мл дистиллированной воды и по каплям добавляют соляную кислоту (1 л), избегая ее избытка, до полного растворения карбоната. Затем добавляют дистиллированную воду до метки.

Для приготовления 0,05 н. стандартного раствора ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) отмеривают в мерную колбу емкостью 200 мл 75 мл 0,1 н. раствора CaCl_2 и 25 мл 0,1 н. раствора MgSO_4 , после чего доливают дистиллированной водой до метки.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ

Карбонатную жесткость выражают в миллиграмм-эквивалентах гидрокарбонат-иона в 1 л воды. Когда количество миллиграмм-эквивалентов гидрокарбонат-иона, содержащегося в воде, больше суммы миллиграмм-эквивалентов кальция и магния, то карбонатную жесткость принимают равной общей жесткости.

¹ Химический чистый карбонат кальция высушивают при 110° и хранят в эксикагоре над хлоридом кальция.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕННОЙ ЖЕСТКОСТИ

Ход анализа. В одной порции исследуемой воды (100 мл) определяют титрованием 0,1 н. раствором HCl, в присутствии метилового оранжевого, общую щелочность, как описано на стр. 974.

Другую порцию воды (200 мл) кипятят в конической колбе в течение 1 часа, после охлаждения переносят в мерную колбу емкостью 200 мл, доводят дистиллированной водой до метки и фильтруют через сухой фильтр.

В 100 мл фильтрата титрованием 0,1 н. раствором HCl, в присутствии метилового оранжевого, определяют остаточную щелочность.

Временную жесткость X рассчитывают по формуле

$$X = (V - V_1) N \cdot 10 \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем раствора соляной кислоты нормальности N , израсходованный на титрование общей щелочности в 100 мл воды, мл;

V_1 — объем раствора соляной кислоты той же нормальности, израсходованный на титрование щелочности, оставшейся после кипячения в том же объеме воды, мл

XIX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА КАЛЬЦИЯ

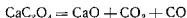
Для определения кальция преимущественно используют оксалатный метод: весовой вариант — при малых содержаниях кальция (до 50 мг/л) и объемный вариант — при больших содержаниях. При высоком содержании магния и малом содержании кальция оксалатному методу предшествует отделение в спиртовом растворе кальция от магния в виде сульфата кальция [14].

Для определения кальция при его содержании 10—35 мг/л может быть использован экспрессный турбидиметрический метод [10].

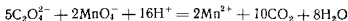
В полевых условиях кальций определяют турбидиметрическим методом и расчетом по разности между суммой миллиграмм-эквивалентов $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (жесткость) и миллиграмм-эквивалентами Mg^{2+} . В последнее время с успехом используют трилонометрический метод определения кальция с индикатором мурексидом [46, 69].

1. ОКСАЛАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛЬЦИЯ

Метод основан на образовании труднорастворимого оксалата кальция. При весовом варианте осадок оксалата кальция прокалывают и взвешивают окись кальция



При объемном варианте оксалат кальция титруют 0,1 н. раствором KMnO_4



При высоком содержании кальция объем испытуемой воды берут с таким расчетом, чтобы на титрование расходовалось не более 20—30 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 .

Ход весового определения. К отмеренному объему воды, не содержащему элементов группы полуторных окислов¹, прибавляют несколько капель 0,1% раствора метилового оранжевого, 10 мл HCl (1:1) и 20 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, нагревают до кипения и нейтрализуют 10% раствором NH_4OH до появления желтой окраски. Оставляют раствор на теплой плитке на 3—4 часа, затем на холоду на ночь, после чего осадок отфильтровывают и несколько раз промывают 0,1% холодным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Если содержание магния более чем в пять раз превышает содержание кальция, осадок оксалата кальция переосаждают. Для этого его растворяют в горячем 5% растворе HCl, прибавляют 5 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, нагревают до кипения и нейтрализуют 10% раствором NH_4OH до появления слабого запаха аммиака. Раствор оставляют на 2—3 часа на теплой плитке и отфильтровывают через тот же фильтр, предварительно промытый разбавленным аммиаком.

Если содержание кальция мало, осадок оксалата кальция промывают несколько раз 0,1% холодным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ до отрицательной реакции на хлор-ион (проба с AgNO_3 в присутствии HNO_3). Затем осадок высушивают, прокаливают при 900—1000° и взвешивают окись кальция. Если прокалывание при 900—1000° по техническим условиям неосуществимо, осадок смачивают водой и обрабатывают несколькими каплями серной кислоты (1:1), затем удаляют осторожным нагреванием серную кислоту, прокаливают осадок при 500—600° и взвешивают сульфат кальция.

Переводный множитель окиси кальция на кальций — 0,7146; сульфата кальция на кальций — 0,2944.

Ход объемного определения. При высоком содержании кальция осадок оксалата кальция переносят на фильтр и промывают насыщенным раствором оксалата кальция до отрицательной реакции с нейтральным раствором нитрата серебра. Осадок смывают горячей водой из промывалки в стакан, где производилось осаждение, затем фильтр смачивают серной кислотой (1:4) и промывают горячей дестиллированной водой. Фильтрат собирают в стакан с осадком, прибавляют еще 5 мл H_2SO_4 (1:4), нагревают до 70—80° и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до слабой устойчивой розовой окраски раствора.

Содержание кальция X и X_1 рассчитывают по формулам

$$X = \frac{V_1 N \cdot 20,04 \cdot 1000}{V} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{V_1 N \cdot 1000}{V} \text{ мг-экв/л}$$

¹ Полуторные окислы отделяют только в железистых и купоросных водах (стр. 93б).

где V_1 — объем перманганата калия, мл;
 N — нормальность раствора перманганата калия;
 V — объем исследуемой воды, мл;
20,04 — эквивалентный вес кальция.

2. СУЛЬФАТНЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

Ход анализа. К 100 мл испытуемой воды прибавляют 200 мл этилового (95—97°) спирта (если в растворе мало сульфатов, то до прибавления спирта вносят 2 г Na_2SO_4) и оставляют стоять на 2 дня. Осадок сульфата кальция отфильтровывают через фильтр с белой лентой и, не промывая, переносят вместе с фильтром в тот стакан, в котором производилось осаждение. Затем прибавляют горячую воду, подкисленную соляной кислотой, 5—6 г NH_4Cl и 25 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Раствор нагревают до кипения, прибавляют 2,5% раствор NH_4OH до появления слабого запаха аммиака и оставляют на ночь на холоду. На другой день осадок отфильтровывают, переносят на фильтр и промывают 0,1% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ до отрицательной реакции на хлор-ион с нитратом серебра, подкисленным азотной кислотой. Осадок с фильтром сушат, прокалывают во взвешенном тигле и определяют вес окиси кальция.

3. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА КАЛЬЦИЯ по БУТЫРИНУ

Определение производят в так называемой мутномерной пробирке (рис. 19). На дне этой пробирки нанесен тушью крест, а на боковой стенке — линейная шкала в миллиметрах. Принцип определения состоит в том, что к раствору в мутномерной пробирке прибавляют реагенты, образующие с определяемым ионом высокодисперсный нерастворимый осадок. Мутный раствор отбирают пипеткой до тех пор, пока при рассматривании сверху не будет виден крест на дне пробирки.

Измеряют высоту столба жидкости и по таблице, в которой приведены экспериментально установленные высоты столба жидкости и соответствующие им концентрации, находят содержание искомого иона (мг/л).

Ход анализа. В мутномерную пробирку наливают исследуемую воду¹ до уровня 100 мм, прибавляют стеклянную лопаточку смеси оксалата и хлорида аммония² и перемешивают жидкость трубкой с шариком на конце до растворения реактива. Вставляют пробирку в одно из гнезд полевого мутномера (рис. 20) и через 2—3 мин. наблюдают образовавшуюся муть.

¹ Исследуемая вода должна быть прозрачной. Если она мутная, ее фильтруют.

² 50 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ смешивают с 100 г NH_4Cl и растирают в ступке.

Если содержание кальция меньше 10 мг/л, крест на дне пробирки будет виден. В этом случае результат определения записывают так: Ca^{2+} меньше 10 мг/л. Если содержание кальция более 10 мг/л, крест не будет виден. Тогда раствор отбирают пипеткой до тех пор, пока не появится изображение креста; измеряют высоту жидкости и по таблице (табл. 29) находят содержание кальция в 1 л воды.

При содержании кальция более 35 мг/л анализируемую воду разбавляют дистил-

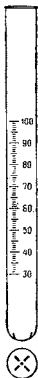


Рис. 19. Мутномерная пробирка

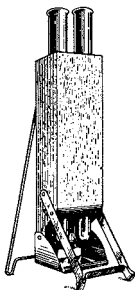


Рис. 20. Полевой мутномер

лированной водой и полученные результаты умножают на кратность разбавления.

ТАБЛИЦА 29

Данные для вычисления содержания иона кальция по мутномеру

Высота столба жидкости, мм	Содержание Ca^{2+}		Высота столба жидкости, мм	Содержание Ca^{2+}	
	мг/л	мг-в-л		мг/л	мг-в-л
100	10	0,50	60	20	1,00
85	12	0,60	49	25	1,25
72	15	0,75	40	30	1,50
66	17	0,85	35	35	1,75

Ориентировочное суждение о требуемом разбавлении можно сделать по величине общей жесткости воды: при жесткости до 2,5 мг-экв/л разбавления не требуется, при жесткости до 5 мг-экв/л воду разбавляют в 2 раза, до 10 мг-экв/л — в 4 раза, до 15 мг-экв/л — в 6 раз, до 20 мг-экв/л — в 10 раз.

4. ТРИЛОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА КАЛЬЦИЯ

Определение основано на образовании ионами кальция с мурексидом (аммониевой солью пурпуровой кислоты) малодиссоциированного, прочного при pH ~ 10 соединения, окрашенного в малиновый цвет. При титровании кальций связывается трилоном Б в еще менее диссоциированный комплекс, и мурексид окрашивает щелочной раствор в фиолетовый цвет.

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250 мл вносят такой объем исследуемой воды, в котором содержится не более 0,5 мг-экв жесткости, и доводят его дистиллированной водой до 50 мл. Затем в колбу опускают небольшой кусочек бумажки конго и при постоянном перемешивании прибавляют по каплям 0,1 н. раствор HCl до перехода окраски реактивной бумажки из красной в сиреневую. Бумажку извлекают стеклянной палочкой, раствор кипятят 5 мин., после чего охлаждают, закрыв колбу пробкой, соединенной резиновой трубкой с колонкой, наполненной натронной известью.

К холодному раствору прибавляют 2,5 мл 2 н. раствора NaOH и сухую смесь мурексида с хлоридом натрия¹ порциями по 30—50 мг (с помощью микрошпателя) до тех пор, пока жидкость не окрасится в розовый цвет.

Подготовленную таким образом жидкость титруют 0,05 н. раствором трилона Б (в присутствии «свидетеля») до перехода окраски в фиолетовый цвет, устойчивый в течение 3 мин.

Содержание иона кальция X и X_1 вычисляют по формулам

$$X = \frac{VN \cdot 20 \cdot 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{VN \cdot 1000}{V_1} \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем раствора трилона Б, мл;
 N — нормальность раствора трилона Б;
 V_1 — объем исследуемой воды, мл.

5. РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛЬЦИЯ

Зная общую жесткость воды (C мг-экв/л) и содержание магния (C_1 мг-экв/л), рассчитывают содержание иона кальция X и X_1 по формулам

$$X = (C - C_1) \cdot 20 \text{ мг/л}$$

$$X_1 = (C - C_1) \text{ мг-экв/л}$$

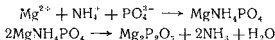
¹ Растирают в ступке 1 г мурексида в 99 г NaCl.

XX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА МАГНИЯ

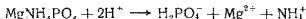
Существуют следующие методы определения магния: фосфатный — весовой и объемный, объемный ортооксихинолиновый, объемный пальмитатный и трилометрический.

Наиболее точными методами являются весовой фосфатный метод и объемный ортооксихинолиновый.

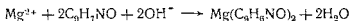
Первый из них основан на осаждении магния в виде $MgNH_4PO_4$ и переводе его последующим прокаливанием в пирофосфат магния



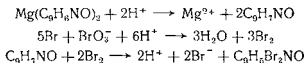
Менее точен объемный вариант фосфатного метода, основанный на титровании соляной кислотой образующейся фосфорноаммонийномагнисиной соли



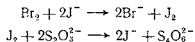
Объемный ортооксихинолиновый метод основан на осаждении магния в виде оксихинолята магния [6]



Выделенный осадок оксихинолята магния растворяют в кислоте и определяют количество выделившегося при этом оксихинолина титрованием бромид-броматной смесью



Избыток брома определяют иодометрическим титрованием



В полевых условиях для определения магния применяют объемный пальмитатный метод, дающий при известном навыке хорошие результаты. Метод основан на титровании иона магния раствором пальмитата калия в присутствии фенолфталеина. Для выполнения определения необходимо предварительно осадить кальций, так как он также титруется пальмитатом калия. Кальций осаждают оксалатом натрия.

В полевых, а также в стационарных условиях с успехом может быть использован трилометрический метод определения магния [46, 53, 65].

1. ВЕСОВОЙ ФОСФАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА МАГНИЯ

Ход анализа. Фильтрат и промывные воды после отделения кальция упаривают до объема 100—200 мл и прибавляют 2—3 мл HCl (1:1), 16 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ или Na_2HPO_4 . Жидкость нагревают почти до кипения и при постоянном и энергичном перемешивании постепенно прибавляют 2,5% раствор NH_4OH до выпадения кристаллического осадка, после чего добавляют еще 10% раствор NH_4OH ($1/3$ всего объема). Раствор перемешивают и оставляют на ночь на холоду. На следующий день его снова перемешивают, дают осадку осесть и фильтруют через плотный фильтр или фарфоровый тигель № 4 с пористым дном. Затем осадок переносят на фильтр и промывают раствором аммиака (1:20) до отрицательной реакции на хлор-ион.

Фильтр с осадком высушивают, осторожно озоляют, постепенно повышая температуру муфеля, и затем прокаливают до постоянного веса при 900—1000°.

Переводный множитель пирофосфата магния на магний — 0,2184.

Если в воде содержится много кальция и мало магния или, напротив, много магния и мало кальция (что может иметь место в соленых водах), то в этих случаях поступают так, как описано на стр. 1036.

**2. ОБЪЕМНЫЙ ОРТООКСИХИНОЛИНОВЫЙ МЕТОД
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА МАГНИЯ**

Ход анализа. Фильтрат и промывные воды после отделения кальция сливают вместе. Если этот раствор содержит магния не более 5—10 мг, его упаривают до объема 100 мл. Если же он содержит большие количества магния, — его переносят в мерную колбу соответствующего размера, доливают дистиллированной водой до метки, отбирают 400 мл в коническую колбу и прибавляют 2 г NH_4Cl , 10 мл 3% раствора NH_4OH и 5 мл раствора ортооксихинолина. Последний раствор осторожно выливают из пипетки, приложив ее конец к стенке колбы так, чтобы вытекающая жидкость образовала слой над поверхностью раствора в колбе.¹

Через 5 мин., а при очень малом содержании магния (что видно по количеству выпавшего осадка) через 30 мин. нагревают раствор до кипения. Если желтая окраска у него исчезнет, приливают еще раствор ортооксихинолина до ясножелтого цвета. Раствор с выпавшим осадком кипятят 2—3 мин., охлаждают до 15—20°, фильтруют² и промывают горячим 3% раствором NH_4OH до тех пор, пока про-

¹ Образующийся в зоне соприкосновения обоих растворов кристаллический осадок оксихинолята магния способствует полному и быстрому осаждению магния.

² Часто фильтрат мутнеет. В этом случае его нагревают до кипения. Если помутнение было вызвано большим избытком осадителя, то после нагревания раствор снова станет прозрачным. В противном случае необходимо вторичное фильтрование.

мывные воды не станут совершенно бесцветными. Осадок на фильтре растворяют в горячем 2 н. растворе HCl, прибавляя последнюю небольшими порциями, и промывают фильтр водой, собирая раствор и промывные воды в колбу, где производилось осаждение.

По охлаждении раствора прибавляют к нему 2 капли 0,2% раствора метилового красного и при непрерывном взбалтывании медленно титруют 0,1 н. бромид-броматным раствором, пока цвет из красного не перейдет в желтый,¹ после чего приливают еще 2 мл этого раствора. К полученному раствору прибавляют 1 г KJ, закрывают колбу часовым стеклом и через 5 мин. оттитровывают выделившийся иод 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии 2—3 мл 0,5% раствора крахмала. В другую колбу точно отмеривают 2 мл бромид-броматного раствора, прибавляют 25 мл дистиллированной воды, 10 мл 2 н. раствора HCl, 1 г KJ и через 5 мин. оттитровывают выделившийся иод 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии 2—3 мл 0,5% раствора крахмала.

Одновременно для проверки качества применявшихся реактивов определяют магний в холостой пробе.

Содержание магния X вычисляют по формуле

$$X = \left(V - \frac{2V_1}{V_2} \right) N \frac{24,32}{8} \cdot \frac{1000}{V_3} - A \text{ мг/л}$$

где V — объем прибавленного бромид-броматного раствора, мл;

N — нормальность бромид-броматного раствора;

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование избытка бромид-броматного раствора, мл;

V_2 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование 2 мл бромид-броматного раствора, мл;

V_3 — объем испытуемой воды, взятый для определения, мл;

A — содержание магния, найденное в холостой пробе, мг/л;

$\frac{24,32}{8}$ — количество магния, отвечающее 1 мл 1 н. раствора бромид-бромата, мг.

Реактивы

1. Бромид-броматный раствор — 0,1 н. 2,783 г KBrO_3 (высушенного до постоянного веса при 150°) и 20 г KBr растворяют в воде, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют дистиллированной водой до метки.

2. Раствор ортооксихинолина. 2 г реактива растворяют в 100 мл 80% этилового спирта.

3. ОБЪЕМНЫЙ ФОСФАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА МАГНИЯ

Ход анализа. Фосфат магния осаждают так же, как при весовом методе. Далее осадок, отмытый аммиаком до отрицательной реакции на хлор-ион, промывают небольшими порциями спирта для уда-

¹ В наличии избытка брома можно легко убедиться, прилив еще 1—2 капли индикатора. Цвет его должен сейчас же исчезнуть. Если раствор приобретает красный цвет продолжают титрование до желтой окраски раствора и вновь проверяют присутствие избытка брома.

ления аммиака. Фильтр с осадком сушат в термостате при 50° в течение 1 часа и переносят в стакан, куда прибавляют 2—3 капли 0,1 % раствора метилового оранжевого и небольшими порциями (из бюретки) 0,1 н. раствор HCl до перехода окраски раствора, после измельчения фильтра стеклянной палочкой, из желтой в розовую. После этого прибавляют еще несколько миллилитров 0,1 н. раствора HCl и, убедившись в полном растворении всего осадка, оттитровывают избыток соляной кислоты 0,1 н. раствором NaOH.

Содержание магния X и X_1 вычисляют по формуле

$$X = \frac{(VN - V_1 N_1) 12,16 \cdot 1000}{V_2} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{(VN - V_1 N_1) 1000}{V_2} \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем прибавленного раствора соляной кислоты, мл;

V_1 — объем раствора едкого натра, пошедший на титрование избытка соляной кислоты, мл,

V_2 — объем испытуемой воды, мл,

N — нормальность раствора соляной кислоты;

N_1 — нормальность раствора едкого натра;

12,16 — эквивалентный вес магния.

4. ОБЪЕМНЫЙ ПАЛЬМИТАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА МАГНИЯ

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой 50 мл исследуемой воды, прибавляют 3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором HCl до перехода окраски из желтой в оранжевую. Затем прибавляют 2—3 мл насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и резиновой грушей продувают через жидкость воздух в течение 3 мин. После этого прибавляют 5 капель 1 % раствора фенолфталеина, по каплям 0,1 н. раствор NaOH до устойчивой бледнорозовой окраски и 1 каплю 0,1 н. раствора HCl. Затем раствор титруют пальмитатом (или стеаратом) калия до появления не исчезающей яркорозовой окраски.

Если на титрование будет расходоваться более 8—10 мл раствора пальмитата (или стеарата) калия, определение повторяют, отбирая соответственно меньший объем испытуемой воды и добавляя его дистиллированной водой до объема 50 мл.

Содержание магния X и X_1 вычисляют по формулам

$$X = \frac{VN 12,16 \cdot 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{VN 1000}{V_1} \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем пальмитата калия, мл,

V_1 — объем испытуемой воды, мл,

N — нормальность раствора едкого натра.

5. ТРИЛОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА МАГНИЯ

Точное трилометрическое определение иона магния возможно только в отсутствие ионов кальция.

Быстрое и полное отделение кальция в виде оксалата достигается соосаждением его с гидратом окиси железа.

Ход анализа. В стакан отмеривают объем воды (в два раза больший, чем для определения жесткости), прибавляют 5 мл насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и через 10 мин. 1 мл 3% раствора FeCl_3 и 1 мл буферного раствора.¹ Затем раствор фильтруют через плотный фильтр в коническую колбу емкостью 250 мл и обмывают стакан и фильтр 25 мл дистиллированной воды. К фильтрату прибавляют 0,5% раствор индикатора ET-00 и буферный раствор² и титруют раствором трилона Б (стр. 951).

Содержание магния X и X_1 вычисляют по формулам:

$$X = \frac{VN 12,16 \cdot 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{VN 1000}{V_1} \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование магния, мл;
 V_1 — объем исследуемой воды, мл;

N — нормальность раствора трилона Б, устанавливаемая эмпирически в тех же условиях, что и определение иона магния.

Для установки нормальности раствора трилона Б к 20 мл 0,05 н. стандартного раствора ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) прибавляют 30 мл дистиллированной воды и 5 мл насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Через 10 мин. добавляют 1 мл 3% раствора FeCl_3 , 0,5 мл буферного раствора и фильтруют раствор через плотный фильтр в коническую колбу. Далее промывают стакан и фильтр 25 мл дистиллированной воды, прибавляют к фильтрату 5–6 капель индикатора ET-00 и 1,5 мл буферного раствора и титруют раствором трилона Б, как описано выше.

Нормальность N вычисляют по формуле

$$N = \frac{5 \cdot 0,05}{V}$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование 5 мл 0,05 н. раствора MgCl_2 .

Примечание. При ориентировочном определении иона магния опускают фильтрование раствора для отделения оксалата кальция и титруют трилоном Б до перехода окраски раствора в голубой цвет. Восстановление розовой окраски во внимание не принимают.

Расчет производят по приведенным выше формулам, но значение нормальности трилона устанавливают обычным путем.

¹ Приготовление буферного раствора — см. стр. 952.

² 3–4 капли индикатора и 1 мл буферного раствора на 50 мл титруемого раствора.

б. РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА МАГНИЯ

Зная общую жесткость воды (C мг-экв/л) и содержание кальция (C_1 мг-экв/л), рассчитывают содержание магния X и X_1 по формулам:

$$X = (C - C_1) 12,16 \text{ мг/л}$$

$$X_1 = (C - C_1) \text{ мг-экв/л}$$

XXI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА СТРОНЦИЯ

Для определения малых количеств стронция в природных водах наиболее приемлемым является спектральный метод.

Определять стронций при значительном его содержании можно методом, основанным на различной растворимости нитратов кальция и стронция в смеси эфира и спирта, в которой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ растворим, а $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — нерастворим.¹

Ход анализа. В отмеренном объеме воды (250—500 мл) осаждают кальций и стронций в виде оксалатов (стр. 954). Выделенный осадок оксалатов отфильтровывают, промывают и прокалывают. Образовавшиеся окислы переносят в коническую колбу емкостью 50 мл и растворяют в небольшом объеме разбавленной азотной кислоты. Раствор выпаривают на воздушной бане при 130—140° досуха. Остаток высушивают при 150—160° в термостате.

После охлаждения в эксикаторе остаток растирают с 3—4 мл абсолютного спирта стеклянной палочкой с пестикообразным утолщением. Затем колбу закрывают пробкой и оставляют стоять 2 часа, время от времени взбалтывая. После этого в колбу вносят 3—4 мл абсолютного серного эфира, закрывают ее пробкой и оставляют на 12 час., изредка взбалтывая. Кристаллический осадок нитрата стронция отделяют на фильтре, смоченном предварительно спирто-эфирной смесью, и этой же смесью промывают осадок, после чего растворяют его в горячей воде. Раствор нитрата стронция подкисляют серной кислотой и прибавляют равный объем спирта. После стояния в течение суток осадок сульфата стронция отфильтровывают, промывают 50% спиртом, сушат и ссыпают с фильтра. Фильтр сжигают отдельно, зольный остаток вместе с главной массой осадка слабо прокалывают и взвешивают сульфат стронция.

Переводный множитель сульфата стронция на стронций — 0,4770.

XXII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА НАТРИЯ И ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Определения содержания натрия расчетным путем во многих случаях оказывается достаточным. Этот способ дает удовлетвори-

¹ Методы разделения кальция и стронция ацетоном и азотной кислотой — см. раздел «Силикаты».

тельные результаты тогда, когда все остальные катионы и анионы определены с необходимой точностью. Установление общего содержания натрия и калия после отделения мешающих компонентов (кальций, магний, железо, алюминий, кремневая кислота, органические вещества) дает неплохие результаты, но отличается длительностью выполнения.

Лучшим прямым методом определения натрия является уранил-ацетатный метод, который дает хорошие результаты в присутствии солей кальция, магния, бария и калия, если последний содержится в количестве менее 30 мг/мл раствора. Определению мешают ионы лития, стронция и фосфата. Сульфат-ион при соотношении $\frac{K^+}{Na^+} \leq 5$ не мешает определению.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ РАСЧЕТНЫМ ПУТЕМ

В правильно выполненном анализе воды сумма эквивалентов катионов равна сумме эквивалентов анионов.

Зная содержание всех анионов и всех катионов (в мг-экв), за исключением натрия и калия, по разности получают сумму их миллиграмм-эквивалентов.

Пример. В результате анализа установлено следующее содержание ионов в литре воды:

Катионы	мг/л	мг-экв/л
Ca ²⁺	110	5,50
Mg ²⁺	88	<u>7,30</u>
		12,80
Анионы		
SO ₄ ²⁻	148	3,08
Cl ⁻	865	24,40
NO ₃ ⁻	10	0,16
HCO ₃ ⁻	152	<u>2,50</u>
		30,14

Общее содержание ионов натрия и калия равно

$$30,14 - 12,80 = 17,34 \text{ мг-экв/л}$$

Так как содержание калия в природных водах бывает, как правило, очень малым, условно считают полученную разность эквивалентов соответствующей натрию. Для вычисления содержания натрия в мг/л умножают полученное количество миллиграмм-эквивалентов на эквивалентный вес натрия, равный 23. В данном случае находим

$$\text{Содержание Na}^+ = 17,34 \cdot 23 = 598,8 \text{ мг/л}$$

2. ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Для прямого определения общего содержания натрия и калия необходимо отделить их от солей кальция, магния, железа, алюминия, кремневой кислоты и органических веществ. При обработке испытуемой воды аммиачно-спиртовым раствором карбоната аммония кальций выпадает в осадок в виде карбоната; магний выпадает в виде двойной соли состава $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$; железо и алюминий — в виде гидратов окисей. В растворе остаются соли щелочных металлов и аммония, кремневая кислота и органические вещества, удаляемые в дальнейшем ходе анализа.

Ход анализа. Отмеренный объем (100—250 мл) испытуемой воды выпаривают в стакане до 25—50 мл, после чего прибавляют на холоду равный объем аммиачно-спиртового раствора карбоната аммония и оставляют на ночь. На следующий день раствор фильтруют, осадок переносят на фильтр и промывают 6—8 раз аммиачно-спиртовым раствором карбоната аммония.

При значительном содержании солей кальция и магния следует провернуть полноту их осаждения. Для этого прибавляют к фильтрату еще некоторое количество осадителя и оставляют раствор на 6 час.

Фильтрат выпаривают в платиновой чашке на слабокипящей водяной бане досуха, затем слегка прокаливают для удаления аммонийных солей. Прокаленный остаток обрабатывают дистиллированной водой. Раствор фильтруют и фильтр промывают горячей дистиллированной водой. Полученный фильтрат выпаривают в платиновой чашке с небольшим избытком соляной кислоты и выделяют кремневую кислоту обычным путем (стр. 929). После этого фильтрат выпаривают во взвешенной платиновой чашке, прибавив 1—2 мл H_2SO_4 (1 : 1). Выпаривание вначале производят на водяной бане до маслообразной консистенции жидкости, а затем на асбестовой сетке до прекращения выделения белых паров и на голом огне при температуре 800—900° до получения однородной стекловидной массы сульфатов натрия и калия.

Если осадок окрашен солями железа, то его снова растворяют в воде, фильтруют, выпаривают, прокаливают и взвешивают сульфаты щелочных металлов.

Если не имеют в виду производить разделение ионов натрия и калия, полученный вес сульфатов условно пересчитывают на ион натрия.

Переводный множитель сульфата натрия на натрий — 0,3238.

Разделение ионов натрия и калия осуществляют методом, описанным на стр. 969.

Примечание. Производят холостой опыт со всеми применяющимися реактивами и из полученного в испытуемой воде содержания натрия и калия вычитают найденную величину.

Приготовление аммиачно-спиртового раствора карбоната аммония

Смесь 180 мл конд. NH_4OH , 800 мл воды и 900 мл этилового спирта насыщают твердым чистым карбонатом аммония. Через несколько часов отфильтровывают избыток соли и возможные примеси.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА НАТРИЯ УРАНИЛАЦЕТАТНЫМ МЕТОДОМ

Метод основан на осаждении натрия в виде тройного ацетата $(\text{UO}_2)_3\text{ZnNa}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эта соль не растворима в избытке реактива и этиловом эфире, трудно растворима в 95% спирте и растворима в воде.

Ход анализа. Отмеривают объем испытуемой воды с таким расчетом, чтобы в 1 мл ее содержалось не более 8 мг Na, а общее количество натрия в пробе не превышало 20 мг (но было не менее 1 мг). В случае необходимости испытуемую воду разбавляют или концентрируют. Если при выпаривании выпадают соли, их отфильтровывают.

К испытуемой воде прибавляют 10-кратный объем раствора цинк уранилацетата, перемешивают и через 30 мин. фильтруют через тигель № 4 с пористым дном. Осадок промывают раствором осадителя (5 раз по 2 мл), затем 5 раз реактивом для промывания (порциями по 2 мл), 2 раза эфиром, отсасывая каждый раз жидкость до конца. После этого тигель обтирают снаружи фильтровальной бумагой, помещают в футляр весов и через 10 мин. взвешивают.

Для получения веса натрия во взятом объеме воды вес осадка умножают на 0,01495.

Реактивы

1. *Раствор цинкуранилацетата.* 10 г $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ растворяют при нагревании в 6 г 30% раствора CH_3COOH и 49 мл воды. Отдельно растворяют при нагревании 30 г $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в 3 г 30% раствора CH_3COOH и 32 мл воды. Растворы смешивают в горячем состоянии и оставляют на сутки в темном месте, после чего отфильтровывают от выпавшего осадка.

2. *Реактив для промывания.* 0,5 г $(\text{UO}_2)_3\text{ZnNa}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ взбалтывают с 500 мл 95% спирта. Количество реактива, необходимое для промывания осадка, отфильтровывают перед началом работы.

Регенерация уранилацетата

Фильтраты, содержащие соли уранила, взбалтывают с хлоридом натрия. Выпавшую соль отфильтровывают и присоединяют к ней осадки соли после определения натрия. Полученные соли уранила растворяют в воде, осаждают уранил аммиаком, содержащим небольшое количество хлорида аммония, и оставляют на кипящей водяной бане на 5—6 час. Выпавший уранил аммония несколько раз промывают декантацией горячей водой. Осадок переносят на воронку Бюхнера, промывают 3—4 раза водой и растворяют в горячей 70% CH_3COOH . Выделившийся после охлаждения уранилацетат перекристаллизуют из воды слабощелочной уксусной кислотой и сушат на воздухе.

XXIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА КАЛИЯ

При определении калия в природных водах и рассолах наибольшего внимания заслуживают кобальтинитритный, хлороплатинатный и дипикриламиновый методы, а также разработанный в последнее время быстрый и точный тетрафенилборатный метод.

1. КОБАЛЬТИНИТРИТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛИЯ (ВЕСОВОЙ ВАРИАНТ)

Гексанитрокобальтиат натрия осаждает калий в виде трудно-растворимого соединения $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$. Весовой вариант метода прост в исполнении и при соблюдении точной прописи анализа дает удовлетворительные результаты. Метод позволяет определить калий при его содержании от десятых долей миллиграмма в 1 л в присутствии веществ, обычно содержащихся в природных водах.

Объем воды для определения калия отмеривают, руководствуясь следующим. При общем содержании растворенных солей до 1 г/л для анализа берут 250—500 мл; при 1—10 г/л берут 100 мл. При большей минерализации воды (более 10 г солей в 1 л) объем пробы берут с таким расчетом, чтобы вес получаемого осадка не превышал 100—300 мг. При содержании солей более 100 г/л воду прибавляют в два раза дистиллированной водой.

Ход анализа. В стакан с испытуемой водой вносят уксусную кислоту из расчета 0,5 мл 15% раствора кислоты на 100 мл воды и выпаривают до объема 50 мл; если при этом выпадают соли, раствор фильтруют через небольшой фильтр и осадок на фильтре промывают несколько раз малыми объемами воды. По охлаждении к раствору прибавляют 2,5 г NaCl (не содержащего калия)¹ и 40 мл кобальтинитритного реактива. Раствор перемешивают, закрывают стакан часовым стеклом и оставляют на ночь в месте, свободном от паров аммиака.

На следующий день раствор фильтруют через взвешенный тигель № 4 с пористым дном. Осадок вначале промывают декантацией дистиллированной водой, содержащей 50 мл кобальтинитритного реактива в 1 л, переносят осадок на фильтр и промывают его тремя порциями (по 10 мл) чистой дистиллированной воды. Тигель с осадком высушивают при 90—100° и взвешивают.

Для расчета содержания калия в осадке, вследствие непостоянства состава последнего, пользуются эмпирическими коэффициентами (табл. 30).

¹ Хлорид натрия предварительно испытывают на содержание в нем калия. В случае необходимости его перекристаллизовывают несколько раз до полного отделения калия.