

Э. ИОХАННЕС, А. МИЛЛЕР

### ГРУППОВОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ СМЕСЬЮ СУЛЬФИДА И КАРБАМАТА КАДМИЯ ПРИ ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Необходимость химико-спектрального анализа эстонских горючих сланцев вызвана возрастающими требованиями всестороннего изучения коренных пород Эстонской ССР. Недостаточная чувствительность и точность полуколичественного спектрального анализа самого сланца или его золы не позволяет получить сведения о таких интересующих исследователей элементах, как мышьяк, сурьма, кобальт, цинк, молибден, серебро, олово и некоторые другие, обнаруживающиеся непосредственным спектральным анализом только в единичных пробах. Не всегда выходят в спектрах и линии свинца, никеля, галлия и др.

Предварительное достаточно полное химическое концентрирование большой группы элементов требует применения коллектора с наименьшей селективностью относительно концентрируемых элементов. В качестве таких коллекторов оправдывают себя неорганические соосадители [1-10], хотя во многих случаях они могут применяться и для концентрирования отдельных элементов.

Групповое концентрирование мышьяка, сурьмы, кобальта, цинка, молибдена, серебра, олова, свинца, никеля, меди и галлия в горючих сланцах лучше всего проводить соосаждением этих элементов с сульфидом кадмия в умеренно кислой среде (рН 3), исходя из следующих соображений:

- 1) все перечисленные элементы образуют труднорастворимые сульфиды;
- 2) при рН 3 большинство этих элементов соосаждается с достаточной полнотой, но вместе с коллектором не осаждаются алюминий и железо, что исключительно важно для успешного проведения концентрирования и спектрального анализа концентрата, так как содержание алюминия и железа в 5-10-граммовых навесках горючих сланцев весьма значительно (о составе минеральной части горючих сланцев см. [11]);
- 3) сульфид кадмия уже оправдал свое применение для группового концентрирования элементов в других природных объектах [1, 2];
- 4) сульфид кадмия, благодаря простоте дугового спектра Cd является хорошей матрицей при спектральном анализе микроколичеств элементов.

Недостатком концентрирования в кислой среде является недостаточная соосаждаемость никеля и кобальта с сульфидом кадмия. В одной нашей работе [12] было показано, что в присутствии некоторого количества диэтилдитиокарбамата натрия (ДДТК-Na) соосаждаемость никеля и кобальта достигает 80-100%, если вместе с сульфидом кадмия (в количестве 60 мг) осаждается не менее 1 мг железа в виде карбамата.

При таком соотношении кадмия и железа последний еще не мешает спектральному определению элементов. Дальнейшие исследования показали, что для определения мышьяка, сурьмы, кобальта и некоторых других элементов в горючих сланцах, необходимо повысить чувствительность определения путем уменьшения количества коллектора до 5—10 мг и сжигания всего концентрата в одном кратере. Поскольку осаждение менее 1 мг железа в виде карбамата связано с резким падением соосаждаемости никеля и кобальта, уменьшение веса коллектора достигается только за счет сульфида кадмия. Это приводит к сильному увеличению относительного содержания железа в концентрате и к затруднениям при спектральном определении элементов.

Изучение свойств карбамата кадмия в качестве коллектора показало, что он ведет себя весьма сходно с карбаматом железа и может быть применен для соосаждения никеля и кобальта. При этом количество кадмия, осаждающегося в виде карбамата, может варьировать в большей степени, чем количество железа, поскольку сульфид и карбамат имеют общий катион.

Осаждение карбамата кадмия с помощью ДДТК-Na непосредственно в исследуемом растворе, содержащем значительные количества железа, всегда связано с осаждением карбамата железа. При введении в раствор суспензии карбамата кадмия, приготовленной в отдельной порции воды, осаждение железа происходит значительно слабее. Вызвано это большей растворимостью карбамата железа по сравнению с карбаматом кадмия. Никель и кобальт соосаждаются при этом по-прежнему на 80—100%.

Спектрографически было установлено, что карбамат кадмия при рН 3 является коллектором для многих элементов (Cu, Ag, Pb, Sn, Mo), но не соосаждает цинка. Это объясняется положением, которое занимают эти элементы в ряду растворимости карбаматов [13].

Совместное применение сульфида и карбамата кадмия в качестве коллектора, благодаря сочетанию их свойств, обеспечивает более полное соосаждение вышеперечисленных элементов без осаждения значительных количеств алюминия и железа, однако требует учета некоторых особенностей обеих составляющих коллектора. Соосаждение элементов сульфидом кадмия при рН 3 происходит полнее, если коллектор находится в растворе в форме высокодисперсного коллоида в течение некоторого времени (30—60 мин). Суспензия карбамата кадмия, наоборот, имеет склонность к быстрой коагуляции, захватывая с собой и значительную часть коллоида сульфида кадмия. Поэтому целесообразнее прибавлять суспензию за 10—15 мин до отфильтрования осадка сульфида кадмия. Роль карбамата кадмия сводится к тому, что он соосаждает никель и кобальт и увлекает в осадок дополнительные количества других элементов.

Большой объем осадка карбамата кадмия при относительно малом содержании кадмия в нем позволяет существенно уменьшить количество сульфида кадмия, не опасаясь серьезных потерь его в ходе концентрирования. При озолении коллектора от карбамата кадмия остается небольшой остаток в виде окиси, что особенно важно для получения нескольких миллиграммов концентрата. Однако при работе с небольшими количествами коллектора сульфид кадмия — карбамат кадмия необходимо применять еще и дополнительные меры предосторожности против потерь коллектора, поскольку последние нередко являются источником сильных расхождений в результатах анализа. Как известно, сульфид кадмия имеет способность образовывать стойкие коллоидные растворы, не коагулирующиеся полностью даже через сутки. Фильтрация такого осадка затруднительна, а коллоид коллектора проходит через фильтр.

Осаждение сульфида кадмия из нагретого до кипения раствора тоже не обеспечивает полноты коагуляции, но вызывает сильное снижение соосаждения элементов. Применяемый иногда [14] в качестве коагулятора сульфат натрия в данном случае не эффективен.

Перечисленные трудности преодолены нами путем применения основных красителей для коагуляции коллоида сульфида кадмия. Адсорбция органических катионов красителя на отрицательно заряженных частицах сульфида кадмия вызывает потерю их заряда и коагуляцию коллоида. Осадок карбамата кадмия способствует коагуляции, являясь центром агрегации для электрически нейтральных частиц. Наиболее подходящим красителем оказался метиловый фиолетовый, имеющий в растворе синефиолетовый, а на осадке сульфида кадмия красновато-коричневый цвет.

Коагулированный метиловым фиолетовым осадок сульфида кадмия легко отфильтровывается, не проходя через фильтр. Колориметрический анализ фильтрата на кадмий показал, что из 10 мг кадмия в фильтрат попадало не более 0,1%, в то время как без применения метилового фиолетового через фильтр проходило 20—30%.

### Ход концентрирования и спектральный анализ концентрата

Применяемые для концентрирования реактивы (х. ч.) предварительной очистке не подвергались. Холостой опыт показал, что с реактивами в пробу вводятся только медь, свинец и цинк, причем их содержание настолько мало, что не мешает спектральному определению этих элементов в концентрате. Постановка холодного опыта всегда необходима.

К навеске 5—10 г тонкоизмельченного горючего сланца в конической колбе приливают порциями по 50 мл разбавленную азотную кислоту (1:5) для растворения кальцита и основной части пирита. Пробу нагревают на плитке в течение 15 мин до прекращения выделения углекислого газа и коричневой двуокиси азота. Нерастворимый остаток отфильтровывают на воронке Бюхнера диаметром 10 см. Фильтрат сохраняют, а нерастворимый остаток вместе с фильтровальной бумагой переносят в фарфоровую чашку диаметром 13 см. Дальше проводят обугливание и озонление пробы по разработанной нами методике [15], заключающейся в обугливании керогена с несколькими миллилитрами концентрированной серной кислоты при 160—170° и в последующей обработке обугленного материала парами азотной кислоты при 400°.

Золу, состоящую в основном из силикатов, растворяют в смеси из 5 мл азотной и 15 мл плавиковой кислот в платиновой чашке. Смесь кислот приливают четырьмя порциями, выпаривая каждый раз раствор до влажных солей под инфракрасной лампой. Для защиты лампы против разъедающего действия паров плавиковой кислоты ее ставят в кожух из целлофана, почти полностью пропускающий инфракрасные лучи. Разложение фторидов и полное удаление фтора, мешающего концентрированию многих элементов, производится с помощью борной кислоты. Для этого к влажным солям разложенной пробы приливают 2 мл горячего раствора борной (0,25 г/мл) и 1 мл концентрированной азотной кислот. Упариванием смеси до влажных солей фтор улетучивается полностью в виде  $\text{BF}_3$ . Соли растворяют в подкисленной азотной кислотой воде при нагревании, соединяя раствор с фильтратом первоначальной азотно-кислотой вытяжки. Затем восстанавливают трехвалентное железо до двухвалентного в нагретом до кипения растворе с помощью солянокислого гидразина. (Делается это во избежание выпадения больших количеств

элементарной серы при последующей обработке раствора сероводородом.) Горячий раствор охлаждают до комнатной температуры, разбавляя водой до 200 мл и раствором аммиака доводят его pH до трех.

Затем отмеряют пипеткой 2 мл раствора нитрата кадмия (1 мг кадмия в 1 мл), вводят в исследуемый раствор и пропускают через него быстрый ток сероводорода (примерно 2 пузырька в секунду) в течение 30 мин. Сульфид кадмия образует при этом почти прозрачный, высокодисперсный коллоидный раствор желтого цвета. После этого в раствор вводят суспензию карбамата кадмия. Суспензию готовят смешиванием 5 мл раствора нитрата кадмия и 2 мл 1%-ного раствора ДДТК-На в 20 мл воды (кадмий взят с небольшим избытком, по сравнению с ДДТК-На). Молокообразная однородная суспензия коагулируется уже через полторы-две минуты, поэтому ее необходимо вливать в исследуемый раствор немедленно после приготовления. Однородная суспензия карбамата кадмия распределяется по всему объему исследуемого раствора быстрее и равномернее, чем скоагулированные большие агрегаты осадка. После 10-минутного стояния к исследуемому раствору прибавляют по каплям 0,1%-ный раствор метилового фиолетового до полной коагуляции коллоида. При этом наблюдается образование мелких коричневых агрегатов осадка и просветление раствора между ними. Метилловый фиолетовый прибавляют с небольшим избытком, что заметно по слабому окрашиванию фильтрата в сине-фиолетовый цвет. Дальше поступают в зависимости от того, подвергают ли концентрат спектральному анализу в кратере нижнего угольного электрода (первый вариант), или его вводят на фильтровальной бумаге в дугу, горящую между горизонтальными электродами (второй вариант).

При первом варианте коагулированный осадок коллектора отфильтровывают на бумажном фильтре (белая лента) диаметром 7 см и промывают три раза водой, подкисленной серной кислотой до pH 3 и содержащей метилловый фиолетовый. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, смачивают серной кислотой (1:1) для ускорения обугливания фильтра и озоляют в муфельной печи при 450° или лучше в установке для озоления керогена [15]. Весь озоленный концентрат в количестве 10 мг сжигают в одном кратере при следующих условиях спектрального анализа: сила тока дуги (переменного тока) — 10 а; сжигание концентрата до полного сгорания в течение 2,5—3 мин; предварительный прогрев концентрата в кратере — 10 сек при 2 а; кратер электрода — 2,5 × 6 мм, тонкостенный, пропитанный для стабилизации горения дуги 10%-ным раствором лимоннокислого лития; цементация концентрата в кратере 20%-ным спиртовым раствором бакелитового лака; щель — 0,01 мм, перед щелью — 3-ступенчатый ослабитель; освещение щели — через трехлинзовый конденсор; высота отверстия промежуточной диафрагмы — 2 мм; в кассете две фотопластинки: слева — до 2700 Å спектральная, тип II, 16 ед. и репродукционная штриховая, 1,4 ед.; измерение почернений линий на МФ-4; определение содержания элементов — по абсолютным почернениям; градуировочные графики построены в координатах S, lg C; эталоны приготовлены сосаждением определенных количеств элементов в условиях концентрирования.

В случае введения концентрата в горизонтальную дугу на фильтровальной бумаге (второй вариант) фильтрацию осадка коллектора проводят иначе. В воронку укладывают бумажный фильтр (белая лента) диаметром 9 см. Затем воронку, перевернутую трубчатой частью вверх, кладут на горло колбы, содержащей раствор с осадком коллектора. Одной рукой прижимают воронку к горлу, а другой быстро перевертывают колбу вверх дном. В таком положении воронку и колбу ставят в штатив.

Фильтрация происходит здесь автоматически, без участия аналитика. Если горло колбы достаточно узкое (не более 2,5 см) и входит глубоко в конус воронки, весь осадок коллектора собирается в центральной части фильтра, оставляя его края свободными на 2—2,5 см. Осадок осторожно промывают два раза промывной водой, не разрушая равномерного слоя осадка. Затем фильтр с осадком высушивают, смачивают 10%-ным раствором лимоннокислого лития (спектроскопический буфер) и при помощи стеклянной пластинки свертывают в штабик диаметром 2 мм и длиной 9 см. Чтобы штабик имел одинаковый диаметр по всей длине, все части фильтра, свободные от осадка и ненужные для формирования штабика, следует отрезать. Концы штабика остаются свободными от осадка и служат удобной подножкой для его крепления в штатив. Высушенный штабик сжигают в горизонтальной дуге переменного тока, вводя его в дугу снизу при помощи дополнительного штатива. Условия анализа: сила тока — 10 а; щель — 0,01 мм, перед щелью — 3-ступенчатый ослабитель; высота отверстия промежуточной диафрагмы — 5 мм; сжигание штабика без предварительного прогрева до полного сгорания в течение 2—2,5 мин; фотопластинки и условия определения элементов на спектрограммах — те же, что и при первом варианте.

Квадратичная ошибка воспроизводимости спектрального определения элементов в концентратах для первого варианта составляет  $\pm 15$ —25, для второго  $\pm 8$ —12% при следующей чувствительности (мкг в электроде): As — 2/1\*; Sb — 0,3/0,3; Pb — 2/0,5; Cu — 5/5; Sn — 2/0,5; Ga — 3/0,3; Ni — 5/0,3; Mo — 1/0,1; Ag — 0,1/0,03; Zn — 5/3; Co — 1/0,1.

Новый способ введения концентрата в дугу имеет ряд преимуществ:

1) отпадает необходимость озоления концентрата, приготовления и набивки электродов, что сокращает продолжительность анализа, а также уменьшает опасность потерь микроэлементов при выполнении перечисленных операций;

2) исключаются ошибки, связанные со случайными выбросами концентрата при сжигании его в кратере нижнего электрода;

3) концентрат поступает в дугу гораздо равномернее, чем при испарении его из кратера нижнего электрода, что резко подавляет фракционное испарение элементов, являющееся причиной многих ошибок спектрального анализа;

4) спектроскопический буфер (или при необходимости внутренний стандарт) вводится путем смачивания фильтровальной бумаги соответствующими растворами, что значительно проще, чем смешивание образца и буфера в ступке.

Проверка методики концентрирования микроэлементов проводилась методом добавок. Добавки в виде нитратов вводились в пробы горючих сланцев до озоления. Концентраты сжигались в горизонтальной дуге по второму варианту. Результаты проверки представлены в таблице. Содержание элементов дано в процентах с пересчетом на исходную навеску горючего сланца и является средним из 10 параллельных анализов.

Как видно из представленных данных, расхождения в результатах находятся в пределах воспроизводимости спектрального анализа, что свидетельствует об отсутствии грубых искажений результатов химико-спектрального анализа вследствие потерь микроэлементов или загрязнения проб от применяемых реактивов.

\* Первая цифра обозначает чувствительность первого варианта, вторая — второго варианта.

Элемент	Аналитическая линия <i>A</i>	Абсолютная чувствительность, <i>мкг</i> в электроде	Содержание элемента в образце		Найдено	Расхождение
			истинное	истинное + добавка		
%						
As	2349,8	1,0	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	+ 3,7
Sb	2598,1	0,3	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	-12,0
Cu	2824,4	5,0	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	- 8,0
Pb	2833,1	0,5	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	+11,7
Sn	2840,0	0,5	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	- 8,3
Ga	2943,6	0,3	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	+11,1
Ni	3050,8	0,3	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	+ 7,4
Mo	3170,3	0,1	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	+ 7,1
Ag	3280,7	0,03	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	+ 5,2
Zn	3345,0	3,0	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	- 2,5
Co	3453,5	0,1	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-13,3

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дегтяренко А. П., Либина Р. И., Миллер А. Д., Гидрохимические материалы, т. XXIX, Изд. АН СССР, 1959.
2. Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений, М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 213 и 225.
3. Алесковский В. Б., Миллер А. Д., Сергеев Е. А., Тр. Комиссии по аналит. химии, т. 8, Изд. АН СССР, 1958, стр. 217.
4. Чуйко В. Т., Ж. анал. хим., 2, № 6, 328 (1947); Укр. хим. ж., 17, № 3, 423 (1951); Зав. лаб., № 4, 403 (1952).
5. Чуйко В. Т., Лотарева В. И., Зав. лаб., № 9, 1037 (1951); Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, вып. 48, 119 (1958).
6. Чуйко В. Т., Маменко А. У., Тр. Тернопольск. мед. ин-та, № 1, 202 (1960).
7. Рябчиков Д. И., Вайнштейн Э. Е., Борисова Л. В. и др., Тр. Комиссии по аналит. химии, т. 12, Изд. АН СССР, 1960, стр. 82.
8. Шафран И. Г., Певцов Г. А., Взорова И. Ф., Тр. Комиссии по анал. химии, т. 12, Изд. АН СССР, 1960, стр. 317.
9. Бабко А. К., Марченко П. В., Зав. лаб., № 11, 1278 (1957).
10. Ефремов Г. В., Андреева И. Ю., Вестн. ЛГУ, № 10, 117 (1958).
11. Справочник по переработке горючих сланцев, Л., Госоптехиздат, 1963.
12. Миллер А., Иоханнес Э., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук, № 4, 421 (1964).
13. Подчайнова В. Н., Тр. Комиссии по аналит. химии, т. 11, Изд. АН СССР, 1960, стр. 147.
14. Морачевский Ю. В., Ефремов Г. В., Уч. зап. ЛГУ, вып. 18, № 272, 105 (1959).
15. Иоханнес Э., Миллер А., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук, № 1, 158 (1965).

Институт геологии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
24/XII 1964

E. JOHANNES, A. MILLER

MÕNEDE MIKROELEMENTIDE GRUPIVIISILINE KONTSENTEERIMINE  
KAADMIUMSULFIID-KAADMIUMKARBAMAATKOLLEKTORIGA KÜKERSIIDI  
KEEMILIS-SPEKTRAALSEL ANALÜÜSIL

Töötati välja meetod As, Sb, Pb, Sn, Ga, Ni, Co, Mo, Cu, Ag ja Zn grupiviisiliseks kontsentreerimiseks kaadmiumsulfiid-kaadmiumkarbamaatkollektoriga ja nende spektraalseks määramiseks kontsentraadis. Kontsentraadi viimisel horisontaalsesse vahelduvvooluga kaarde filterpaberist rullikeses saavutati, võrdluselementi kasutamata, spektraalanalüüsi reprodutseeritavus  $\pm 8-12\%$ .

E. JOHANNES, A. MILLER

GRUPPENWEISE ANREICHERUNG EINIGER MIKROELEMENTE MIT EINEM  
KADMIUMSULFID-KADMIUMKARBAMAT-KOLLEKTOR FÜR EINE CHEMISCH-  
SPEKTROGRAPHISCHE ANALYSE DES BRENNSCHIEFERS (KUKERSITS)

Es wurde eine Methode zur gruppenweisen Anreicherung von As, Sb, Pb, Sn, Ga, Ni, Co, Mo, Cu, Ag, Zn mit einem Kadmiumsulfid-Kadmiumkarbamat-Kollektor und zur spektrographischen Bestimmung der genannten Elemente im Konzentrat ausgearbeitet. Durch die Einführung des in einem Stäbchen aus Filterpapier enthaltenen Konzentrats in einen horizontalen Wechselstromlichtbogen wurde eine Reproduzierbarkeit der Spektralanalyse  $\pm 8-12\%$  ohne Verwendung eines Bezugslements erzielt.

## LÜNIURIMUSI

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

M. ЛЕВИН

## ЗАМЕЧАНИЕ ОБ ОДНОЙ ИНТЕРПОЛЯЦИОННОЙ ФОРМУЛЕ

Пусть  $P_n(x)$  — интерполяционный многочлен степени  $n$ , построенный для функции  $f(x)$  по узлам  $x_0, x_1, \dots, x_n \in [0, 1]$ ,  $\omega(x) = (x - x_0)(x - x_1) \dots (x - x_n)$ .

Будем пользоваться обозначениями

$$(f, g)_q = \int_0^1 q(x) f(x) g(x) dx,$$

$$\|f\|_{L^2(q)}^2 = (f, f)_q.$$

Вместо интерполяционной формулы

$$f(x) = P_n(x) + r_n(f) \quad (1)$$

построим формулу

$$f(x) = P_n(x) + \lambda \omega(x) + R_n(f),$$

в которой  $\lambda$  выберем так, чтобы среднеквадратическая ошибка по весу  $q(x) \geq 0$  этой формулы

$$\|R_n(f)\|_{L^2(q)} = (f - P_n - \lambda \omega, f - P_n - \lambda \omega)_q^{1/2}$$

была наименьшей. Легко увидеть, что

$$\lambda = \frac{(f - P_n, \omega)_q}{\|\omega\|_{L^2(q)}^2}$$