

622.7

Ф-50

**ИНСТИТУТ
ГОРНОГО
ДЕЛА**
ИМЕНИ
А.А.СКОЧИНСКОГО

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ
И АНАЛИЗА РУД
И ПРОДУКТОВ
ИХ ОБОГАЩЕНИЯ**

**НАУЧНЫЕ
СООБЩЕНИЯ**

XLVII

НЕДРА · 1969

Книга должна быть возвращена не
позже указанного здесь срока

Количество предыдущих выданных _____

622.7 | 19176.
Фр. 50. | Фр. 43110 -
Хищные. Лето 1967
исслед. и анализ.
2005- рул 4 111
из 0.5

77 2005

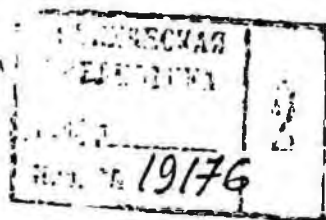
622.7
ср 50

ИНСТИТУТ ГОРНОГО ДЕЛА им. А. А. СКОЧИНСКОГО

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА РУД
И ПРОДУКТОВ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

НАУЧНЫЕ
СООБЩЕНИЯ

XLVII



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
Москва • 1969

УДК 622.7.016.001.5.

Ответственный редактор сборников Научные сообщения
Профессор, доктор техн. наук *Г. Д. ЛИДИН*

Редакционная коллегия: канд. техн. наук *Е. А. Анфимова*, проф. докт. техн. наук *В. А. Глембоцкий*, проф. докт. техн. наук *В. И. Классен*, канд. техн. наук *Ю. С. Кузнецова*, канд. техн. наук *В. И. Литовко*, докт. техн. наук *Н. Ф. Олофинский*, член-корр. АН СССР *И. Н. Плаксин*, канд. хим. наук *В. И. Солнышкин*, канд. техн. наук *Л. П. Старчик*, проф. докт. техн. наук *Н. А. Суворовская*

И. Н. ПЛАКСИН, Э. В. АНЧЕВСКИЙ,
Л. П. СТАРЧИК

ПРИМЕНЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РУД

При анализе руд и продуктов их переработки применяется поглощение γ -излучения, позволяющее быстро и с достаточной для производственных целей точностью определять содержание элементов с большим атомным номером ($Z > 40$).

Прошедшее через пробу γ -излучение (I) можно оценить исходя из экспоненциального закона:

$$I = I_0 e^{-\mu_m d_m}, \quad (1)$$

где I_0 — начальная интенсивность излучения;

μ_m — массовый коэффициент поглощения;

d_m — массовая толщина пробы.

Коэффициент поглощения μ обуславливается в основном фотоэффектом, комптон-эффектом и процессом образования пар и зависит как от энергии фотонов, так и от атомного номера поглотителя. При низких энергиях (десятки и сотни кэв) и большом атомном номере элемента преобладает поглощение γ -квантов за счет фотоэффекта. Зависимость коэффициента фотоэлектрического поглощения τ от атомного номера элемента и энергии излучения (E) для энергий меньше 0,5 Мэв имеет вид [1]

$$\tau \approx NZ^5 E^{-3,5}, \quad (2)$$

где N — число атомов в единице объема.

Как видно из формулы (2), τ в большой степени зависит от атомного номера элемента, и, следовательно, основной вклад в ослабление излучения многокомпонентными средами будут вносить тяжелые элементы. Это позволяет определить концентрацию тяжелых металлов в пробах, содержащих другие легкие элементы [2].

Для определения тяжелых элементов был применен изотоп $Ti-170$ с периодом полураспада 129 дней и энергией излучения, распределяющейся следующим образом: 0,084 Мэв — 13,6%; 0,052 Мэв — 18,2%; 0,002-0,007—0,008 Мэв — 68,2%. Источник активностью 2 мг · экв Ra помещался в установку, снабженную раздвижным шелевидным коллиматором для получения узкого пучка γ -квантов. Если интенсивность излучения максимальна, то устанавливается наименьшая рабочая щель, при которой число регистрируемых γ -кван-

тов, прошедших через анализируемую пробу, не превышает разрешающей способности детектора. По мере распада источника коллиматор раздвигают, сохраняя интенсивность падающего на пробу пучка излучения постоянной. Таким образом, конструкция установки позволяет работать без корректировки градуировочных графиков при изменении активности источника или эффективности регистрации детектора. Для регистрации γ -излучения использовались счетчики Гейгера-Мюллера с вольфрамовым катодом ВС-13 и установка Б-2. Счетчики из материала с большим атомным номером (вольфрам) обладают большей эффективностью регистрации, поскольку коэффициент τ пропорционален Z^5 .

Для определения концентрации вольфрамового ангидрида в искусственно приготовленных растворах были построены градуировочные кривые для содержания WO_3 от 10 до 80 г/л и от 80 до 210 г/л. 70 мл раствора при концентрации 10—80 г/л WO_3 и 30 мл при концентрации 80—210 г/л помещались в цилиндрическую кассету из оргстекла, после чего кассета с пробой устанавливалась в рабочую зону установки. После этого проводились измерения интенсивности прошедшего через нее излучения.

Для выявления ошибки измерения, вносимой присутствием в анализируемых пробах других элементов, фиксировалось изменение скорости счета прошедших через пробу γ -квантов в зависимости от добавления в нее элементов с малым (Ca, Na) и средним (Mo) атомным номером. Было установлено, что легкие элементы оказывают значительное влияние на анализ тяжелого металла при малом его содержании (10—50 г/л) и практически не оказывают влияния при концентрациях выше 80 г/л. При определении концентрации WO_3 в растворах, содержащих 7—13% Mo, следует учитывать, что последний вносит ошибку, которая при малых концентрациях будет составлять около 8% отн., а при концентрациях выше 80 г/л будет менее 4%.

Время регистрации импульсов, исходя из необходимой точности при экспресс-определении в производственных условиях, составляет 5 мин. За это время регистрируется такое количество импульсов, когда ошибка за счет статистических флуктуаций составляет всего лишь 0,3-0,5%. Относительная ошибка определения WO_3 в растворах при незначительном количестве примесей составляет 1-3%. Сравнительные данные радиометрического и химического анализов, полученные при внедрении метода на предприятии, представлены на рис. 1.

Для определения содержания ртути в пульпах (от 0,5 до 20%) из сухих порошковых проб с известным содержанием ртути разбавлением водой готовились пробы-пульпы с различным соотношением твердой и жидкой фаз (от 5 до 60% твердого). Пробы помещались в цилиндрическую кассету высотой 8 см и объемом 86 см³ и взвешивались с точностью до 0,1 г; затем измерялась интенсивность прошедшего через пробу излучения. Таким образом были получены данные (рис. 2) для определения количества ртути в пуль-

пе, которое необходимо знать при контроле металла, находящегося на определенных участках технологического цикла.

При внедрении установки расхождение результатов радиометрического и химического анализов в среднем составило 5-7% отн.

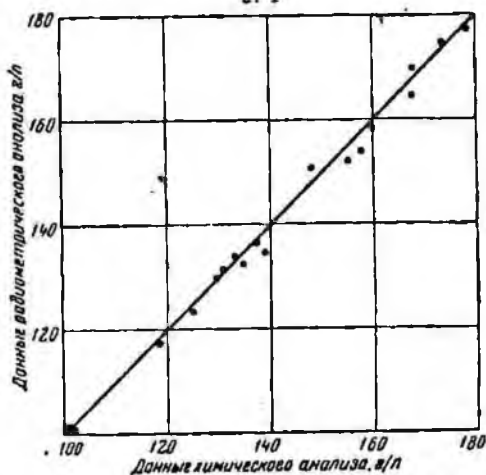


Рис. 1. Сравнительные данные радиометрического и химического анализов WO_3 в растворах

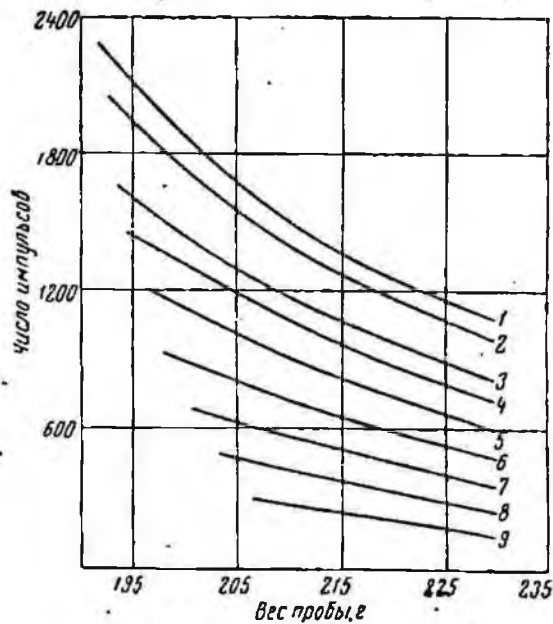


Рис. 2. Градуировочный график для определения содержания ртути в пульпе
Содержание ртути, г: 1-0; 2-0,1; 3-0,5; 4-10; 5-2;
6-3; 7-4; 8-6; 9-8

(рис. 3), а воспроизводимость радиометрического анализа составляла 1-3% отн. Очевидно, точность радиометрического анализа других тяжелых элементов (W, Pb, U) будет несколько выше, чем при определении содержания ртути, так как ртутные пульпы обладают таким неблагоприятным явлением, как отбивка ртути, т. е. слияние металлической ртути в отдельные капли, которые неравномерно распределяются в пробе. При помещении жидкой пробы в кассету происходит осаждение твердой фазы. Исследование этого явления показало, что интенсивность прошедшего через пробу γ -излучения при отстаивании пробы не меняется, что можно объяснить хорошей фокусировкой пучка γ -квантов.

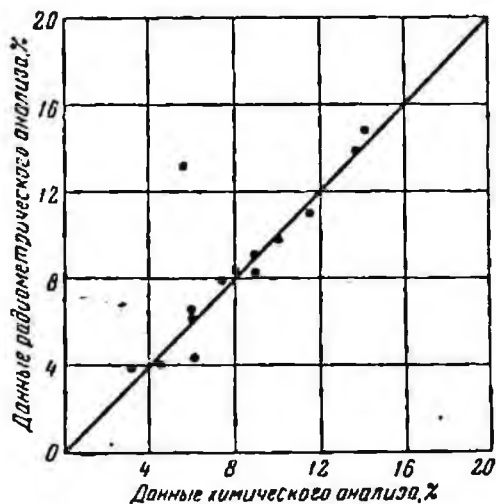


Рис. 3. Сравнительные данные радиометрического и химического анализов ртути в пульпе

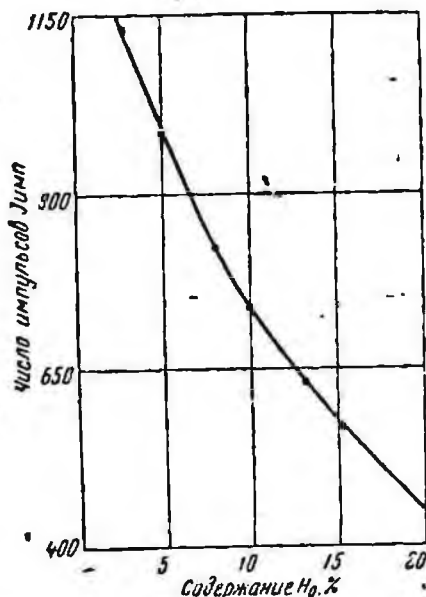


Рис. 4. Градуировочный график для определения содержания ртути в сухих продуктах

Для определения содержания ртути в сухих продуктах построен градуировочный график, изображенный на рис. 4. Точность анализа сухих проб составляет 2-4% отн. Изменение крупности материала при анализе сухих проб не оказывает значительного влияния на результаты определения, так, при изменении крупности от 0,074 до 3 мм изменение счета импульсов лежит в пределах статистической ошибки и лишь при крупности материала пробы свыше 3 мм воспроизводимость результатов резко снижается.

Таким образом, применение поглощения мягких γ -квантов позволяет с большей экспрессностью (10—15 мин — подготовка пробы и 5 мин — измерение) и удовлетворительной для производственных целей точностью определять содержание тяжелых элементов как в сухих продуктах обогащения, так и в растворах и в пульпах, если другие элементы со средним и большим атомным номером не присутствуют в значительных количествах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прайс В. Регистрация ядерного излучения. Изд-во Иностранной литературы, 1960.

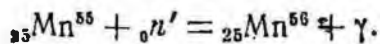
2. Абдулаев А. А., Бибинов С. А. Материалы 2-й Ленинградской конференции по применению радиоактивных изотопов в угольной и горнорудной промышленности. Сб. 3. Госгортехиздат, 1961.

*И. Н. ПЛАКСИН, А. П. КУЗЬМИЧЕВ,
М. Қ. МИРЗААХМЕДОВ, Л. П. СТАРЧИК*

НЕЙТРОННЫЙ АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МАРГАНЦА В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ И ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТОЧНОСТЬ АНАЛИЗА

Для улучшения технико-экономических показателей предприятий марганцеворудной промышленности путем повышения оперативности в управлении технологическими процессами на всех этапах добычи и переработки руд необходимо быстро и с достаточной точностью контролировать содержание марганца. Для экспресс-определения марганца используются благоприятные ядерные свойства этого элемента, образующего значительную радиоактивность при облучении тепловыми нейтронами [1—3]. Рассмотрение методики нейтронного активационного анализа марганца в рудах и продуктах их переработки, и факторов, влияющих на точность анализа, представляет значительный интерес.

При облучении тепловыми нейтронами пробы, содержащей марганец, на ядрах единственного природного изотопа анализируемого элемента происходит реакция с сечением 13 барн:



Образующийся изотоп Mn^{56} распадается с периодом полураспада $T_{1/2}$, равным 2,56 ч, испуская β -частицы с максимальной энергией 2,86 Мэв (50%), 1,04 Мэв (30%) и 0,75 Мэв (20%) и γ -кванты с энергией 0,845 Мэв (50%), 1,77 Мэв (30%), 2,06 Мэв (20%) и 3,02 Мэв (мало). Учитывая выход β -частиц и γ -квантов и эффективность их регистрации применяющейся аппаратурой, определение марганца производится по β -частицам с $E_{\beta}^{\text{max}} = 2,86$ Мэв или γ -квантам с $E_{\gamma} = 0,845$ Мэв.

Тепловой поток нейтронов, необходимый для реакции $\text{Mn}^{55}(n, \gamma)\text{Mn}^{56}$, получался с помощью полоний-бериллиевого источника, быстрые нейтроны которого замедляются парафином и оргстеклом толщиной 2—3 см. Источник помещался в стандартном транс-

портном контейнере (рис. 1) размером $\sim 1 \text{ м}^3$, содержащем парафин (замедлитель) и бор (поглотитель). Канал пробки контейнера служил каналом для ввода пробы на активацию.

Для измерения наведенной β -активности использовался торцовый счетчик СИ-2Б. Для измерения γ -активности применялся сцинтилляционный счетчик с кристаллом NaI (Tl) размером $40 \times 50 \text{ мм}$ и фотомножителем ФЭУ-29; импульсы, возникающие в ФЭУ, поступали на одноканальный дискриминатор ААДО-1, позволяющий анализировать их по амплитудам, соответствующим определенным энергиям γ -излучения. Регистрация импульсов производилась пересчетным устройством ПС-20. Для уменьшения фонового γ -излучения счетчики помещались в свинцовый домик с толщиной стенок около 5 см .

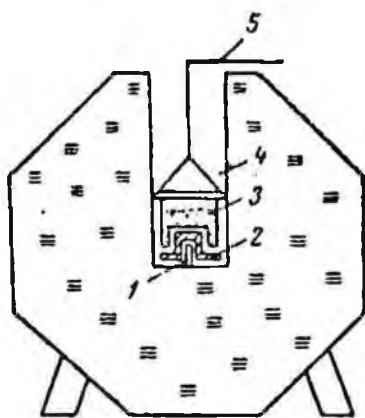


Рис. 1. Активация пробы в транспортном контейнере:

1—источник нейтронов; 2—замедлитель; 3—кассета с пробой; 4—канал активации; 5—устройство для ввода пробы

Следует отметить, что выбор геометрии замедлителя нейтронов, напряжения на счетчики и ФЭУ (в области стабильной работы аппаратуры), дискриминации и ширины окна ААДО-1, а также деление общего заданного на анализ времени (55 мин) на активацию (30 мин), выдержку (10 мин — для распада мешающих определению изотопов) и измерение (15 мин) производится таким образом, чтобы относительная статистическая ошибка счета полезной активности, т. е. активности Mn^{56} , стала наименьшей. В этом случае достигается наивысшая чувствительность определения анализируемого элемента, которую можно получить используемыми средствами.

Из всех элементов, содержащихся в марганцевых рудах и продуктах обогащения (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, C, S, P, Cl, Cu и др.), наибольшее мешающее влияние на определение марганца из-за дополнительной наведенной активности могут оказать кремний и алюминий, так как остальные элементы обладают значительно меньшим, чем у марганца, сечением активации и, кроме кислорода, содержатся в незначительных количествах. В результате реакции $\text{Al}^{27} (n, \gamma) \text{Al}^{28}$ на тепловых нейтронах с сечением 215 мбарн и реакции $\text{Si}^{28} (n, p) \text{Al}^{28}$ на быстрых нейтронах, небольшая доля которых всегда имеется в общем нейтронном потоке, образуется изотоп Al^{28} , распадающийся $T_{1/2} 2,3 \text{ мин}$, излучая β -частицы с $E_{\beta}^{\text{max}} 3,05 \text{ Мэв}$ и γ -кванты с $E_{\gamma} 1,87 \text{ Мэв}$. Перед измерением наведенной активности марганца для распада Al^{28} вполне достаточно 10-минутной выдержки после активации. Под действием быстрых нейтронов на алюминии происходит реакция $\text{Al}^{27} (n, p) \text{Mg}^{27}$, но малое сечение реакции и незначительность доли быстрых нейтронов

позволяют пренебречь активностью Mg^{27} . Определение марганца, производившееся по приведенной методике анализа в пробах весом 200 г, показало, что при изменении вещественного состава руд и продуктов обогащения, наблюдающемся в производственных условиях, зависимость счета импульсов от содержания марганца имеет прямолинейный характер, что позволяет определять содержание марганца по графику, построенному для эталонных проб (рис. 2).

Основными факторами, влияющими на точность анализа, являются: наличие в пробе элементов, обладающих большим сечением захвата тепловых нейтронов и элементов, создающих дополнительную мешающую активность (Al, Si), самоэкранирование нейтронного потока, и самопоглощение регистрируемого излучения пробой, а также крупность и влажность анализируемого материала.

В производственных условиях руды и продукты обогащения имеют различную крупность и влажность. Для исследования влияния крупности готовились пробы из пиролюзита (MnO_2) крупностью 0,07 мм и кварца (SiO_2) с изменяющейся крупностью от 0,07 до 0,83 мм. Изменение крупности в исследуемых пределах не влияет на регистрацию γ -квантов и влияет на регистрацию β -частиц (рис. 3). Это объясняется тем, что из-за значительно меньшей проникающей способности β -частиц, чем γ -квантов, увеличение крупности материала заметно увеличивается рассеяние β -частиц, т. е. уменьшает их выход в направлении счетчика и, таким образом, вызывает снижение регистрируемой β -активности.

При выбранных геометрических условиях активации и измерения влажность анализируемого материала в пределах от 0 до 10% не изменяет регистрируемую γ -активность (рис. 4). Это происходит потому, что с увеличением влажности в пробе одинакового веса происходит, с одной стороны, разубоживание полезного компонента и, следовательно, уменьшение количества ядер, вступающих в реакцию, но, с другой стороны, в ближней к источнику части пробы происходит дополнительное замедление быстрых нейтронов, некоторая доля которых еще имеется в общем нейтронном потоке, и, следовательно, эффективное сечение реакции возрастает; эти процессы, а также некоторое ослабление влагой наведенного γ -излучения взаимно компенсируются и измеряемая γ -активность при выбранной геометрии опыта остается постоянной. Регистрируемая β -активность с увеличением влажности уменьшается, так как в этом случае

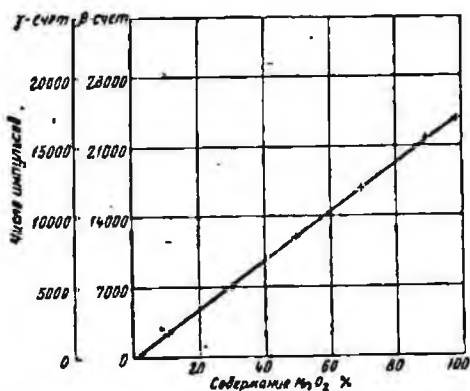


Рис. 2. Градуировочный график определения MnO_2 нейтронным активационным методом.

преобладающее влияние оказывает ослабление β -излучения влагой и, кроме того, счет β -частиц производится главным образом из верхней, наиболее удаленной от источника части пробы, где нейтронный поток, создающий наведенную активность, ослабевает тем больше, чем больше влажность материала.

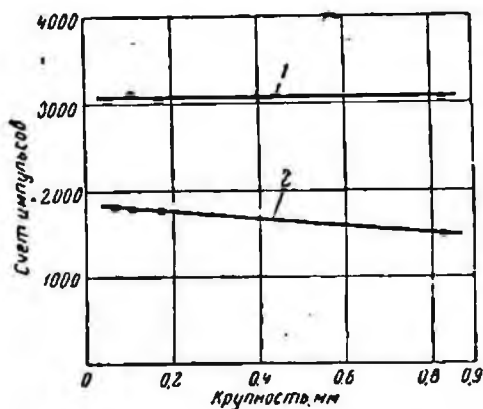


Рис. 3. Влияние крупности наполнителя на регистрируемый счет наведенной активности:

1— γ -счет при $E_{\gamma} = 0,84$ Мэв; 2— β -счет
 $E_{\beta}^{\max} = 2,86$ Мэв

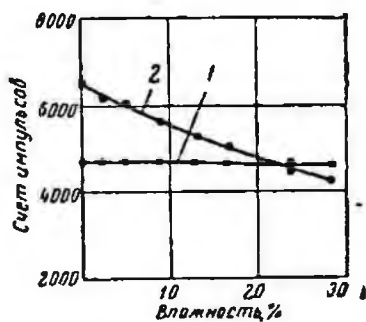


Рис. 4. Влияние влажности анализируемого материала на регистрируемый счет наведенной активности:

1— γ -счет при $E_{\gamma} = 0,84$ Мэв; 2— β -счет при $E_{\beta}^{\max} = 2,86$ Мэв

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при анализе в производственных условиях наиболее удобным является измерение наведенной активности по γ -излучению, так как в этом случае крупность и влажность материала не влияют на регистрируемую активность. Ввиду изложенного дальнейшее изучение факторов, влияющих на анализ, проводилось по измерениям γ -активности.

Как уже отмечалось выше, мешающее влияние на определение марганца может оказать присутствие в пробе алюминия и кремния, образующих при активации изотоп Al^{28} . Если после 10-минутной выдержки, необходимой для распада Al^{28} , его комптоновский вклад в канал измерения фотопика Mn^{56} все же значителен ($N_{0,845}^{Mn+Al}$), то сразу после активации производят измерение в канале фотопика Al^{28} ($N_{1,71}^{Al}$), затем определяют чистый счет ($N_{0,845}^{Mn}$), обусловленный марганцем:

$$N_{0,845}^{Mn} = N_{0,845}^{Mn+Al} - kN_{1,71}^{Al} \quad (1)$$

Определение коэффициента k производится на пробах, где марганец отсутствует.

Элементы, обладающие большим сечением поглощения тепловых нейтронов, находясь в пробе, значительно ослабляют нейтронный поток, что приводит к уменьшению наведенной активности. Для изучения этого влияния готовились пробы с различным содержанием MnO_2 (90, 10 и 1%), V_2O_5 (от 0 до 12%) и $CaCO_3$ (вмещающая порода). Результаты измерения показаны на рис. 5. Из приведенных графиков видно, что для точного определения марганца в рудах и продуктах обогащения необходимо учитывать содержание элементов с большим сечением захвата тепловых нейтронов, т. е. измерять, например нейтронно-абсорбционным методом, эффективное сечение поглощения нейтронов веществом пробы.

Для повышения точности нейтронного активационного анализа иногда увеличивают количество анализируемого материала. Чтобы узнать на сколько увеличится точность анализа, необходимо оценить ослабление нейтронного потока (самоэкранирование) и наведенного γ -излучения (самопоглощение) веществом пробы. Для выяснения влияния самоэкранирования нами использо-

вались цилиндрические кассеты высотой 8 мм и диаметром 36 и 50 мм с тонким дном из лавсановой пленки. Маленькие кассеты располагались в центре больших так, чтобы количество анализируемого материала в них и кольцевой области больших кассет было одинаковым (по 8 г MnO_2). Кассеты при активации находились одна над другой (рис. 6, а); после активации производилось измерение по γ -счету отдельно каждой кассеты. Для излучения самопоглощения активировались пробы весом 16 г в больших кассетах, которые при измерении по γ -счету помещались среди неактивированных в том же порядке, что и при активации (рис. 6, б). Результаты измерений наносились на график (рис. 7); по оси ординат в логарифмическом масштабе откладывались значения счета в импульсах, а по оси абсцисс — толщина пробы в сантиметрах и номер кассет снизу вверх.

Из приведенных на рис. 7 графиков следует, что ослабление нейтронного потока проб (самоэкранирование) может быть определено следующим выражением:

$$N_0 = N_0 e^{-\Sigma x}, \quad (2)$$

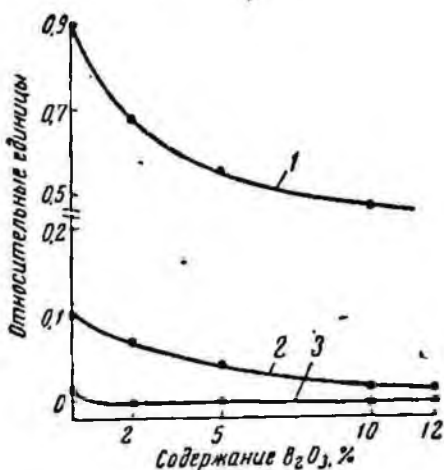


Рис. 5 Изменение счета наведенной γ -активности (в относительных единицах) в зависимости от содержания V_2O_5

1—90% MnO_2 ; 2—10% MnO_2 ; 3—1% MnO_2

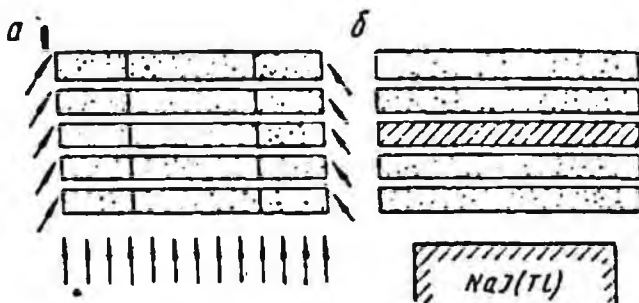


Рис. 6. Геометрические условия активации (а) и измерения наведенной γ -активности (б) при изучении влияния самоэкранирования (а) и самопоглощения (б).

Стрелками показаны направления прямого (снизу) и диффузного (сбоку) облучающих нейтронных потоков; маленькие кассеты помещены внутри больших; заштрихована активированная проба среди неактивных.

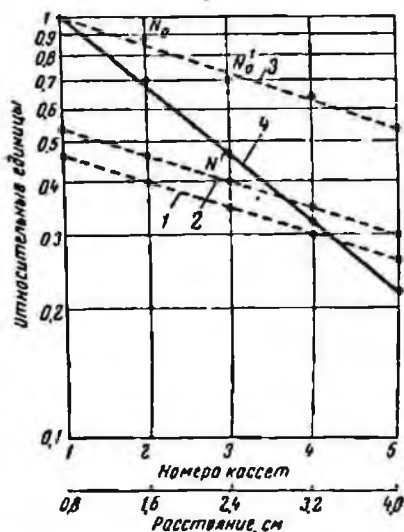


Рис. 7. Влияние самоэкранирования нейтронного потока (1—3) и самопоглощения наведенного γ -излучения на регистрируемый счет в относительных единицах:

1 — для центральных частей пробы (по 8 г MnO_2); 2 — для краевых частей пробы (по 8 г MnO_2); 3, 4 — для всей пробы (в каждой кассете по 16 г MnO_2)

где N_0 — падающий на пробу поток нейтронов, выраженный счетом наведенной активности предыдущей кассеты, в импульсах;
 N'_0 — прошедший через пробу нейтронный поток, выраженный счетом наведенной активности данной кассеты, в импульсах;

Σ — коэффициент ослабления нейтронного потока пробой (коэффициент самоэкранирования), $см^{-1}$;

x — толщина пробы, $см$.

Теоретически коэффициент самоэкранирования можно вычислить как макроскопическое сечение поглощения нейтронного потока по формуле [4]

$$\Sigma_T = \frac{N}{V} \sum_i \left(\sigma_i \frac{W_i}{A_i} \right), \quad (3)$$

где N — число Авагадро, атомы;

V — объем пробы, $см^3$;

σ_i — сечение поглощения тепловых нейтронов ядрами элемента i , $см^2$ на атом;

W_i — вес элемента i в пробе, $г$;

A_i — атомный вес элемента i , $г$.

После подстановки всех значений для пробы MnO_2 весом 16 г в объеме 10 $см^3$, теоретический коэффициент оказался равным 0,217 $см^{-1}$, что хорошо согласуется с практическим значением $\Sigma_T = 0,2$ $см^{-1}$ (см. рис. 7). Как видно из графиков, прямые, показывающие влияние самоэкранирования для центральных и краевых частей пробы, параллельны, но значения счета в краевых частях больше, чем в центральных, что объясняется дополнительной активацией вещества диффузным потоком нейтронов. Коэффициент дополнительного увеличения активности за счет диффузии для внешних кассет постоянен и равен $N_k/N_c = 1,15$.

Влияние самопоглощения γ -излучения пробой может быть определено следующим выражением:

$$N' = N'_0 e^{-\mu x}, \quad (4)$$

N'_0 — счет γ -квантов без самопоглощения (наведенная активность), в импульсах;

где N' — счет γ -квантов с самопоглощением (регистрируемая активность), в импульсах;

μ — коэффициент ослабления γ -излучения пробой (коэффициент самопоглощения) $см^{-1}$;

x — толщина пробы, $см$.

Теоретически линейный коэффициент самопоглощения можно вычислить по формуле [5]

$$\mu_T = \frac{N}{V} \sum_i \left(\mu_i \frac{W_i}{A_i} \right), \quad (5)$$

где μ_i — коэффициент ослабления; γ -излучения для элемента i см² на атом.

После подстановки всех значений для MnO_2 теоретический коэффициент самопоглощения оказался равным $0,1025 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с практическим значением $\mu_n = 0,11 \text{ см}^{-1}$.

Хорошее совпадение теоретических и практических коэффициентов самоэкранирования и самопоглощения позволяет заранее рассчитать наведенную активность в пробе при увеличении количества анализируемого материала и, следовательно, определить точность анализа, характеризующуюся порогом чувствительности и относительной ошибкой в определении содержания, которые пропорциональны относительной статистической ошибке измерения, т. е. обратно пропорциональны регистрируемому счету активности.

Так, например, при увеличении веса пробы в пять раз (с 16 до 80 г) регистрируемый счет возрастает в 2,3 раза (с 340 до 770 импульсов в минуту), следовательно, точность определения увеличивается в $\sqrt{2,3} \approx 1,5$ раза.

Таким образом, рассмотрение факторов, влияющих на определение марганца активационным методом, позволяет не только учитывать эти факторы, но и использовать некоторые из них для повышения точности анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плаксин И. Н., Слепченко И. Ф., Старчик Л. П. Применение искусственной радиоактивности, наведенной нейтронами, для определения вольфрама, марганца и алюминия. Материалы II Ленинградской конференции по применению радиоактивных изотопов в угольной и горнорудной промышленности, Сб. докладов № 1. Ротап. ИГД им. А. А. Скочинского, 1961.

2. Дубинский С. А., Витоженц Г. Ч., Кулигин В. М. Количественное определение индия и марганца в пробах с помощью нейтронного активационного анализа. Материалы II Ленинградской конференции по применению радиоактивных изотопов в угольной и горнорудной промышленности, Сб. докладов № 1. Ротап. ИГД им. А. А. Скочинского, 1961.

3. Паскидашвили И. А., Мосулишвили Л. М., Гвахария В. В., Абашидзе К. А., Богдавадзе Н. В., Чантладзе Т. Л. Нейтронный активационный анализ марганцевой руды. Передовой научно-технический и производственный опыт. (Применение радиоактивных изотопов и ядерных излучений в промышленности). Изд-во Центральный институт технико-экономической информации, 1961, вып. 29.

4. P. Mořzek. Kernenergie, 5. 12 (1962)

5. Справочник по радиометрии под редакцией В. И. Баранова, Госгеолтехиздат, 1957.

И. Н. ПЛАКСИН, У. ОРИФХОДЖАЕВ,
Л. П. СТАРЧИК, В. Т. ТУСТАНОВСКИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ЦЕРИЯ В РУДАХ АКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

В цирконе $ZrSiO_4$, согласно формуле, содержится 67,1% ZrO_2 и 32,9% SiO_2 . Из примесей в небольшом количестве почти всегда присутствует Fe_2O_3 , часто CaO , иногда Al_2O_3 , всегда содержится окись гафния [1]. В ряде случаев устанавливаются Y_2O_3 и редкие земли, главным образом Ce_2O_3 (хагаталит), иногда до 16% при содержании P_2O_5 до 4—5%. В некоторых разновидностях обнаруживаются, кроме того, Nb и Ta , а также ThO_2 и U_3O_8 , изредка незначительные содержания Sn и Be . Малаконы и циртолиты, более богатые радиоактивными веществами, содержат также существенные количества воды.

В ходе переработки цирконовых руд важно быстро контролировать содержание основного элемента и церия. Для этой цели предлагается использование реакции ($n, ^-2n$).

При взаимодействии 14-Мэв нейтронов с ядром циркония реакция типа $Zr^{90}(n, 2n)Zr^{89}$ является основным неупругим процессом. Сечение реакции — $1,25 \pm 0,09$ барн [2]. Ядра, возникающие в результате указанной реакции, являются радиоактивными изотопами ядра мишени и имеют периоды полураспада 79 ч (Zr^{89}) и 4,4 мин (Zr^{89m}). Активационный анализ удобно вести по короткоживущему изомеру Zr^{89m} . При этом цирконий четко идентифицируется по интенсивной фотолинии $E_\gamma = 0,59$ Мэв.

При взаимодействии 14-Мэв—нейтронов с ядрами элементов, входящих в состав цирконовых руд, с большой вероятностью идет также реакция $Ce^{140}(n, 2n)Ce^{139m}$. Сечение реакции — $1,2 \pm 0,4$ барн [3]. Благоприятные ядерные свойства изомера Ce^{139m} ($T_{1/2} = 55$ сек; $E_\gamma = 0,74$ Мэв) позволяют с высокой чувствительностью определять содержание церия в анализируемых материалах.

В активационном анализе часто приходится измерять скорость счета в области фотопика анализируемого элемента на фоне комптоновского распределения мешающего элемента. Таких задач много в активационном анализе. Достаточно указать на ядерные реакции $Si^{28}(n, p)Al^{28}$ с $T = 2,3$ мин; $E_\gamma = 1,78$ Мэв и $O^{16}(n, p)N^{16}$ с $T = 7,3$ сек; $E_\gamma = 6,13$ и $7,10$ Мэв. Указанные реакции часто конкурируют с основной для тяжелых ядер аналитической реакцией на быстрых нейтронах типа $n, 2n$, а вследствие обычно больших содержаний кремния и кислорода в анализируемых рудах даже являются доминирующими процессами взаимодействия быстрых нейтронов с ядрами элементов образца.

Для ослабления влияния кислорода на определение циркония и церия воспользуемся различием в периодах полураспада анализи-

руемых изотопов и изотопа N^{16} . При облучении образца, состоящего, например, из циркония и кислорода, скорость счета $\frac{dN}{dt}$ от образовавшихся радиоактивных изотопов Zr^{89m} и N^{16} с постоянной распада λ_0 и λ_1 , будет относиться, как

$$\frac{e^{-\lambda_0 t_{охл}} (1 - e^{-\lambda_0 t_{обл}})}{e^{-\lambda_1 t_{охл}} (1 - e^{-\lambda_1 t_{обл}})}$$

где $t_{охл}$ — время от окончания облучения до начала измерений;
 $t_{обл}$ — время облучения (5 мин).

Выбирая время охлаждения, равное нескольким периодам полураспада изотопа N^{16} , можно существенно уменьшить активность короткоживущего изотопа при незначительном спаде активности изотопов Zr^{89m} и Ce^{139m} .

Из примесей, в небольших количествах присутствующих в исследуемых рудах, тантал, ниобий и железо не влияют на результаты анализа, так как образуют долгоживущие изотопы. Наличие гафния в рудах не мешает определению в них циркония и церия, так как образующийся по реакции $HF^{180}(n, 2n) HF^{179m}$ с $T=19$ сек характеризуется более мягким излучением γ -квантов ($E_\gamma=0,161$ и $0,217$ Мэв). Присутствующий в цирконовых рудах алюминий также активизируется быстрыми нейтронами по реакции $Al^{27}(n, p) Mg^{27}$ с $T=9,6$ мин и $E_\gamma=0,83$ и $1,01$ Мэв, но поскольку сечение указанной реакции невелико (79 мбарн), а содержание алюминия незначительное, вклад γ -излучения этого элемента будет мал. Так как устранить влияние γ -излучения Al^{28} , образующегося по реакции $Si^{28}(n, p)$, за счет выдержки образца перед началом измерений не представляется возможным, воспользуемся методом спектрометрического исключения мешающего элемента.

Для этого измерения наведенной активности образца будем вести в трех областях гамма-спектра: 1) 0,59 Мэв (Zr^{89m}); 2) 0,74 Мэв (Ce^{139m}); 3) 1,78 Мэв (Al^{28}).

Система уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 &= b_1 \\ -a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 &= b_2 \\ a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 &= b_3, \end{aligned}$$

где b_1, b_2, b_3 — скорости счета наведенной активности образца в каждой области спектра; коэффициенты — a_{ki} величин x есть отношения, которые находятся как $a_{ki} = \frac{N_{ik}}{N_{il}}$, N_{ik} — число импульсов i -го элемента в области фотопика элемента k , N_{il} — число импульсов i -го элемента в области фотопика его энергии;

x_1, x_2, x_3 — активности изотопов Zr^{89m} , Ce^{130m} и Al^{28} соответственно в областях своих фотопиков.

Коэффициенты a_{ki} определяются по стандартным образцам, а значения b_1, b_2, b_3 — из экспериментальных данных. Неизвестные значения x_1, x_2, x_3 находим, решая матричным методом систему уравнений. Весовые количества циркония и церия определялись сравнительным методом:

$$\frac{m_{обр}}{m_{эт}} = \frac{x_{обр}}{x_{эт}} \cdot \frac{f_{обр}}{f_{эт}} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda t_{п\text{обр}}})}{(1 - e^{-\lambda t_{п\text{эт}}})}$$

где $f_{обр}, f_{эт}, t_{п\text{обр}}, t_{п\text{эт}}$ — поток нейтронов и время облучения при активации образца и эталона;

$m_{обр}$ и $m_{эт}$ — количество элемента в образце и эталоне;

$x_{обр}$ — находим из системы уравнений;

$x_{эт}$ — находим по скорости счета активности эталона.

Поток нейтронов контролировался по сопровождающему реакцию $\alpha + T$ α -излучению.

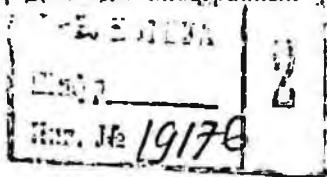
При проведении анализа навески по 5 г, помещенные в пластмассовые кассеты диаметром 12 мм, активировались 14-Мэв нейтронами с помощью нейтронного генератора с потоком $\sim 1 \cdot 10^8$ нейтр/см² · сек в течение пяти минут. Материал после облучения транспортировался в датчик сцинтилляционного гамма-спектрометра и устанавливался в колодце кристалла NaI(Te) $\varnothing 40 \times 50$ мм. Для быстрого удаления образца от нейтронного источника обычно используется система пневмоподачи. Наша система пневмоподачи доставляет образец от источника нейтронов в детектор гамма-спектрометра через 1 сек после окончания облучения.

Чувствительность анализа зависит от потока быстрых нейтронов, который в наших опытах от облучения к облучению меняется в зависимости от степени использования тритиевой мишени. При потоке 10^8 нейтр/см² · сек чувствительность определения циркония и церия составляет $\sim 10^{-5}$ г.

Для определения воспроизводимости результатов анализа проводился ряд облучений навесок при одинаковых содержаниях исследуемых элементов с последующим измерением в области соответствующих пиков энергий. Среднеквадратичная ошибка отдельного опыта не превышала $\pm 5\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. Госгеолтехиздат, 1956.
2. Бенвенисте Д. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии». Доклады иностранных ученых, т. 2. Атомиздат, 1959, стр. 241.
3. Phys. Rev. v. 118, № 1, 1960.



ПРИМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ВОЗБУЖДАЕМОГО ТУЛИЕМ-170, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА В СУХИХ ПРОДУКТАХ ОБОГАЩЕНИЯ

Метод возбуждения рентгеновской флуоресценции излучением радиоактивных изотопов применим для целей количественного анализа ряда элементов в продуктах обогащения [1—4].

В том случае, когда при флуоресцентном анализе используются источники γ -излучения, энергия их γ -квантов должна превосходить энергию K -уровня анализируемого элемента и быть к нему максимально близка. При низкой энергии γ -квантов уменьшается фон, создаваемый за счет комптоновского рассеяния от анализируемой пробы и деталей установки. Кроме того, применение γ -квантов малой энергии упрощает защиту установки. В качестве таких источников для флуоресцентного анализа могут быть использованы монохроматические излучатели Cd^{109} , Gd^{153} , изотопные мишени $\text{Am}^{241}/\text{Cs}$, $\text{Pm}^{147}/\text{Al}$ и др. [5]. Для целей возбуждения характеристического излучения может быть применен также Tl^{170} , в спектре которого кроме основных линий γ -квантов присутствует тормозное излучение с максимальной энергией 968 кэВ. Применению Tl^{170} благоприятствуют его доступность и низкая стоимость.

На выход характеристического излучения оказывает влияние состав пробы, что связано с различным поглощением возбуждающего и флуоресцентного излучения за счет других элементов помимо анализируемого.

Интенсивность характеристического излучения от анализируемого элемента значительно изменяется за счет колебаний содержаний других элементов в пробе со средними и большими атомными номерами. Вмещающие породы, представленные, как правило, легкими элементами, оказывают на результаты анализа незначительное влияние. Если в пробе помимо анализируемого и породообразующих элементов присутствует мешающий элемент, то выход вторичного характеристического излучения при использовании монохроматического первичного γ -излучения определяется выражением [6]

$$I_2 = k \frac{1 - \exp[-(\alpha_H + \alpha_{CA} + \alpha'_{CM})_m]}{\alpha_H + \alpha_{CA} + \alpha'_{CM}} \cdot C_A, \quad (1)$$

где I_2 — выход характеристического K -излучения от анализируемого элемента;

k — коэффициент, определяющий условия возбуждения K -излучения и геометрические параметры установки;

$\alpha_H, \alpha_A, \alpha_M$ — массовые приведенные коэффициенты поглощения первичного и вторичного γ -излучения для суммарного содержания легких элементов ΣC_H , анализируемого и мешающего элементов;

$$\alpha_i = \frac{\mu_1^i}{\sin \varphi} + \frac{\mu_2^i}{\sin \psi},$$

где i — индекс элемента пробы;
 $1, 2$ — индексы первичного и вторичного излучений;
 $\sin \varphi, \sin \psi$ — углы падения первичного и выхода вторичного излучений, равные 45° ;

$$\alpha = \alpha_A - \alpha_H,$$

$$\alpha' = \alpha_M - \alpha_H;$$

C_A, M_M — весовые содержания (g/g) анализируемого и мешающего элементов;

m — поверхностная плотность (g/cm^2).

При работе в насыщенных слоях выражение (1) принимает вид

$$I_2 = k \frac{C_A}{\alpha_H + \alpha C_A + \alpha' C_M} \quad (2)$$

Чтобы оценить влияние мешающего элемента на выход I_2 , найдем отношение $\delta I_2 = \frac{\Delta I_2}{I_2}$,

$$\text{где} \quad \Delta I_2 = (I_2)' \Delta C_M;$$

I_2' — производная выражения (2) по C_M .

Получим

$$\delta I_2 = \left| - \frac{\alpha' \Delta C_M}{\alpha_H + \alpha C_A + \alpha' C_M} \right|. \quad (3)$$

Дифференцируя уравнение (2) по C_A и принимая $dI_2 = \Delta I_2$, получим

$$\Delta I_2 = k \frac{\alpha_H + \alpha' C_M}{(\alpha_H + \alpha C_A + \alpha' C_M)^2} \Delta C_A. \quad (4)$$

Из формулы (2) получим значения:

$$\left. \begin{aligned} C_A &= \frac{I_2 (\alpha_H + \alpha' C_M)}{k - \alpha I_2}; \\ k &= \frac{I_2 (\alpha_H + \alpha C_A + \alpha' C_M)}{C_A} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Используя выражения (4) и (5), найдем отношение $\frac{\Delta C_A}{C_A}$, равное относительной ошибке δC_A :

$$\delta C_A = \frac{\Delta I_2}{I_2} \cdot \frac{(\alpha_H + \alpha C_A + \alpha' C_M)^2}{(\alpha_H + \alpha C_A + \alpha' C_M)^2} \cdot \left(1 - \frac{\alpha C_A}{\alpha_H + \alpha C_A + \alpha' C_M} \right). \quad (6)$$

По формуле (3) было рассчитано значение $\frac{\Delta I_2}{I_2} (\delta I_2)$ для проб, содержащих вольфрам и мешающий элемент (молибден) при различных их соотношениях. После подстановки этих значений в уравнение (6) было определено влияние молибдена на определение вольфрама. Все расчетные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние молибдена на выход характеристического излучения
и определение вольфрама

C_M	ΔC_M	C_A	$\delta I_2, \%$	$\delta C_A, \%$
0,5	0,5	0,1	2,48	2,46
0,5	0,5	0,5	2,39	2,5
1	0,5	0,5	2,34	2,43
1	0,5	1	2,25	2,42
1	0,5	2	2,08	2,45
1	0,5	0,5	2,34	2,43
1	0,5	5	1,74	2,48
1	0,5	10	1,34	2,51
1	0,5	15	1,08	2,49
1	0,5	20	0,91	2,47
5	1	0,1	4,0	5,79
5	1	1	3,8	5,83
5	1	5	3,0	5,81
5	1	10	2,39	5,8
5	2,5	0,1	10,0	14,6
5	2,5	1	9,5	14,56
5	2,5	5	7,55	14,57

При расчете были использованы массовые коэффициенты поглощения, приведенные Г. В. Горшковым [7]. Как видно из этой таблицы, при содержании вольфрама в пробах до 2—2,5% и молибдена до 1%, влияние молибдена на определение вольфрама выражается относительной ошибкой 2,5%. Такая же относительная ошибка имеет место для проб с содержанием вольфрама от 1 до 25% и молибдена до 1%. Ошибка в 2,5% не превосходит аппаратурные погрешности анализа. При более значительных колебаниях содержания молибдена в пробах ошибки анализа достигают 10—15% относительных. Определение вольфрама от 0,3 до 25% проводилось в сухих пробах при содержании молибдена до 1%. В этом случае ошибки анализа за счет молибдена были незначительны.

В качестве источника, возбуждающего К-линию вольфрама, используется радиоактивный изотоп Tu^{170} , испускающий кроме γ -квантов с энергией 52 и 84 кэв, β -частицы с максимальной энергией 867 и 968 кэв. Схема установки для анализа приводится на рис. 1. Характеристическое излучение вольфрама, возбуждаемое в пробе радиоактивным источником Tu^{170} , регистрируется сцинтилляционным спектрометром. Ширина канала анализатора составляет 5 в. Применение широкого окна несколько ухудшает чувствительность анализа. Однако при этом уменьшается ошибка в определении анализируемого элемента, так как снижается влияние дрейфа канала. По измерениям в канале вольфрама получают отношение скоростей счета P образца к стандарту. По этим отношениям для проб с известным содержанием вольфрама строятся градуировочные графики (рис. 2 и 3). По отношению скоростей счета анализируемых проб к стандарту опреде-

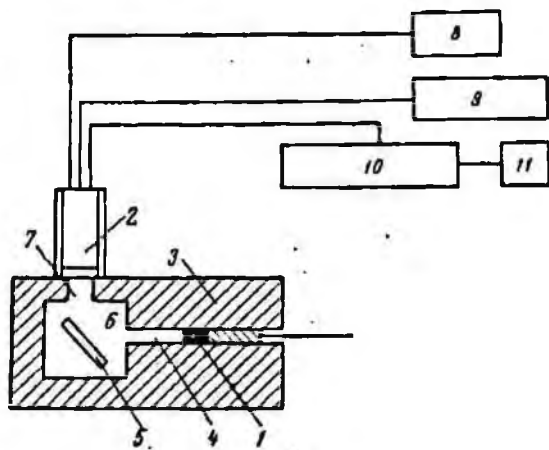


Рис. 1. Блок-схема установки для рентгено-радиометрического анализа:

1—радиоактивный источник Tu^{170} в специальной защитной ампуле; 2—датчик K -излучения вольфрама, состоящий из сцинтиллятора NaJ (Tl), фотоумножителя ФЭУ-13, катодного повторителя и предусилителя; 3—свинцовая защита установки; 4—канал для источника Tu^{170} , коллимирующий первичное излучение; 5—проба; 6—внутренняя камера установки; 7—канал для выхода вторичного γ -излучения на датчик; 8—высоковольтный блок КВСВ-2; 9—блок питания катодного повторителя и предусилителя ВС-11; 10—амплитудный анализатор ААДО-1; 11—пересчетный блок ПС-100

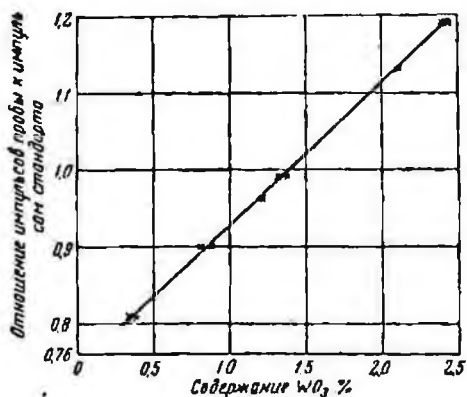


Рис. 2. Градуировочный график для определения содержания WO_3 от 0,2 до 2,5%

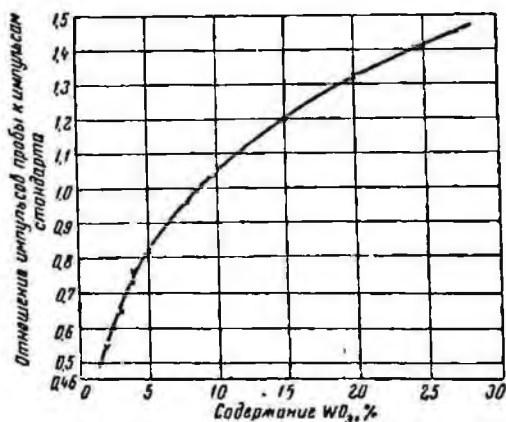


Рис. 3. Градуировочный график для определения содержания WO_3 от 1 до 25%

ляется содержание вольфрама в пробах. Концентрация вольфрама в стандартном образце выбирается таким образом, чтобы она характеризовала наиболее часто встречающиеся точки анализа. Вес анализируемой пробы составляет 10 г. Это обеспечивает проведение анализа в слое насыщения. Время одного определения, включая просчитывание стандартного образца, занимает около 5 мин.

Методика с применением отношений наряду с оптимально выбранной шириной канала позволяет получить более стабильные результаты измерений. Было проведено промышленное испытание данного метода анализа содержания вольфрама. При этом содержание молибдена в пробах достигало 1%. Данные по сходимости химического и радиометрического методов анализа приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение данных химических анализов и радиометрических по возбуждению рентгеновской флуоресценции

Шифр пробы	WO ₃ , %		δ, %
	химический анализ	радиометрический анализ	
13158	1,3	1,38	6,1
13124	0,52	0,56	7,7
13209	1,05	1,14/1,16	8,6/10,5
13260	0,45	0,5	10,1
13388	0,35	0,3	14,2
13531	0,4	0,45	12,5
13439	1,1	1,24	12,7
13440	1,75	0,7	6,7
13530	0,375	0,35	6,7
13536	1,06	0,98	7,5
13515	0,375	0,32	13,3
13457	0,32	0,33	3,2
13331	0,47	0,52	10,6
13356	1,06	0,92	13,2
13385	0,67	0,79	18,0
13494	0,8	0,77/0,78	3,8/2,5
13265	2,45	2,4	2,0
13233	2,15	2,17	0,9
13228	4,06	4,1	1,0
13056	8,12	8,3	2,2
13066	19,25	19,1	0,78
13145	9,5	9,0	5,3
13169	2,0	1,9	5,0
13171	2,81	2,7	4,0
13225	3,65	3,45	5,5
13143	2,6	2,5	3,9
13183	4,25	4,1	3,5
13221	8,87	9,0	1,5
13559	1,0	0,95	5,0
13554	5,75	5,45	5,2
13560	3,25	2,65	12,3

Шифр проб	WO ₃ , %		δ, %
	химический анализ	радиометрический анализ	
13542	4,25	4,1	3,5
13471	4,5	3,9	13,3
13534	3,5	3,6	2,8
13489	5,5	5,1	7,3
13508	2,37	2,5	5,5
13482	10,4	10,8	3,9
13512	4,9	4,7	4,0
13463	5,5	6,4	16,4
13516	7,5	7,3	2,7
13519	9,0	9,4	4,5
13539	27,0	26,3	2,6
13403	7,5	7,45	6,7
13614	1,18	1,35	14,4
13339	4,5	4,25	5,5
13281	3,5	2,95	15,7
13594	1,75	1,85	5,7
13582	6,0	6,05	0,8
13650	3,0	3,3	9,1
13667	4,75	5,0	5,0

Средняя относительная погрешность анализа составляла 6,5—7%.

Применение метода, основанного на возбуждении характеристического излучения радиоактивными изотопами, позволяет с высокой экспрессностью и приемлемой для оперативного контроля точностью определять содержание вольфрама в рудах и продуктах обогащения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плаксин И. Н., Беляков М. А., Старчик Л. П. Возбуждение рентгеновской флуоресценции альфа-излучением для анализа руд и продуктов обогащения. Труды I Всесоюзного координационного совещания по активационному анализу, Ташкент, 1964, стр. 161.
2. Gorski L., Lubecki A. Radiochemical Methods of Gmalysis. Proc. Symp, Salzburg, Oct., 1964. JAEA, Vienna, 1965, vol 2, p. 471.
3. Rhodes J. R., Ahler T. G., Boyce F. S. Radiochemical Methods of Analysis. Proc. Symp., Salzburg, Oct., 1964. JAEA, Vienna, 1965, vol 2, p. 431.
4. Якубович А. Л. Ускоренный анализ минерального сырья с применением сцинтилляционной аппаратуры. Гостехиздат, 1963.
5. Bowle S. H. U., Darnley A. G., Rhodes J. R. Bull. Inst. Min. and Metallurgy 1965, vol. 74, No 701, p 361.
6. Блохин М. А. Метод рентгеноспектральных исследований. Физмагиз, 1959.
7. Горшков Г. В. Гамма-излучение радиоактивных тел и элементы расчета защиты от излучения. Изд-во АН СССР, 1959.

И. Н. ПЛАКСИН, Е. И. АНДРИЕВСКИЙ,
В. Д. АСРИЕВА, Л. П. СТАРЧИК

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА И ВОЛЬФРАМА В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ОБОГАЩЕНИЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

За последние годы значительно увеличилось применение рентгеноспектрального метода для анализа элементов в различных твердых, жидких, природных и искусственных материалах. Чувствительность определения элементов рентгеноспектральным методом составляет в большинстве случаев 0,01%, а в некоторых случаях — тысячные доли процента [1—4].

Определение свинца и вольфрама в пробах основано на возбуждении характеристического рентгеновского излучения указанных элементов. Характеристическое излучение возбуждается рентгеновской трубкой 5БХВ-1. Определение проводилось на коротковолновом рентгеновском спектрометре КРФС-2 по методу внешнего стандарта в мониторинг режиме.

В качестве аналитических линий были выбраны линии $L_{\alpha, Pb} = 1,17 \text{ \AA}$ ($E=10,5 \text{ кэВ}$) и $L_{\alpha, W} 1,473 \text{ \AA}$ ($E=8,4 \text{ кэВ}$).

Режим работы рентгеновской трубки $V=35 \text{ кВ}$, $i_a=25 \text{ ма}$. Линия $L_{\alpha, Pb}$ в первом порядке отражения выделяется от плоскостей кристалла кварца ($10\bar{1}0$) ($a=4,24 \text{ \AA}$) и интенсивность излучения регистрируется счетчиком МСТР-4.

Если принять, что в исследуемых образцах отсутствуют компоненты, вызывающие селективное поглощение или возбуждение аналитической линии определяемого элемента, то отношение интенсивностей аналитических линий определяемого элемента в анализируемой пробе и в стандарте соответственно равно отношению их весовых концентраций [5].

Состав анализируемых проб приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав проб, содержащих Рв, %

№ пробы	Zn	Pb	Cu	Fe
1	51,54	0,34	1,25	8,37
2	49,97	0,42	1,14	9,36
3	4,26	1,75	0,15—2	Не определено
4	3,44	1,67	0,15—2	То же
5	5,0	2,14	0,15—2	
6	2,91	2,32	0,15—0,2	8—10
7	2,3	2,4	—	—

Из табл. 1 видно, что концентрация мешающего элемента — цинка колеблется в довольно широких пределах (2,3-52%).

При анализе по методу толстых проб на результаты определения оказывает влияние матричный эффект, что приводит к снижению точности определения свинца в пробах.

Основной компонентой, влияющей на определение свинца, является цинк, так как $L_{\alpha, \text{Pb}}$, находится с коротковолновой стороны от края поглощения цинка. В результате этого аналитическая линия свинца L_{α} будет селективно поглощена атомами цинка, входящими в состав анализируемых проб.

Следующими мешающими компонентами, вызывающими также селективное поглощение линии $L_{\alpha, \text{Pb}}$, будут медь и железо, так как длины волн $L_{\alpha, \text{Pb}}$ и K -край меди и железа находятся в таком же взаимоотношении, как и в описанном выше случае.

Концентрация меди и железа, как видно из табл. 1, остается для большего числа проб примерно постоянной, и можно считать, что эффектом, связанным с присутствием меди и железа в пробах, можно для данного случая пренебречь. Поэтому влияние меди и железа, входящих в состав проб в небольших и относительно постоянных количествах не учитывалось.

Измерение характеристического излучения от эталонных и анализируемых проб проводилось в насыщенном слое. Для определения слоя насыщения были взяты кассеты глубиной 2; 5 и 7 мм. Результаты измерений показали, что толщина пробы в 5 мм достаточна для работы в слое насыщения. Построены градуировочные графики для определения содержания свинца (от 0,1 до 80%) на пробах, приготовленных из сульфида свинца и кальцита (рис. 1). При больших концентрациях свинца линейность градуировочного графика нарушается, так как $\mu_n < \mu_a$ (где μ_n и μ_a — коэффициенты поглощения наполнителя и определяемого элемента). При больших содержаниях свинца изменение содержания элементов со средним атомным номером в небольших пределах не оказывает влияния на результаты определения свинца.

Исследовано влияние малых изменений концентраций цинка (2; 4; 6%) на определение свинца (70%). Как видно из рис. 2, максимальная относительная ошибка в этих случаях составляет ~0,6%.

Исследовано также влияние изменения содержания элемента со средним атомным номером на результаты определения свинца при меньших его концентрациях для проб, состоящих из 3% Pb + 30% Zn и 50% Pb + 4% Zn. Концентрация меди в этих пробах изменялась от 2 до 15% (рис. 3 и 4).

В первом случае относительная ошибка за счет изменения содержания меди не превышает 5%, во втором — 6%, т. е. изменение содержания элементов со средним атомным номером в пределах нескольких процентов практически не оказывает влияния на определение свинца.

На определение элементов рентгенофлуоресцентным методом оказывает влияние изменение крупности анализируемого материала [6].

При переходе от проб флотационной крупности к пробам крупностью — 0,147 мм относительная ошибка определения возрастает до ~ 25%.

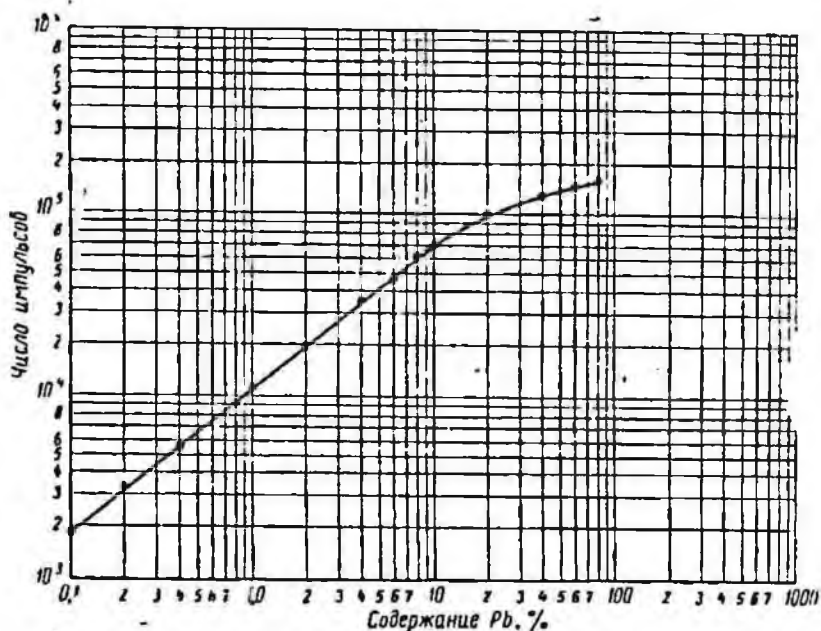


Рис. 1. Градуировочный график для определения содержания свинца

Но при определении содержания свинца в пробах флотационной крупности относительная ошибка определения не превосходит 5%. Также показано влияние влажности проб на определение содержания свинца. При переходе от сухих проб (0% H₂O) к пробам, со-

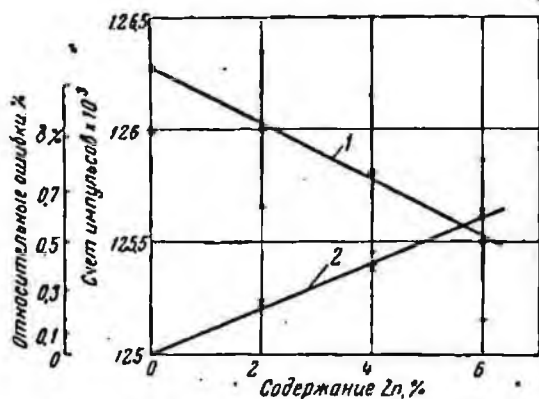


Рис. 2. Влияние малых концентраций цинка на определение свинца:

1 — счет импульсов от пробы состава 70% Pb + n% Zn (n = 0; 2; 4; 6%); 2 — относительные ошибки, вносимые изменением цинка

державшим 20% H_2O , относительная ошибка определения Pb составляет 6%.

Таким образом, изменение влажности для обезвоженных продуктов обогащения в пределах нескольких процентов практически не будет оказывать влияния на определение анализируемого элемента.

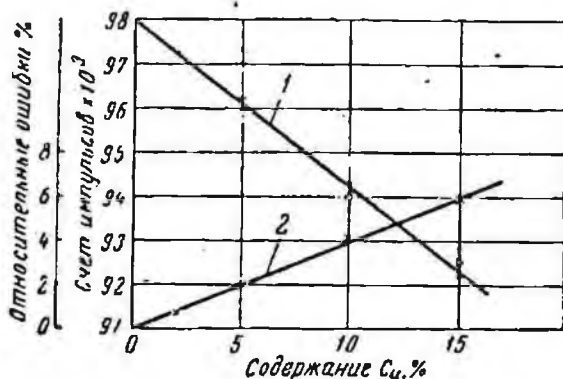


Рис. 3. Влияние изменения содержания элементов со средним атомным номером на определение малых содержаний свинца:

1 — счет импульсов от пробы состава 3% Pb + 30% Zn + л% Cu (л = 2; 5; 10; 15%); 2 — относительные ошибки, вносимые изменением меди

Результаты определения свинца в анализируемых пробах приведены в табл. 2.

Определение вольфрама производилось также по методу внешнего стандарта.

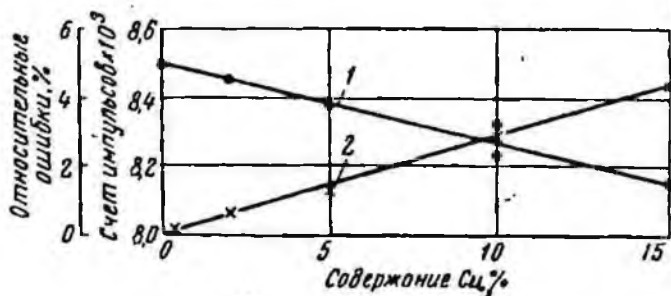


Рис. 4. Влияние изменения содержания элементов со средним атомным номером на определение больших содержаний свинца:

1 — счет импульсов от пробы состава 50% Pb + 4% Zn + л% Cu (л = 2; 5; 10; 15%); 2 — относительные ошибки, вносимые изменением меди

В табл. 3 приведен состав проб, определение содержания вольфрама в которых производилось методом рентгенофлуоресцентного анализа. Влияние элементов со средним атомным номером на определение вольфрама показано на примере меди.

Исследовано влияние крупности анализируемых проб на точность определения вольфрама. Относительная ошибка определения вольфрама при переходе к пробам от 0,010 до 0,147 мм составляет 24%, ошибка незначительна для проб крупностью — 0,074 мм — 0,061 мм.

Для определения вольфрама был построен градуировочный график по эталонным пробам (рис. 5). Эталонные пробы были приготовлены из химически чистого WO_3 и $CaCO_3$ и тщательно перемешаны в ацетоне в течение 20 мин.

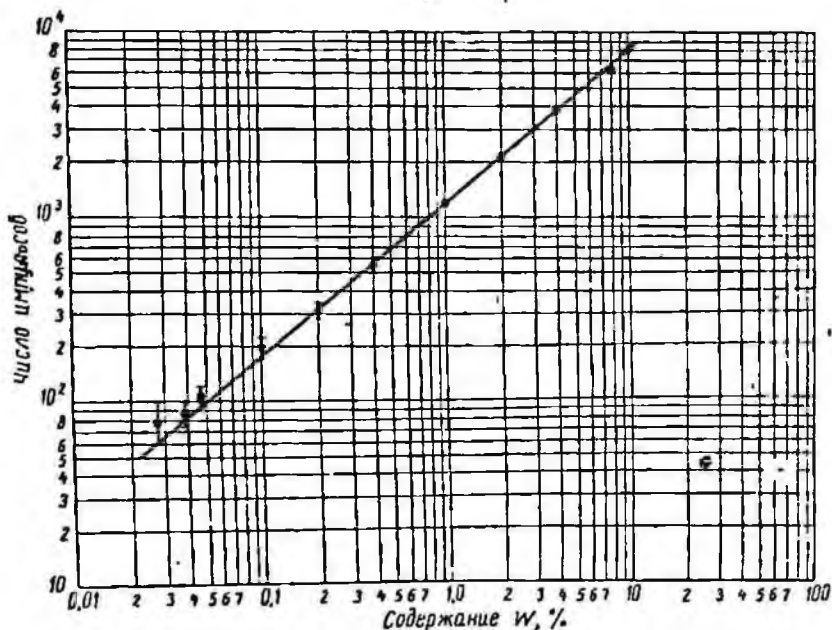


Рис. 5. Градуировочный график для определения содержания вольфрама

Таблица 2

Сравнение результатов определения содержания свинца химическим и рентгенофлуоресцентным методами

№ пробы	Pb, %		Относительная ошибка, %
	химический	рентгенофлуоресцентный анализ	
1	0,34	0,35	2,94
2	0,42	0,56	33,4
3	1,75	1,82	4,0
4	1,67	1,42	15,0
5	2,14	1,8	15,9
6	2,32	2,6	— 12,9
7	2,4	2,42	0,8

Во всем диапазоне концентраций сохраняется хорошая линейность. Состав анализируемых проб, содержащих вольфрам, приведен в табл. 3.

Таблица 3

Состав проб, содержащих

№ пробы	WO ₃	Cu	S	P	Mo
1	0,047	0,1	—	—	0,003
2	0,03	0,107	—	—	0,005
3	0,027	0,1	—	—	0,005
4	0,037	0,08	—	—	0,005
5	24,75	0,018	6,71	2,0	—
6	28,83	0,14	5,69	2,0	—
7	27,08	0,16	6,66	1,75	—
8	24,98	0,068	7,21	1,55	—
9	24,33	0,08	7,4	0,7	—
10	71,50	0,025	0,71	0,043	—
11	72,04	0,037	0,74	0,038	—
12	71,03	0,062	0,43	0,096	—
13	73,24	0,037	0,37	0,09	—

Большие изменения концентрации меди (5—20%) не оказывают существенного влияния на определение вольфрама при его содержании, соизмеримом с содержанием меди. Результаты сравнения химического и рентгенофлуоресцентного определения вольфрама приведены в табл. 4.

Таблица 4

Сравнение результатов химического и рентгенофлуоресцентного содержания определения вольфрама

№ пробы	WO ₃ , %		Пересчет на % W	WO ₃ , % относительной ошибки
	химический анализ	рентгенофлуоресцентный анализ		
1	0,035	0,03	0,024	-4,3
2	0,047	0,03	0,024	-16
3	0,03	0,03	0,024	+10
4	0,027	0,028	0,022	+13
5	0,037	0,03	0,024	-9
6	24,75	24,25	19,23	+3
7	28,83	27,89	22,12	-0,5
8	27,08	25,75	20,42	-1,6
9	24,98	23,9	18,95	-1,0
10	24,33	24,69	19,59	+3,5
11	71,5	70,84	56,18	0
12	72,04	69,19	54,87	-2,5
13	71,03	72,99	57,88	+2,0
14	73,24	73,49	56,28	+0,3

Исследования влияния влажности проведены для пробы состава 5% W+5% Си и показано, что максимальная относительная ошибка определения вольфрама составляет ~ 6,6% для 10% H₂O в пробе.

При контроле продуктов обогащения в определенных точках технологического процесса состав проб, их крупность и влажность изменяются незначительно, поэтому применение рентгеноспектрального анализа позволяет определять с удовлетворительной точностью и высокой экспрессностью (время определения ~ 5 мин) свинец и вольфрам во всем диапазоне содержаний от концентратов до хвостов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kameron J. F., Rhodes J. R., Nucl., 1961, 19, 53.
2. Robert A., Martinelli P., Radiochemical Methods of Analysis, Proc. Symp. Salzburg, oct. 1964., JAEA, Vienna, 1965.
3. Longobucco R. Anal. Chem., 1962, 34, 10, 1263.
4. Voïnovitch J. A. Chem. analit. 1962, 7, 2, 511.
5. Блохин М. А. Методы рентгеноспектрального анализа. Изд-во Физматгиз, 1957.
6. Лосев Н. Ф., Глотова А. Н., Афонин Ф. П. О влиянии крупности частиц порошковой пробы на интенсивность аналитических линий при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе. «Заводская лаборатория», 1961, № 4.

И. Н. ПЛАКСИН, Г. И. МИХАЙЛОВ, Л. П. СТАРЧИК

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА МЕТОДОМ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАММА-КВАНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ К-СКАЧКА ПОГЛОЩЕНИЯ

Широко известен метод определения содержания тяжелых элементов, основанный на поглощении мягких γ -квантов [1, 2]. Недостатками этого метода являются его низкая чувствительность и большие погрешности анализа, возникающие при изменении состава порообразующих элементов. Эти недостатки могут быть значительно уменьшены, если исследуемую пробу просвечивать потоком γ -квантов, имеющих энергию несколько выше K -края поглощения определяемого элемента [3]. В этом случае увеличивается коэффициент фотоэлектрического поглощения определяемого элемента за счет использования K -скачка поглощения. Блок-схема установки для определения содержания свинца радиометрическим абсорбционным методом с использованием K -скачка поглощения показана на рис. 1.

Для получения потока γ -квантов необходимой энергии используется ториевая мишень, в которой под действием β -частиц возникает характеристическое излучение. Источником β -частиц служит радионуклид $\text{Sr}^{90} + \text{Y}^{90}$ ($T_{1/2} = 27$ лет) активностью 10 мкюри.

Спектр рентгеновского излучения, получаемый на данной установке (см. рис. 1), при возбуждении Th β -лучами показан на рис. 2. Полученным потоком фотонов просвечивают анализируемую пробу и стандартную пробу одинаковой поверхностной плотности. Как можно показать, содержание анализируемого элемента определяется выражением

$$C = \frac{2,3 \lg \frac{N_a}{N_{ст}}}{m(\mu_a - \mu_a)} + C_{ст}, \quad (1)$$

где N_a и $N_{ст}$ — скорость счета после прохождения γ -излучения через анализируемую и стандартную пробы;
 m — поверхностная плотность пробы;
 μ_a и $\mu_{ст}$ — массовые коэффициенты ослабления γ -излучения анализируемым элементом и породой;

$C_{ст}$ — содержание определяемого элемента в стандартной пробе.

Введение стандартной пробы (пробы, близкой по содержанию к анализируемой) уменьшает погрешность, возникающую в резуль-

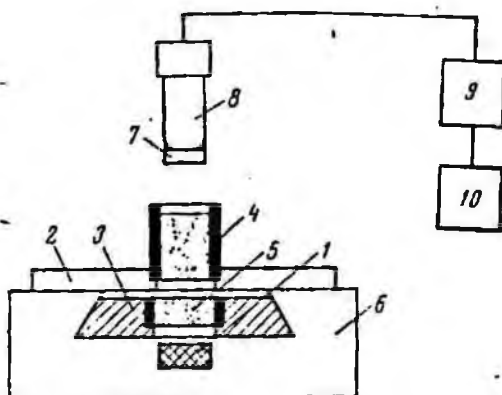


Рис. 1. Блок-схема установки для определения содержания свинца:

1 — радиоактивный источник Th-170; 2 — крышка; 3 — передвижной блок мишеней; 4 — кассета с пробой; 5 — мишень; 6 — свинцовый контейнер; 7 — сцинтиляционный кристалл $NbI_2(Te)$ 30×10 мм; 8 — фотоэлектронный умножитель ФЭУ-13; 9 — амплитудный анализатор ААДО-1; 10 — пересчетный прибор ПС-100

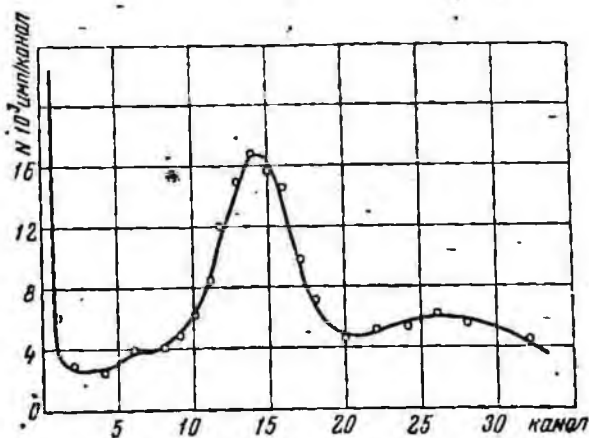


Рис. 2. Спектр характеристического излучения ториевой мишени

тате изменения: геометрии измерений, эффективности регистрации γ -излучения, спектрального состава излучения при различном содержании определяемого элемента в пробе и т. д. Используя теорию ошибок, из соотношения (1) легко найти среднеквадратичную погрешность σ_c в определении концентрации. Считая $m = \text{const}$ и $\mu_n - \mu_a = \text{const}$, получим

$$\sigma_c = \pm \frac{1}{m(\mu_n - \mu_a)} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_n} + \frac{1}{N_{ct}}}. \quad (2)$$

Это соотношение характеризует ошибку определения C , получающуюся за счет статистического характера происходящих ядерно-физических процессов.

Если анализируемый элемент определяется методом поглощения мягких γ -квантов, получаемых с помощью какого-либо радиоактивного изотопа, то ошибка в определении C будет также выражаться формулой (2). Но в этом случае, как правило, величина $\mu_n - \mu_a$ будет меньше, а σ_c соответственно больше.

Взяв производную от σ_c по m и приравняв ее нулю, получим оптимальное значение поверхностной плотности m_0 . Это значение m_0 будет определяться равенством

$$m_0 (\mu e^{\mu m_0} + \mu_c e^{\mu_c m_0}) - 2(e^{\mu m_0} + e^{\mu_c m_0}) = 0. \quad (3)$$

Здесь μ_c и μ — коэффициенты ослабления γ -излучения стандартной и анализируемой пробами. Решать это уравнение для различных значений C определяемого элемента, предварительно представив коэффициенты μ_c и μ как сумму частных коэффициентов ослабления в соответствии с законом аддитивности, можно либо графически, либо методом подбора. Когда стандартная проба близка по содержанию к анализируемой, то нахождение упрощается. В этом случае будет $e^{\mu_c m} = e^{\mu m}$.

Тогда

$$m_0 = \frac{4}{\mu_c + \mu}. \quad (4)$$

Приняв в качестве критерия пороговой чувствительности метода 3-х кратную среднеквадратичную погрешность σ_c при $C \rightarrow 0$, найдем, что C_n будет определяться выражением

$$C_n = \frac{4,23}{m |(\mu_n - \mu_a)| \sqrt{N_0 e^{-\mu_n m}}}. \quad (5)$$

Приняв N_0 равным 10^5 илп/мин, получим из данной формулы, что $C_n \approx 0,04\%$ при $m = 10$ Г/см².

Рассматриваемым методом анализировались пробы с содержанием свинца 0-10%. Азотнокислый торий, который служит мишенью, насыпается в круглую кассету диаметром 25 мм. Поверхностная плотность мишени, выбранная по наилучшему разрешению пика

характеристического излучения, оказалась равной 1,57 Г/см². Исследуемую пробу помещают в кассету диаметром 30 мм и высотой 10 см. Чтобы выделить из общего потока γ -квантов характеристическое излучение Th, используется сцинтилляционный спектрометр. Разрешение спектрометра по линии K_{α} Th составляло ~ 30%. Концентрация свинца определяется из эталонировочного графика (рис. 3). Порог чувствительности для свинца при использовании установки, показанной на рис. 1 ($N_0 = 6 \cdot 10^5$ имп/мин), равен ~ 0,06%.

Средняя относительная погрешность при содержании свинца от 3 до 10% составляет 3%. При изменении содержания сульфидов железа и цинка на 20—25% относительная погрешность измерения в диапазоне содержания свинца 3—10% равнялась 9—12%. Когда $C_{Pb} \leq 1\%$, относительная ошибка 5-8% (для бинарной системы PbS + SiO₂). Изменение содержания сульфидных примесей на 10 и 30% при $C_{Pb} = 0,3\%$ дает среднюю относительную ошибку ~ 10 и ~ 25—35%.

Если определять содержание свинца по поглощению γ -квантов, излучаемых радиоактивным изотопом Tl-170, то при $C_{Pb} = 10\%$ относительная погрешность определения Pb равна ~ 16%, когда содержание сульфидов изменяется на 25%. В качестве вмещающей породы во всех исследованиях был применен кварц.

Использование K-скачка поглощения для определения свинца в продуктах обогащения позволяет существенно уменьшить ошибки определения.

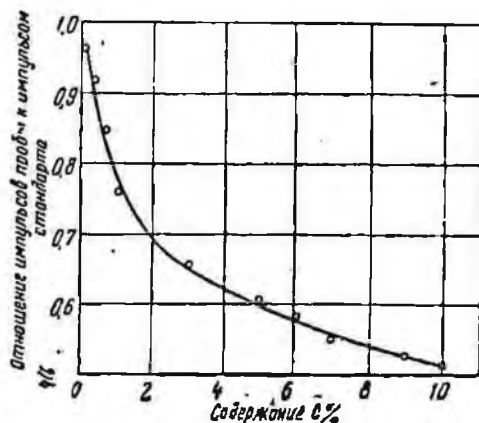


Рис. 3. Эталонировочный график для определения свинца ($C_{ст} = 0$)

ЛИТЕРАТУРА

1. Лобанов Е. М., Петренко В. Д., Монасыпов Р. А., Хайдаров А. А., Абдулаев А. А., Бибинов С. А. Определение содержания свинца в флотационных жидкостях. Материалы 2-й Ленинградской конференции по применению радиоактивных изотопов в угольной и горнорудной промышленности. Сб. 3. Ротан. ИГД им. А. А. Скочинского, 1961.

2. Белкина Г. А., Сотников В. А. Гамма-абсорбционный метод контроля содержания свинца. Сб. «Радиоактивные методы контроля», т. 2. Изд-во АН Киргизской ССР; 1962.

3. Dziński W., Nukleonika, № 9, 1962, стр. 561—572.

О МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для решения крупных народнохозяйственных задач и удовлетворения запросов современной техники необходимо широкое применение новых материалов, к которым относятся редкие элементы и полупроводники.

В некоторых случаях наименование «редкие» элементы не соответствует их распространенности в природе; исследования последних десятилетий показали, что некоторые из этих элементов содержатся в земной коре в значительных количествах.

Возможность использования руд редких и цветных металлов определяется не только содержанием полезных компонентов, но и формой, в которой они находятся, а также степенью разработанности технологических процессов их получения. В настоящее время перерабатываются руды очень сложного вещественного состава, с разнообразной ассоциацией полезных компонентов. Трудность их эксплуатации увеличивается вследствие того, что они в большинстве случаев являются комплексными, т. е. содержат несколько ценных металлов. В некоторых случаях перерабатываются руды, в которых полезные ископаемые представлены минералами в виде очень мелких зерен, микрочерен. Ввиду этого полное извлечение ценных составляющих возможно только, если вещественный состав руд перед обогащением тщательно изучен. Следует также отметить, что для концентрирования, разделения и извлечения отдельных ценных металлов немаловажным является изучение физико-химических свойств индивидуальных минералов.

В настоящее время использование редких элементов весьма велико.

В производстве редких элементов очень важен правильно поставленный аналитический контроль.

В настоящее время осуществление этой задачи усложняется непрерывным ростом требований к чистоте этих металлов. С внедрением и освоением атомной техники и полупроводников эти требования достигли исключительной высоты и все время имеют тенденцию к дальнейшему росту. Если до второй мировой войны определение примесей в металлах производилось приборами с чувствительностью до $1 \cdot 10^{-2} \%$, то в послевоенный период определение некоторых примесей в чистых металлах с чувствительностью до $n \cdot 10^{-4}$ стало обычным. Применение специальных реактивов (особенно органических) и особых аналитических приемов позволило в ряде случаев еще больше повысить этот предел — до $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6} \%$, а для некоторых материалов, применяемых в полупроводниковых приборах, чувствительность определения некоторых вредных примесей должна быть еще выше ($\sim 1 \cdot 10^{-8} \%$).

В ряде случаев для получения металлов особой чистоты пришлось разработать совершенно новую технологию их получения и очистки от примесей. С этой целью стали широко применять ионно-

обменные смолы, экстракцию органическими растворителями, методы зонной плавки, ректификацию.

Новые технологические схемы получения особо чистых элементов потребовали применения новых методов контроля процессов и конечной продукции, что связано главным образом с применением новых химических реакций. Некоторые из них, являясь методом разделения элементов, например, в виде трудно растворимых соединений или соединений, экстрагируемых органическими растворителями, имеют большое значение и в технологии получения редких элементов. Большинство новых реакций, получивших применение в аналитической практике, основаны на образовании окрашенных соединений и, следовательно, могут быть использованы при фотометрических методах определения редких элементов. Практика применения этих методов показывает их чрезвычайную зависимость от ряда факторов: рН раствора, наличия в нем примесей, температуры. Только систематическое и глубокое изучение дает возможность рекомендовать оптимальные для анализа условия и позволяет при применении их получить достаточно точные результаты. Несмотря на большую работу, проделанную учеными в этой области, на практике применение описанных в литературе методов анализа нередко связано с трудностями, возникающими в каждом конкретном случае, особенностями состава исследуемых продуктов, количественного содержания определяемого элемента, которое может значительно колебаться, формы нахождения элемента, а иногда и из-за недостаточной разработанности метода.

Все эти особенности в ригористичеcки учесть невозможно, поэтому перед непосредственной работой в конкретных условиях следует проводить исследование с целью уточнения и выявления факторов, влияющих на данную методику.

В лаборатории изучения вещественного состава угля, руд и горных пород Института горного дела им. А. А. Скочинского проведены исследования с целью изучения условий применения некоторых методов определения редких элементов: таллия, рубидия, цезия, бериллия, лития и рассеянного элемента рения.

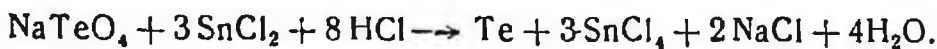
Для разделения и концентрирования некоторых редких элементов были предложены методы ионного обмена и жидкостной экстракции. В результате проведенных исследований детально выявлено влияние различных факторов на аналитические определения, а в некоторых случаях внесены изменения, позволившие повысить их чувствительность и экспрессность, что весьма важно для практической работы.

Н. А. СУВОРОВСКАЯ, В. В. ШИХОВА, Н. В. ДОМАРЕВА

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ В РАСТВОРАХ

Ввиду того, что рений, являющийся рассеянным элементом, содержится в растворах в весьма малых количествах, определение его связано с большими трудностями.

Наиболее перспективным среди методов, описанных в литературе [1—2], является экстракционно-спектрофотометрический, в основе которого лежит реакция восстановления теллура до свободного:



Данная реакция идет в присутствии катализатора — ионов рения, причем количество восстановившегося теллура пропорционально содержанию рения. Ввиду этого метод может быть назван каталитическим теллуратным.

В настоящей работе была изучена возможность определения рения данным методом с применением спектрофотометра СФ-4 в растворах различного состава. Результаты определения оптической плотности D для растворов с различным содержанием рения приведены на рис. 1.

Зависимость D от концентрации рения при оптимальной длине волны λ -308 мкк носит прямолинейный характер (рис. 2).

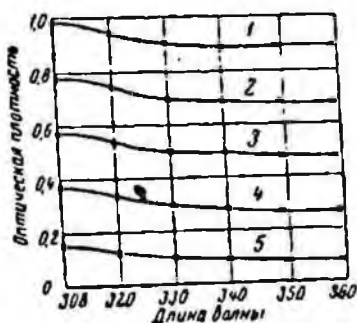


Рис. 1. Спектры светопоглощения растворов различного состава. Содержание Re, мкг

1 — 0,05; 2 — 0,04; 3 — 0,03; 4 — 0,02; 5 — 0,01

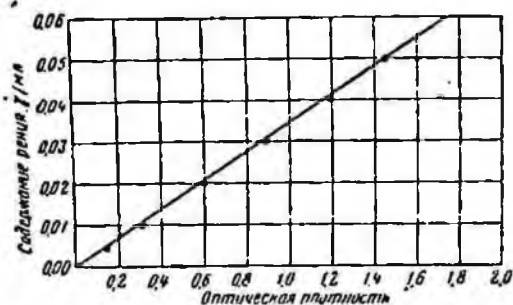


Рис. 2. Градуировочный график

Для построения градуировочного графика были приготовлены растворы перрената калия в 10%-ной соляной кислоте с содержанием рения от 0,005 до 0,05 мкг/мл. В цилиндр на 10 мл помещали 1 мл раствора рения, добавляли 1 мл 10%-ной соляной кислоты. Непосредственно перед опытом готовили смесь реагентов, содержащую 2,5 мл 50%-ной винной кислоты, 1 мл 60%-ного раствора двухлористого олова, 4 мл раствора желатины и доводили объем смеси до 25 мл.

В эталон и пробу приливали 2 мл смеси реагентов, перемешивали, добавляли 1 мл 0,75%-ного раствора теллурата натрия и энергично перемешивали. Раствор, общий объем которого равен 5 мл, оставляли стоять два часа. Затем раствор с образовавшимся темно-

коричневым осадком металлического теллура подвергался спектрофотометрированию.

Нами было изучено влияние теллурата на определение рения. На рис. 3 показана интенсивность светопоглощения растворов с одинаковым содержанием рения при различном количестве введенного теллурата натрия. Полученные результаты показывают, что светопоглощение растворов возрастает пропорционально содержащемуся в них теллуру. Отсюда следует, что количество вводимого теллурата натрия должно быть строго определенным, так как точность и чувствительность метода зависят от этого фактора. Чувствительность может быть увеличена с повышением концентрации данной соли.

Было изучено влияние кислотности анализируемого раствора и количества вводимого двухлористого олова. Опыты велись с растворами 1М, 2М, 3М соляной кислоты. Установлено, что в 1М растворе развитие окраски происходит слишком медленно, ввиду чего следует применять более кислые растворы (не менее чем 2М), что дает возможность несколько увеличить экспрессность анализа. Количество вводимого двухлористого олова, если оно достаточно для восстановления теллура, не влияет.

Для выяснения влияния молибдена на определение рения были поставлены опыты с растворами, содержащими различное количество молибдена, а концентрация рения была 0,02 мг/мл, что соответствовало $D=0,600$ (табл. 1).

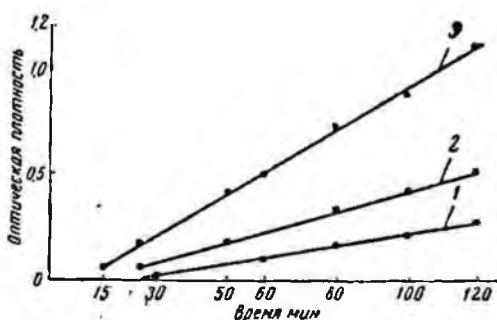


Рис. 3. Изменение светопоглощения в зависимости от различного содержания теллура в растворе. Введено 0,75%-ного раствора теллура натрия, мл:

1—0,5; 2—1; 3—2

Таблица 1

Светопоглощение растворов с различным содержанием молибдена и влияние его на определение рения

Концентрация Мо, мг/мл	D	Соотношение Re:Mo	D
0,01	0,00	1: 1	0,600
0,1	0,040	1: 10	0,760
1	0,600	1: 100	∞

Содержание молибдена, превышающее содержание рения более чем в 10 раз, мешает определению. Следовательно, при большом содержании молибдена его необходимо выделить из анализируемых

растворов. В нашей работе для отделения молибдена был применен ксантогенат калия. Получающийся осадок ксантогената молибдена экстрагировали четыреххлористым углеродом. После первой экстракции молибден полностью удалялся из исследуемых растворов.

Результаты определения рения при различном его содержании приведены в табл. 2.

Таблица 2

Определение рения в растворах

Содержание Re, γ/мл	D	Определено Re, γ/мл	Относительная ошибка, %
0,005	0,150	0,005	0
0,01	0,295	0,01	0
0,015	0,460	0,0156	+6
0,02	0,605	0,0208	+8
0,025	0,760	0,0256	+6
0,035	1,02	0,0344	-6
0,045	1,34	0,0454	+4

Как видно из табл. 2, данный метод дает хорошие результаты для растворов с содержанием рения от 0,005 γ/мл.

Выводы

1. Чувствительность каталитического теллуратного метода в изученных условиях — $5 \cdot 10^{-7}$ %.

2. Количество молибдена, превышающее содержание рения более чем в 10 раз, мешает определению последнего.

3. С целью удаления молибдена из растворов предложено осаждение этого элемента в виде ксантогената с последующим однократным экстрагированием полученного соединения четыреххлористым углеродом.

4. Количество вводимого теллурата натрия должно быть строго определенным, так как это влияет на точность метода.

5. Кислотность раствора должна быть не менее чем 2 М по соляной кислоте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баситова С. М. Определение рения в молибденитах и отходах производства. Сб. «Рений». Изд-во АН СССР, 1961.

2. Simon F. O., Grimald F. S. Anal Chem October, 1962.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОДКИСЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ТИОМОЧЕВИНЫ В КАЧЕСТВЕ ДЕСОРБЕНТА РЕНИЯ

Известные в литературе методы десорбции рения со смол связаны с применением минеральных кислот высокой концентрации [1—3].

В последнее время в качестве десорбентов стали применять и неагрессивные растворы, такие, например, как роданид.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности замены агрессивных десорбентов в процессе десорбции рения менее агрессивными, каковыми явились подкисленные растворы тиомочевина.

Опыты проводились с раствором перрената калия, который предварительно сорбировали анионитом АВ-17 в СI-форме, при скорости фильтрования раствора, равной 2 мл/мин. Обменная емкость анионита АВ-17 достаточно высокая: из 90 мл пропущенного раствора, содержащего 225 мг рения, 220,5 мг сорбировалось анионитом, вес которого составлял 0,5 г; высота насыпного слоя равнялась 50 мм.

Для десорбции рения применялись растворы тиомочевина различной концентрации в кислой среде. Следует отметить, что процесс идет тем эффективнее, чем выше кислотность десорбента.

При вымывании со смолы одного и того же количества рения 2%-ным раствором тиомочевина в 2,3М соляной кислоте пошло 100 мл, а в 0,7М соляной кислоте — 250 мл (рис. 1).

Содержание рения в растворе контролировалось тиомочевинным методом, оптическая плотность раствора замерялась на фотоколориметре ФЭК в 0,5-см кюветах с синим светофильтром.

Соляная кислота без прибавления тиомочевина также является десорбентом, но кинетика процесса в данном случае значительно снижается (рис. 2).

С целью выяснения влияния концентрации тиомочевина на десорбцию рения были испытаны 1, 2, 4 и 6%-ные растворы тиомочевина в минимально подкисленных растворах. Концентрация по со-

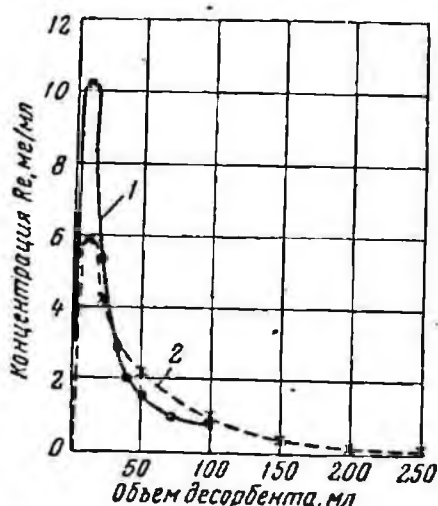


Рис. 1. Зависимость десорбции рения от кислотности среды:
1—2%-ный раствор CSN_2H_4 в 2,3 М HCl ; 2—2 %-ный раствор CSN_2H_4 в 0,7 М HCl

ляной кислоте равнялась 0,7 М. Было установлено, что оптимальные условия соответствуют 2%-ному раствору тиомочевинны в 0,7 М соляной кислоте (рис. 3).

Помимо солянокислой среды при десорбции рения применялась сернистая и азотнокислая, но наилучшие результаты были получены при применении раствора тиомочевинны в солянокислой среде (рис. 4).

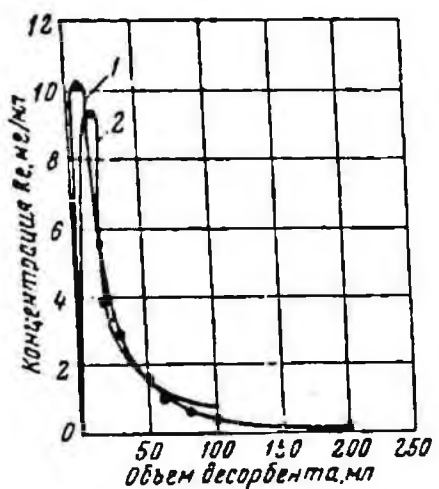


Рис. 2. Влияние тиомочевинны на десорбцию рения:
1—2%-ный раствор CSN_2H_4 в 2,3 М HCl ; 2—2,3 М раствор HCl

Вытекающий из колонки раствор рения в результате десорбции почти не имеет окраски, характеризующей образование устойчивого тиомочевинного комплекса, однако, при стоянии в продолжение 5—6 часов раствор окрашивается в желтый цвет. Вероятно, в данном случае сама тиомочевина играет роль восстановителя. Вследствие того, что слабые растворы тиомочевинны в кислых средах не представляют достаточно эффективного восстановителя [4], следует предположить, что в момент десорбции рения не происходит его восстановления до низшей валентности.

С целью регенерации рения из десорбента был применен метод осаждения его в виде малорастворимого соединения — сульфида [5].

Выделение рения из десорбента проводили в солянокислой среде 10%-ным раствором сернистого натрия при кипячении до коагуляции осадка. Осадок сульфида рения отфильтровывали, промывали водой, затем непосредственно на фильтре растворяли в горячей азотной кислоте (1 : 1). Как показали анализы, весь рений высодился в виде сульфида.

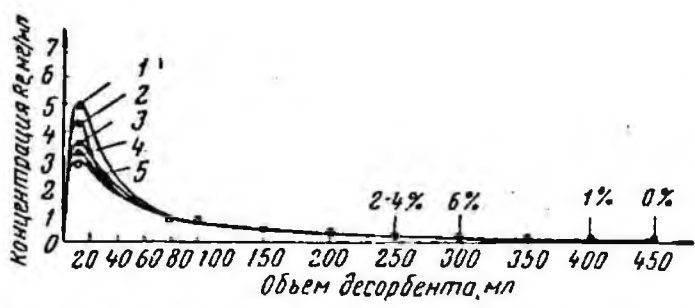


Рис. 3. Зависимость десорбции рения от концентрации тиомочевинны:
1—2%-ный раствор CSN_2H_4 в 0,7 М HCl ; 2—4%-ный раствор CSN_2H_4 в 0,7 М HCl ; 3—6%-ный раствор CSN_2H_4 в 0,7 М HCl ; 4—0,7 М раствор HCl ; 5—1%-ный раствор CSN_2H_4 0,7 М HCl

Фильтрат после осаждения рения проверялся на содержание тиомочевины по методу Рейнольдса и Вернера, в результате чего было обнаружено 92,3% тиомочевины.

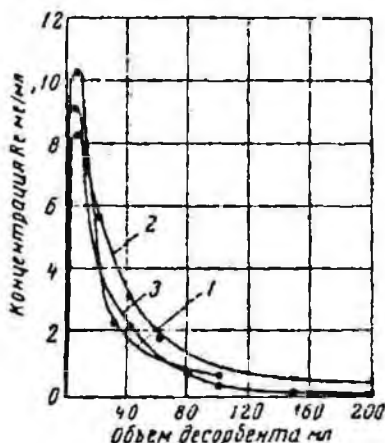


Рис. 4. Влияние среды на десорбцию рения:

1 — десорбция в соляносернической среде; 2 — десорбция в азотнокислой среде; 3 — десорбция в сернической среде

Таким образом, после осаждения рения сернистым натрием возможен также процесс регенерации тиомочевины. Используемые в данном процессе реагенты регенерируются и могут быть использованы вновь.

Выводы

Установлены оптимальные условия десорбции рения с аннионита АВ-17 подкисленным раствором тиомочевины.

Изучено влияние SO_4^{2-} , NO_3^- и Cl^- -ионов на процесс десорбции рения.

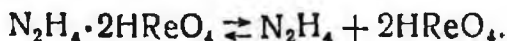
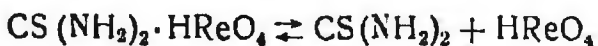
Показана возможность регенерации рения и тиомочевины из десорбента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бибикина В. И., Ильченко В. В., Семенова З. А. Сб. «Рений». Изд-во «Наука», стр. 44, 1964.
2. Pirs, M. Magsee R. J. Talanta 8, 395, 1961.
3. Дарбинян М. В. Сб. «Рений». Изд-во «Наука», стр. 50, 1964.
4. Atteberry, R. W. Boyd. G. E. J. Am. Chem. Soc. 10, 4805, 1950.
5. Лебедев К. Б. Рений. Металлургиядат, 1963.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭКСТРАКЦИИ ДЕСОРБИРОВАННОГО РЕИИЯ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ранее была показана возможность десорбции реиния, поглощенного сильноосновными анионитами типа АВ-17, подкисленным раствором тиокарбамида и водным раствором солянокислого гидразина. При элюации данными реагентами предположена вероятность образования соединений вида $CS(NH_2)_2 \cdot HReO_4$ и $N_2H_4 \cdot 2HReO_4$, которые диссоциируют в растворе



Для выделения реиневой кислоты из раствора был применен трибутилфосфат (ТБФ). Возможность экстракционного извлечения Re семивалентного из различных кислых сред ТБФ и механизм экстракции описаны в ряде работ [1—4].

В результате проведенных исследований указанные авторы предполагают, что экстракция реиния происходит по гидратно-сольватному механизму с участием воды, при этом образуется комплекс типа $[(C_4H_9)_3PO \dots H_2O_4]^+ ReO_4^-$ [4].

В настоящей работе мы попытались исследовать механизм экстракции реиния из элюатов, где наряду с продуктами реакции, подлежащих извлечению, присутствует избыток примененных для десорбции реагентов.

Для этой цели нами изучен характер связи между ТБФ и реиневой кислотой методом инфракрасной спектроскопии.

Колебательные спектры экстрагированного продукта реиния исследовались нами на двухлучевом регистрирующем инфракрасном спектрометре ИКС-14 с призмами LiF и NaCl. Источником радиации служил глобар, а приемником радиации — болометр. Градуировка производилась по колебательно-вращательным спектрам NH_3 , HCl, CO, CH_4 . Стабильность градуировки проверялась по спектрам полистироловой пленки. При съемке спектров применялись разборные кюветы из КВ.

Полученные нами инфракрасные спектры в области валентных колебаний ОН и Р-О-групп соответственно приведены на рис. 1 и 2.

При интерпретации колебательных спектров основное внимание было обращено на возможность образования водородной связи между ТБФ и реиневой кислотой, так как наличие указанной связи должно внести некоторую ясность в изучение механизма экстракции. Наряду с этим представляли большой интерес выяснение возможности образования иона гидроксония и наличие гидратации.

По литературным данным [4] полоса, относящаяся к Р-О-группе ТБФ (1285 см^{-1}), в присутствии воды расщепляется на два компонента с частотами 1270 и 1285 см^{-1} . Кроме того, как об этом указано [5], полосы поглощения, характеризующие ОН-группы воды, растворенные в ТБФ, находятся в области 3520 см^{-1} .

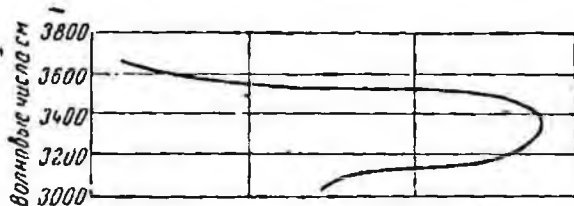


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ОН-групп в ТБФ

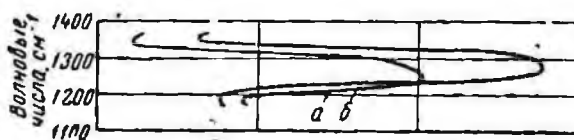


Рис. 2. ИК-спектры поглощения Р-О групп ТБФ:

а — чистого; б — в присутствии H_2O ,

Нами в инфракрасном спектре экстрагированного соединения не было обнаружено подобное расщепление полосы, принадлежащей к группе Р-О. Наряду с этим в области спектра (3500 см^{-1}) полоса поглощения, характеризующая ОН-групп гидратированной воды, отсутствует. Таким образом, при экстрагировании из элюата рениевой кислоты не происходит гидратация ТБФ. Это можно объяснить тем, что присутствие посторонних веществ влияет на процесс извлечения элемента.

В данном случае наличие тиомочевинны и гидразина в растворе приводит к высаливанию рениевой кислоты при извлечении ее ТБФ в результате уменьшения активности воды на процесс экстракции, что связано с образованием водородной связи между ТБФ и рениевой кислотой.

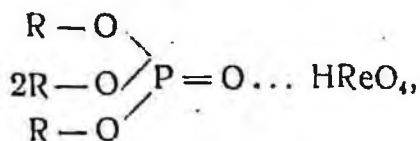
Нами также не обнаружены полосы поглощения в области $3000\text{—}3200 \text{ см}^{-1}$, приписываемые авторами работы [4] к гидратированному иону (H_3O^{+1}). Указанные положения, очевидно, объясняются тем, что на процесс экстракции оказывают также высаливающее влияние реагенты $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$.

Одним из основных спектрографических проявлений межмолекулярной водородной связи является смещение частоты валентных О—Н-колебаний, характерных для изолированных молекул, в низкочастотную сторону, что свидетельствует о значительном уменьшении силовой постоянной и энергий связи. Обнаруженная нами полоса

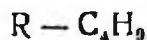
поглощения с частотой 3335 см^{-1} , которая характеризует связанную ОН-группу ренневой кислоты, в ИК-спектре согласуется с литературными данными ($3500\text{—}3200 \text{ см}^{-1}$).

По данным авторов [5], несвязанная группа Р-О ТБФ имеет полосу поглощения с частотой 1300 см^{-1} , а при наличии водородной связи эта группа должна иметь полосу поглощения с частотой на несколько десятков см^{-1} меньше, чем несвязанная группа. В спектре изученного нами соединения полоса, относящаяся к Р-О-группе ТБФ, имеет частоту 1256 см^{-1} .

Все эти данные дают основание считать, что группа Р-О ТБФ связана через водородный мостик с ренневой кислотой. Последняя соединяется с двумя молекулами ТБФ, следовательно, при экстракции ренневой кислоты из указанных выше элюатов можно предполагать образование комплекса вида [7]



где

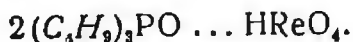


ВЫВОДЫ

1. Показано образование водородной связи между Р-О-группой молекул ТБФ и молекулами ренневой кислоты.

2. При экстракции ренневой кислоты ТБФ в присутствии реагентов $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ не обнаружены гидратация и образование гидратированного иона (H_3O^+).

3. Показано, что при экстракции ренневой кислоты из элюатов, содержащих $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ или $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, образуется комплекс вида



ЛИТЕРАТУРА

1. Библикова В. И., Марунова К. В., Карякин А. В., Петров А. В. Экстракционное извлечение Re VII трибутилфосфатом из кислых сред. Сб. «Рений», стр. 66, Изд-во «Наука», 1966.

2. Kertes A. S., A. Beck, J. Chem. Soc, 5, 1921, 1961.

3. Герлит Ю. Б., Рябчиков Д. И. Современные методы анализа. Изд-во «Наука», 1965.

4. Петров А. В., Карякин А. В., Марунова К. В. Механизм экстракции ренния трибутилфосфатом. Журнал неорганической химии, т. 10, вып. 4, 1965.

5. Карякин А. В., Петров А. В. Современные методы анализа. Изд-во «Наука», 1965.

6. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностранной литературы, 1963.

Н. А. СУВОРОВСКАЯ, В. В. ШИХОВА,
И. А. ШМАРИНОВА, С. Д. КАРАВАЕВА

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ТИОМОЧЕВИННОГО КОМПЛЕКСА РЕНИЯ

Как известно, рений образует с тиомочевинной окрашенное комплексное соединение, которое имеет большое значение в аналитической химии.

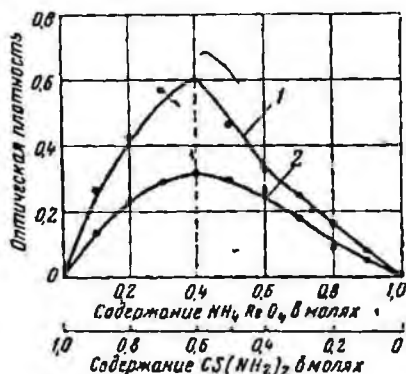
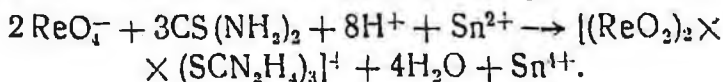
Согласно литературным данным состав этого комплексного соединения выражается формулой $[\text{ReO}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4]\text{Cl}$, [1], а реакция получения его $\text{RReO}_4 + 4\text{CS}/\text{NH}_2)_2 + 4\text{HCl} + \text{SnCl}_2 \rightarrow$
 $\leftarrow [\text{ReO}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4]\text{Cl} + \text{SnCl}_4 + \text{RCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Данное комплексное соединение получается при значительном избытке тиомочевинны. Спектрофотометрическое исследование показывает, что максимум светопоглощения данного соединения находится при длине волны 390 мкм [2].

В нашей работе сделана попытка исследовать состав тиомочевинного комплекса методом изомолярных серий Остромысленского-Жоба. Были использованы эквимолекулярные, свежеприготовленные растворы перрената аммония и тиомочевинны (см. рисунок) концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ (2) и $2 \cdot 10^{-3}$ (1) моль/л. Из этих исходных растворов приготавливали смеси, отличающиеся друг от друга соотношением объемов растворов обоих веществ. Каждая серия опытов включала девять таких смесей. Оптическую плотность растворов замеряли на спектрофотометре СФ-4, максимум светопоглощения находился при длине волны 326 мкм.

По данным, полученным методом изомолярных серий (табл. 1, 2 и рисунок), видно, что максимальное значение оптической плотности для смесей эквимолекулярных растворов перрената аммония и тиомочевинны наблюдается в том случае, когда объемы этих растворов относятся как 4 : 6 или 2 : 3, т. е. на две молекулы перрената аммония приходится три молекулы тиомочевинны.

Отсюда можно предположить, что образуется неокрашенный тиомочевинный комплекс типа $[(\text{ReO}_2)_2(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3]\text{Cl}$. Реакция получения этого соединения, очевидно, идет по уравнению:



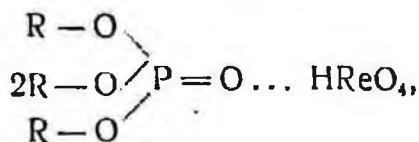
Выражение зависимости оптической плотности — состав. Содержание компонентов эквимолекулярной серии, моль/л:

1— $2 \cdot 10^{-3}$; 2— $1 \cdot 10^{-3}$

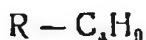
поглощения с частотой 3335 см^{-1} , которая характеризует связанную ОН-группу ренневой кислоты, в ИК-спектре согласуется с литературными данными ($3500\text{—}3200 \text{ см}^{-1}$).

По данным авторов [5], несвязанная группа Р-О ТБФ имеет полосу поглощения с частотой 1300 см^{-1} , а при наличии водородной связи эта группа должна иметь полосу поглощения с частотой на несколько десятков см^{-1} меньше, чем несвязанная группа. В спектре изученного нами соединения полоса, относящаяся к Р-О-группе ТБФ, имеет частоту 1256 см^{-1} .

Все эти данные дают основание считать, что группа Р-О ТБФ связана через водородный мостик с ренневой кислотой. Последняя соединяется с двумя молекулами ТБФ, следовательно, при экстракции ренневой кислоты из указанных выше элюатов можно предполагать образование комплекса вида [7]



где

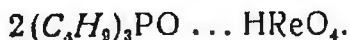


ВЫВОДЫ

1. Показано образование водородной связи между Р-О-группой молекул ТБФ и молекулами ренневой кислоты.

2. При экстракции ренневой кислоты ТБФ в присутствии реагентов $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ не обнаружены гидратация и образование гидратированного иона (H_3O^+).

3. Показано, что при экстракции ренневой кислоты из элюатов, содержащих $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ или $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, образуется комплекс вида



ЛИТЕРАТУРА

1. Библикова В. П., Марунова К. В., Карякин А. В., Петров А. В. Экстракционное извлечение Re VII трибутилфосфатом из кислых сред. Сб. «Рений», стр. 66, Изд-во «Наука», 1966.

2. Kertes A. S., A. Beck, J. Chem. Soc, 5, 1921, 1961.

3. Герлит Ю. Б., Рябчиков Д. И. Современные методы анализа. Изд-во «Наука», 1965.

4. Петров А. В., Карякин А. В., Марунова К. В. Механизм экстракции рения трибутилфосфатом. Журнал неорганической химии, т. 10, вып. 4, 1965.

5. Карякин А. В., Петров А. В. Современные методы анализа. Изд-во «Наука», 1965.

6. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностранной литературы, 1963.

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ТИОМОЧЕВИННОГО КОМПЛЕКСА РЕНИЯ

Как известно, рений образует с тиомочевинной окрашенное комплексное соединение, которое имеет большое значение в аналитической химии.

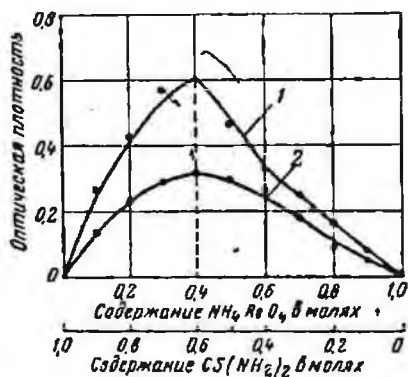
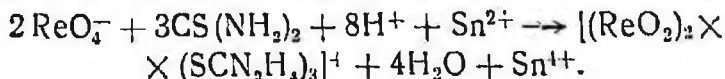
Согласно литературным данным состав этого комплексного соединения выражается формулой $[\text{ReO}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4]\text{Cl}$, [1], а реакция получения его $\text{RReO}_4 + 4\text{CS}/(\text{NH}_2)_2 + 4\text{HCl} + \text{SnCl}_2 \rightarrow$
 $\leftarrow [\text{ReO}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4]\text{Cl} + \text{SnCl}_4 + \text{RCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Данное комплексное соединение получается при значительном избытке тиомочевинины. Спектрофотометрическое исследование показывает, что максимум светопоглощения данного соединения находится при длине волны 390 мкм [2].

В нашей работе сделана попытка исследовать состав тиомочевинного комплекса методом изомолярных серий Остромысленского-Жоба. Были использованы эквимолекулярные, свежеприготовленные растворы перрената аммония и тиомочевинины (см. рисунок) концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ (2) и $2 \cdot 10^{-3}$ (1) моль/л. Из этих исходных растворов приготавливали смеси, отличающиеся друг от друга соотношением объемов растворов обоих веществ. Каждая серия опытов включала девять таких смесей. Оптическую плотность растворов замеряли на спектрофотометре СФ-4, максимум светопоглощения находился при длине волны 326 мкм.

По данным, полученным методом изомолярных серий (табл. 1, 2 и рисунок), видно, что максимальное значение оптической плотности для смесей эквимолекулярных растворов перрената аммония и тиомочевинины наблюдается в том случае, когда объемы этих растворов относятся как 4 : 6 или 2 : 3, т. е. на две молекулы перрената аммония приходится три молекулы тиомочевинины.

Отсюда можно предположить, что образуется неокрашенный тиомочевинный комплекс типа $[(\text{ReO}_2)_2(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3]\text{Cl}$. Реакция получения этого соединения, очевидно, идет по уравнению:



Выражение зависимости оптическая плотность — состав. Содержание компонентов эквимолекулярной серии, моль/л:

1— $2 \cdot 10^{-3}$; 2— $1 \cdot 10^{-3}$

Таблица 1

Светопоглощение растворов рения с тиомочевинной концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Объем раствора, мл		Соотношение растворов $\text{NH}_4\text{ReO}_4 : \text{CSN}_2\text{H}_4$	D	ΔD
NH_4ReO_4	CSN_2H_4			
0	1,0	0:10	0	0
0,1	0,9	1:9	0,137	0,137
0,2	0,8	2:8	0,232	0,232
0,3	0,7	3:7	0,310	0,290
0,4	0,6	4:6	0,350	0,312
0,5	0,5	5:5	0,346	0,294
0,6	0,4	6:4	0,337	0,267
0,7	0,3	7:3	0,292	0,182
0,8	0,2	8:2	0,230	0,093
0,9	0,1	9:1	0,235	0,051
1,0	0	10:0	0,265	0

Таблица 2

Светопоглощение растворов рения с тиомочевинной при концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Объем раствора, мл		Соотношение растворов $\text{NH}_4\text{ReO}_4 : \text{CSN}_2\text{H}_4$	D	ΔD
NH_4ReO_4	CSN_2H_4			
0	2,0	0:10	0	0
0,2	1,8	1:9	0,274	0,274
0,4	1,6	2:8	0,499	0,425
0,6	1,4	3:7	0,671	0,571
0,8	1,2	4:6	0,741	0,693
1,0	1,0	5:5	0,732	0,462
1,2	0,8	6:4	0,708	0,323
1,4	0,6	7:3	0,735	0,290
1,6	0,4	8:2	0,860	0,157
1,8	0,2	9:1	0,870	0,082
2,0	0	10:0	1,100	0

- В связи с тем, что раствор перрената аммония оптически активен в выбранной нами области, для сохранения линейной зависимости пользовались методом отклонения от аддитивности, т. е. при построении диаграммы состав—свойство на оси ординат откладываем величину $\Delta D = D - D_0$, где D_0 — сумма оптических плотностей растворов перрената аммония и тиомочевинны с концентрациями, равными их концентрациям в исследуемом растворе.

Данное исследование проводилось по следующей методике: растворы перрената аммония вносили в мерные колбы на 25 мл, добавляли 5 мл соляной кислоты (удельный вес 1,19) и 10 мл воды. Затем во все колбы вводили соответствующий объем раствора тиомочевинны. Содержимое перемешивали, добавляли по 1 мл 20%-ного раствора хлористого олова, доводили водой до метки и тщательно

перемешивали. Растворы оставляли на 30 мин. Затем переносили в 1-см кювету и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре СФ-4 ($\lambda=326$ мкм).

В качестве эталона брали раствор, содержащий те же компоненты и в том же количестве, как во всех пробах, за исключением тиомочевинны и перрената аммония.

С целью выяснения момента образования устойчивого тиомочевинного комплекса рения брали избыток CSN_2H_4 , превышающий концентрацию перрената аммония в 50, 100, 200, 500 и 1000 раз. Через определенные промежутки времени измеряли оптическую плотность растворов. Полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3
Влияние концентрации CSN_2H_4 образование устойчивого тиомочевинного комплекса рения

Время выстаивания раствора, ч	Соотношение концентраций $\text{NH}_4\text{ReO}_4:\text{CSN}_2\text{H}_4$	Длина волны, мкм
0,5	1 : 50	326
0,5	1 : 100	326
0,5	1 : 200	326
0,5	1 : 500	390
0,5	1 : 1000	390
1,0	1 : 50	326
1,0	1 : 100	326
1,0	1 : 200	390
1,0	1 : 500	390
1,0	1 : 1000	326
2,5	1 : 50	326
2,5	1 : 100	326
2,5	1 : 200	390
2,5	1 : 500	390
2,5	1 : 1000	390
3,5	1 : 50	326
3,5	1 : 100	390
3,5	1 : 200	390
3,5	1 : 500	390
3,5	1 : 1000	390
4,5	1 : 50	326
4,5	1 : 100	390
4,5	1 : 200	390
4,5	1 : 500	390
4,5	1 : 1000	390

Из таблицы видно, что после выстаивания раствора в течение 30 мин устойчивый комплекс образуется только при соотношении $\text{NH}_4\text{ReO}_4:\text{CSN}_2\text{H}_4=1:500$, после одного часа — при 1:200, после трех часов. 30 мин — при 1:100. При соотношении 1:50 даже после 4 ч 30 мин устойчивый комплекс получить не удалось.

Из полученных данных вытекает, что только в присутствии значительного избытка тиомочевины происходит образование устойчивого комплексного соединения. Очевидно, в других условиях будут получаться комплексные соединения различного состава, но менее устойчивые.

Выводы

1. Методом изомолярных серий Остромысленского-Жоба удалось установить, что кроме устойчивого окрашенного тиомочевинного комплекса рения с максимумом светопоглощения при $\lambda = 390$ мкм существует, по-видимому, комплекс с максимумом светопоглощения при $\lambda = 326$ мкм. Согласно полученным данным предполагается, что комплекс имеет следующий состав: $[(\text{ReO}_2)_2 (\text{CSN}_2\text{H}_4)_3]\text{Cl}$.

2. Изучено влияние концентрации тиомочевины на образование устойчивого комплекса с рением. Даже при стократном избытке тиомочевины только через 3 ч. 30 мин образуется характерный тиомочевинный комплекс ($\lambda = 390$ мкм).

ЛИТЕРАТУРА

1. Рябчиков Д. И., Лазарев А. И. К аналитической химии рения. Журнал аналитической химии, т. 10, вып. 4. 1955.
2. Колицhev В. Б., Парамонова В. И. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. Изд-во «Химия», 1964.

Н. А. СУВОРОВСКАЯ, Ю. С. КУЗНЕЦОВА

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЬЮ ЭКСТРАГЕНТОВ

В последнее время в литературе опубликовано большое число работ по изучению экстракционных свойств смеси экстрагентов с целью повышения коэффициента распределения ценного компонента. Так, например, при экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) теноилтрифторацетоном прибавление незначительных количеств трибутилфосфата (ТБФ) резко увеличивает коэффициент распределения РЗЭ [1]; экстракция смесью ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и ТБФ также в ряде случаев является эффективной [2, 3].

Нами была изучена экстракция РЗЭ смесью Д2ЭГФК и ТБФ из солянокислых растворов [4] с целью изыскания возможности повышения коэффициента распределения в области более кислых растворов. Установлено отрицательное влияние добавок ТБФ на экстракцию РЗЭ растворами Д2ЭГФК.

Известно, что наиболее благоприятной для экстракции ТБФ является азотнокислая среда, что и послужило нам поводом изучить действие смеси экстрагентов при извлечении РЗЭ из азотнокислых растворов.

Была изучена экстракция РЗЭ чистыми экстрагентами (Д2ЭГФК и ТБФ) и их смесями в отсутствие разбавителей, а также керосиновыми растворами указанных экстрагентов и их смесей, так как установлено [5], что наиболее эффективным разбавителем для Д2ЭГФК при экстракции РЗЭ является керосин. Также было изучено влияние высаливателя на данный процесс, поскольку при экстракции ТБФ по сольватному механизму наблюдается значительное увеличение коэффициента распределения в присутствии высаливателя.

Применялись растворы, исходные концентрации которых составляли: РЗЭ — в пределах 1—2,5 г/л, азотной кислоты — до 4 моль/л, высаливателя NH_4NO_3 — 4 моль/л. Концентрации экстрагентов составляли: 100%-ные растворы Д2ЭГФК и ТБФ, их смесь 1:1, а также 10%-ные по объему керосиновые растворы указанных экстрагентов, взятые в различных соотношениях. Соотношения органической и водной фазы составляли 1:4 (5 и 20 мл соответственно). Эффективность экстракции выражали в процентах извлечения R_2O_3 при однократном экстрагировании в течение 3 мин.

Исследовалась экстракция двух РЗЭ — самария и иттрия, поведение которых при экстракции растворами Д2ЭГФК значительно различается. Так, например, экстракция 10%-ным раствором Д2ЭГФК в керосине при концентрации азотной кислоты в водной фазе 0,12 моль/л извлечение самария составляет 74%, а иттрия — 99%. Это различие еще более заметно при экстракции данных элементов из более кислых растворов.

На рис. 1 представлена зависимость извлечения РЗЭ от концентрации азотной кислоты в водной фазе при экстракции 10%-ными растворами Д2ЭГФК, содержащими переменные количества ТБФ, а также керосиновыми растворами указанных экстрагентов (10%-ных). Анализ полученных данных показывает, что при увеличении содержания ТБФ наблюдается снижение извлечения для обоих элементов, причем это влияние проявляется в большей сте-

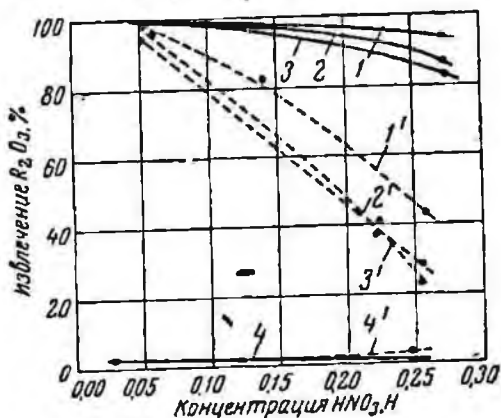


Рис. 1. Зависимость извлечения R_2O_3 от концентрации азотной кислоты в водной фазе. Концентрации, г/л: Составы органических фаз (керосиновые растворы):

1,1' — 10% Д2ЭГФК, 0% ТБФ; 2,2' — 10% Д2ЭГФК, 2% ТБФ; 3,3' — 10% Д2ЭГФК, 5% ТБФ; 4,4' — 0% Д2ЭГФК, 10% ТБФ

пени в области более кислых растворов, где диссоциация наиболее эффективного экстрагента (Д2ЭГФК) подавлена в значительной степени.

Полученные данные совпадают с результатами ранее проведенных исследований по экстракции РЗЭ смесью этих же экстрагентов из солянокислых растворов и подтверждают, что преобладающим является ионообменный механизм экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК.

На рис. 2 представлены зависимости извлечения РЗЭ от концентрации азотной кислоты чистыми растворами экстрагентов и их смесью 1 : 1 как в присутствии высаливателя, так и без него.

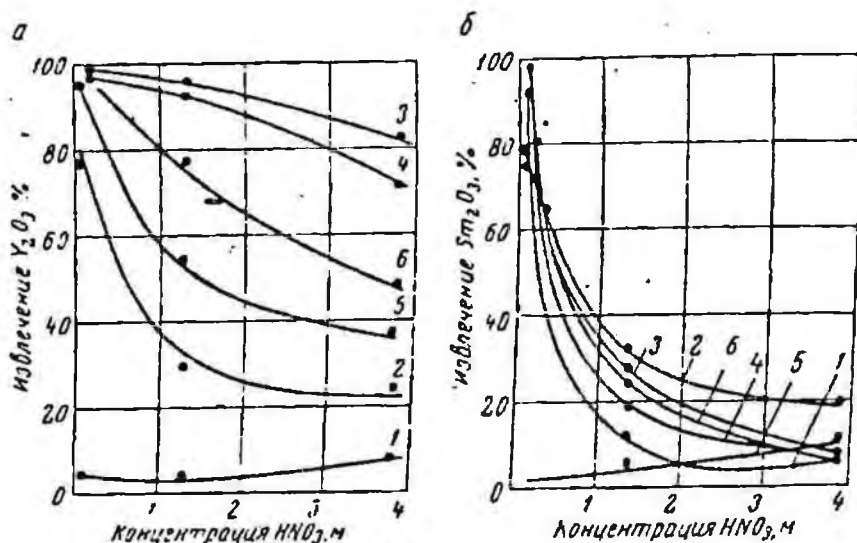


Рис. 2. Экстракция РЗЭ из азотнокислых растворов экстрагентами в отсутствие разбавителей:

а — Y_2O_3 ; б — Sm_2O_3 . Концентрация R_2O_3 , 2,3 г/л.

Исследование данной зависимости представляет более научный, чем практический, интерес, ибо экстракция чистыми растворами экстрагентов не только экономически не оправдана, но и неудобна в технологическом выполнении (большая вязкость органической фазы, образование твердой фазы на границе раздела и т. д.). При сравнении данных, представленных на рис. 1, и полученных видно, что при действии чистых экстрагентов и их смеси в отсутствие высаливателя характер распределения остается подобен распределению при меньшей концентрации минеральной кислоты в водной фазе.

При рассмотрении данных по экстракции иттрия (рис. 2, а) максимальное извлечение наблюдается при экстракции 100%-ной Д2ЭГФК (кривая 3); введение в водную фазу высаливателя (кри-

вая 4) снижает извлечение, что согласуется с ионообменным представлением о механизме экстракции диалкилфосфорными кислотами, поскольку присутствие постороннего катиона в достаточной концентрации (4 моль/л) вызывает конкуренцию между катионами раствора. Экстракция чистыми растворами ТБФ представлена кривыми: без высаливателя — 1, на фоне 4 моль/л NH_4NO_3 — 2. Увеличение извлечения во втором случае также согласуется с представлением о механизме экстракции ТБФ, но уже по сольватному типу. Кривые 5 и 6 отражают изученную зависимость при экстракции смесью экстрагентов. Характер распределения иттрия в присутствии высаливателя и без такового (5) показывает, что в данном случае, по-видимому, имеет место наложение двух механизмов экстракции, причем преобладающим является процесс по сольватному типу, так как экстракция в присутствии высаливателя сопровождается большим извлечением иттрия.

Анализ полученных данных для самария характеризуется большей зависимостью извлечения металла от концентрации минеральной кислоты в водной фазе (рис. 2, б). Экстракция раствором ТБФ также зависит от концентрации минеральной кислоты, особенно в присутствии высаливателя, но различие в поведении иттрия и самария при этом очень незначительно. Экстракция смесями экстрагентов в присутствии высаливателя сопровождается большим извлечением, чем без него, что также свидетельствует о наложении двух механизмов экстракции. Пересечение кривых извлечения в области более кислых растворов можно отнести за счет колебаний извлечения, лежащих в пределах ошибки опыта.

Поскольку нами использовались смеси экстрагентов в отношении 1 : 1 и концентрация каждого из них составляла 50% (объемн.), можно сделать вывод о том, что замена одного экстрагента его смесью дает некоторое повышение извлечения, если коэффициент распределения (или процент извлечения) при экстракции смесью увеличить вдвое, но синергетического эффекта при этом не достигается (т. е. сумма коэффициентов распределения в случае применения индивидуальных экстрагентов больше или равна удвоенному коэффициенту распределения при действии смеси данных экстрагентов). Так, например, экстракция иттрия 100%-ной Д2ЭГФК в отсутствие высаливателя при концентрации азотной кислоты 3,8 моль/л сопровождается 82,5%-ным извлечением, при экстракции 100%-ным ТБФ — 7,5%-ным извлечением, а их смесь — $37 \times 2 = 74\%$ -ным; в присутствии высаливателя: при экстракции 100%-ным Д2ЭГФК — 72%-ным, 100%-ным ТБФ — 23%-ным, а их смесь — $48 \times 2 = 96\%$ -ным.

Таким образом, установлено, что прибавление к Д2ЭГФК или ее керосиновым раствором ТБФ сопровождается уменьшением экстракции РЗЭ. Введение ТБФ в органическую фазу в ряде случаев повышает извлечение лишь в присутствии высаливателя, что является экономически неоправданным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корпусов Г. В., Цыганков Г. В., Горячева Е. Г. Экстрагирование лантанидов теноилтрифторацетоном и смесью его с трибутилфосфатом. «Цветные металлы», № 7, стр. 63, 1964.

2. Браун, Колман, Краус, Блейк, Район. Переработка урановых и ториевых руд методом экстракции. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Избранные доклады иностранных ученых. Технология атомного сырья, т. 7, стр. 324, Женева, 1958.

3. Блейк, Бейс, Браун, Коулман, Уайт. Экстракция урана и других металлов из растворов кислыми и нейтральными фосфорорганическими соединениями. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Избранные доклады иностранных ученых. Технология атомного сырья, т. 7, стр. 393, Женева, 1958.

4. Суворовская И. А., Кузнецова Ю. С. Экстракция редких земель из солянокислых растворов смесью экстрагентов. Изв. АН СССР. «Металлы», № 2, 1965, стр. 55.

5. Кузнецова Ю. С. Применение ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты для извлечения редкоземельных элементов. Редкоземельные элементы. Изд-во АН СССР, 1963, стр. 251.

Ю. С. КУЗНЕЦОВА

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В литературе описано определение суммы редкоземельных элементов РЗЭ и тория комплексометрическим объемным методом с индикатором ксиленоловым оранжевым [1]. Авторы приводят результаты последовательного определения указанных элементов в одном из образцов технического продукта. Метод рекомендуется для анализа проб, содержащих ограниченные количества примесей. Расчет производят на основании среднего молекулярного веса суммы редких земель, определяемого, по-видимому, на основании данных предварительного спектрального анализа.

Описанная методика обладает достаточной чувствительностью, воспроизводимостью, однако необходимость определения среднего молекулярного веса для каждой анализируемой пробы делает его чрезвычайно затруднительным при контроле любого технологического процесса на содержание РЗЭ, включая и более упрощенные системы — продукты, получаемые при разделении нескольких РЗЭ на составляющие.

Известно, что в гидрометаллургии при кислотном вскрытии руд и концентратов, содержащих РЗЭ, происходят изменения в количественных соотношениях между отдельными редкоземельными элементами, связанные с минералогическим составом продукта, так как одни минералы при заданном режиме вскрытия частично или полностью растворяются, другие остаются в нерастворимом остатке.

При дальнейшей переработке редкоземельных продуктов, в частности с использованием ионного обмена и экстракции, также происходят изменения в соотношениях отдельных РЗЭ.

Таким образом, при анализе различных продуктов после гидрометаллургического или ионного и экстракционного извлечений возникает необходимость или определения среднего молекулярного веса суммы РЗЭ или установления титра трилона Б для каждого случая, что, по существу, сводит на нет достоинства данного метода. Это ясно видно из следующего примера.

Для установления титра раствора трилона Б были использованы растворы чистых солей РЗЭ, приготовленных из окислов данных элементов путем растворения их в минеральной кислоте.

Титр раствора трилона Б (г Me_2O_3 на 1 мл трилона Б): La_2O_3 — 0,0001602, Sm_2O_3 — 0,0001785, Y_2O_3 — 0,0001112.

Отсюда следует, что на титрование 0,001 г Me_2O_3 расходуется на: La_2O_3 — 6,24 мл, Sm_2O_3 — 5,60 мл, Y_2O_3 — 8,99 мл трилона Б данной концентрации, а титр раствора комплексона, отнесенный к сумме РЗЭ, составит 0,0001440 г, Me_2O_3 на 1 мл трилона Б.

В процессе экстракционного разделения смеси РЗЭ, проводимого при определенных условиях, распределение РЗЭ произошло следующим образом: иттрий полностью перешел в органическую фазу, самарий поровну распределился между фазами, а лантан остался в водной фазе. Рассчитаем ошибку определения суммы РЗЭ исходя из величины титра раствора трилона Б, установленной по исходному раствору суммы РЗЭ, содержащему по 0,001 г каждого из трех РЗЭ, что соответствовало бы расчетам, проведенным по величине среднего молекулярного веса исходной смеси РЗЭ. Данные приведены в таблице.

Расчет ошибки определения ΣR_{2O_3} *

Исходная концентрация РЗЭ			Равновесная концентрация РЗЭ			
			органическая фаза		водная фаза	
Элемент	R_2O_3 , г	трилон Б, мл	R_2O_3 , г	трилон Б, мл	R_2O_3 , г	трилон Б, мл
Y_2O_3	0,001	8,99	0,001	8,99	—	—
Sm_2O_3	0,001	5,60	0,0005	2,80	0,0005	2,80
La_2O_3	0,001	6,24	—	—	0,001	6,24
ΣR_2O_3	0,003	20,83	0,0015	11,79	0,0015	9,04
			Рассчитанные по титру трилона Б			
			0,0017	—	0,0013	—
			Относительная ошибка определения, %			
			+13,28	—	-11,67	—

* Титр раствора трилона Б, рассчитанный по исходной сумме РЗЭ 0,000144 г ΣR_2O_3 на 1 мл Трилона Б.

На основании проведенного расчета и полученных данных можно сделать вывод, что комплексонометрический метод определения РЗЭ с ксилеполовым оранжевым в качестве индикатора может быть с успехом применен тогда, когда анализу подвергаются продукты, содержащие один РЗЭ, в частности, в исследовательских работах или при анализе приготовленных искусственным способом продуктов (сплавы и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Черников Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С. Последовательное комплексонометрическое определение тория и суммы редких земель. «Заводская лаборатория», т. XXVI, № 8, стр. 921, 1960.

В. В. ШИХОВА, И. А. ШМАРИНОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ В МАРГАНЦЕВОЙ РУДЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ввиду того, что содержание таллия в рудах обычно незначительно, определение его представляет некоторые трудности. За последнее время приобрели особенно большое значение спектрофотометрические методы, отличающиеся большой чувствительностью [1].

В настоящей работе была поставлена задача определения таллия в марганцевой руде, в состав которой входили следующие компоненты (%): MnO — 31,5—33,0; FeO — 4,0; Al_2O_3 — 8,0; SiO_2 — 40,0; CaO — 3,0; MgO — 2,0; BaO — 1,2; Rb_2O — 0,02; Cs_2O — 0,005; Tl — 0,002—0,009; Pb — 0,59; K — 4,0; Na — 1,0.

Для данного объекта был применен метод осаждения одновалентного таллия тетрафенилборатом натрия, получения комплексного соединения таллия с родамином Б, экстрагирования последнего бензолом и его спектрофотометрирования.

Данный метод позволяет отделить таллий от многих других ионов, обычно присутствующих в рудах и мешающих определению таллия, а именно: бария, свинца, олова двухвалентного, магния, марганца, меди, никеля, кальция, бериллия, железа двухвалентного, железа трехвалентного, алюминия, калия, натрия, рубидия и цезия.

Калий, рубидий и цезий осаждаются тетрафенилборатом натрия, но они не образуют комплекса с родамином Б, в то же время эти элементы играют положительную роль, являясь соосаждителями таллия.

Метод был проверен на синтетических продуктах, отвечающих по составу исследуемой руде. Полученные результаты вполне удовлетворительны (см. таблицу).

- Определение таллия в сложном продукте

Содержание таллия, %	Определено тал- лия, %	Относительная ошибка, %
0,0020	0,0019	- 5
0,0015	0,0013	-13
0,0010	0,00085	-15
0,0005	0,000 5	+10
0,0002	0,00017	-15
0,0001	0,00008	-20

На рис. 1 изображены спектры светопоглощения роданидата таллия при различном содержании таллия. Проведенное исследование позволило предложить следующую методику.

Методика определения таллия в марганцевой руде

1 г руды разлагают 25—30 мл HCl (удельный вес 1,19) при кипячении, затем добавляют 30 мл воды и кипятят в течение 10 мин. Полученный раствор отфильтровывают в мерную колбу. Затем отбирают аликвотную часть в пробирку для центрифугирования, добавляют 0,5 г солянокислого гидроксилamina, 0,1 г трилона Б и по каплям 20%-ного едкого натра до pH=5—6.

Затем осаждают таллий 5—10 мл тетрафенилбората натрия (раствор 0,5 г в 10 мл воды). Осадок центрифугируют, промывают водой 5—6 раз, переносят в стакан, добавляют 2 мл HCl (удельный вес 1,19) и выпаривают досуха. Эту операцию повторяют дважды. Прибавляют 5 мл соляной кислоты (1:1), 1 мл бромной воды для окисления таллия и вновь выпаривают досуха. Осадок смывают в делительную воронку 5 мл соляной кислоты (2 н.), прибавляют каплю бромной воды и каплю 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, встряхивают до обесцвечивания раствора, добавляют 0,4 мл 0,5%-ного раствора роданида Б, 5 мл бензола и экстрагируют в течение 1 мин. Органическую фазу переносят в кювету ($l=1$ см) и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре СФ-4 при длине волны 560 мкм.

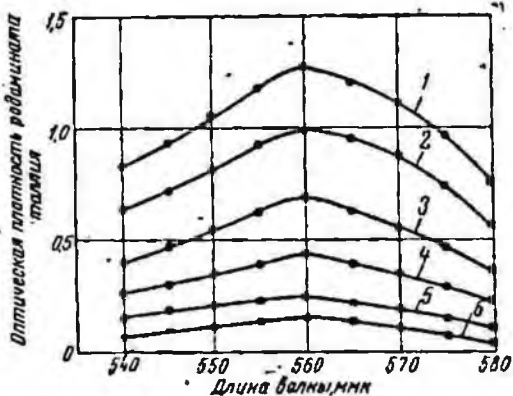


Рис. 1. Спектр светопоглощения роданидата таллия:

1—20 мкг Тl; 2—15 мкг Тl; 3—10 мкг Тl; 4—5 мкг Тl; 5—2 мкг Тl; 6—1 мкг Тl

Одновременно строят калибровочную кривую зависимости оптической плотности родамината таллия от концентрации по растворам с содержанием таллия от 1 до 20 мкг (рис. 2), содержание рассчитывают по формуле

$$T1\% = \frac{TA100}{H},$$

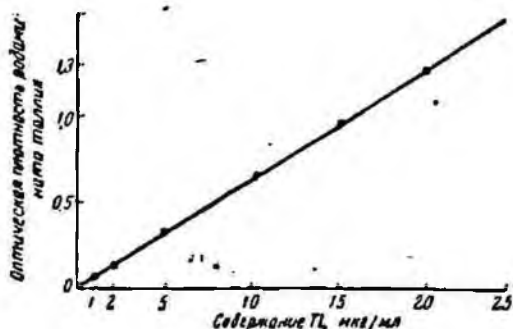


Рис. 2. Зависимость оптической плотности родамината таллия от концентрации

где T — содержание Tl в 1 мл типового раствора, г;

A — количество мл типового раствора соли таллия, отмеренное для приготовления эталонного раствора с оптической плотностью, равной оптической плотности испытуемого раствора;

H — навеска, соответствующая аликвотной части испытуемого раствора, взятая для спектрофотометрирования.

ЛИТЕРАТУРА

Методы определения и анализа редких элементов. Изд-во АН СССР, 1961, стр. 218.

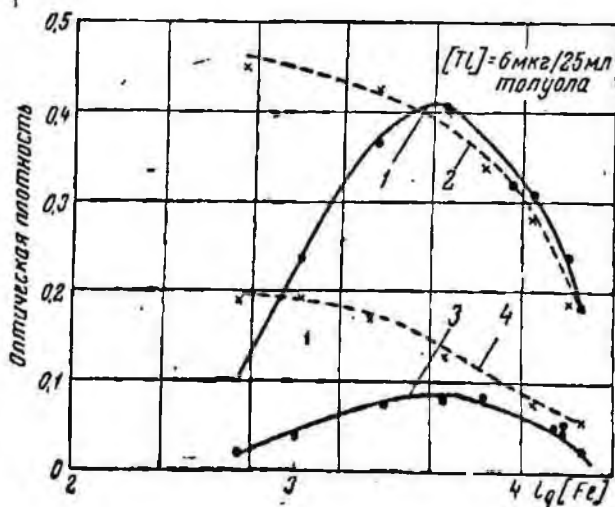
*Н. А. СУВОРОВСКАЯ, Ю. С. КУЗНЕЦОВА,
М. И. МИХАЙЛОВСКАЯ*

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАЛЛИЯ С МЕТИЛОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ

Из фотометрических методов определения таллия значительное распространение получил метод, основанный на измерении оптической плотности экстрактов галогенидных соединений трехвалентного таллия с метиловым или кристаллическим фиолетовым. Несмотря на то, что со времени опубликования одной из первых работ по этому методу прошло десять лет, уточнение условий определения

таллия продолжается. Определению таллия мешают Sb, Hg, Au, а также большие количества W, Mo, V. Имеются указания на влияние железа на определение таллия, но фосфорная кислота, создавая необходимую кислотность водной фазы, одновременно устраняет влияние трехвалентного железа. В то же время рекомендуется обязательное введение раствора хлорида железа как катализатора для окисления одновалентного таллия [1—7].

Однако при анализе некоторых продуктов, идентичных по своему вещественному составу, но отличающихся содержанием в них железа, нами были получены неудовлетворительные результаты, что побудило нас провести дополнительные исследования по установлению влияния железа на определение таллия в растворах фосфорной кислоты.



Зависимость оптической плотности толуоловых экстрактов соединения таллия с красителем от концентрации ионов железа и хлора при различной кислотности водной фазы.

Концентрация H_3PO_4 , М; 1,2—0,60; 3,4—2,25; 2,4—на фоне NaCl; 1,3—в отсутствие NaCl

Методика эксперимента аналогична описанной в работе [8], в которой также была установлена зависимость оптической плотности толуолового экстракта хлоридного комплекса таллия с метиловым фиолетовым от концентрации минеральной кислоты в водной фазе, в частности фосфорной кислоты.

Предметом данного исследования явилось установление влияния железа, вводимого в виде хлорида, на данную реакцию.

На рисунке приведены результаты изучения данного влияния. Была исследована зависимость оптической плотности толуолового экстракта соединения таллия с красителем от концентрации железа при различных концентрациях хлор-иона и фосфорной кислоты. Характер кривых данной зависимости свидетельствует о сложном ха-

рактуре влияния железа на определение таллия, причем объяснить этому явлению дать трудно, так как изменение концентрации железа нельзя рассматривать вне связи с изменением содержания хлор-иона.

Изменение оптической плотности в рассматриваемой зависимости при содержании фосфорной кислоты 0,6 М (кривая 1) характеризуется заметным увеличением, достиганием максимума и последующим уменьшением оптической плотности. В данной серии опытов концентрация хлор-иона изменяется пропорционально содержанию железа, так как хлор-ион вводится в виде хлорида железа. Подобная серия опытов, но проведенная на фоне 0,6 М раствора хлорида натрия (кривая 2), отличается постепенным снижением оптической плотности.

Различие в характере изученных зависимостей, по-видимому, можно объяснить тем, что в начальных точках (кривая 1) с увеличением содержания хлор-иона, вводимого вместе с железом, обеспечивается более полное образование комплекса TiCl_4^- , способного к образованию соединения с красителем, экстрагируемого толуолом. При достижении определенного значения концентрации хлор-ионов (0,25 М) обеспечивается полное образование анионного хлоридного комплекса таллия, после чего, по-видимому, начинает сказываться влияние концентрации иона железа, способного также образовывать с красителем соединения, но не экстрагирующиеся толуолом, что в конечном итоге приводит к уменьшению оптической плотности толуоловых экстрактов. Уменьшение оптической плотности в случае высокой концентрации хлор-ионов (0,6 М), вполне обеспечивающей образование хлоридного комплекса TiCl_4^- , можно объяснить исключительно влиянием концентрации ионов железа (кривая 2).

Определение таллия при концентрации фосфорной кислоты 2,25 М характеризуется очень малой чувствительностью (кривые 3, 4). Изменение оптической плотности в этом случае объясняется тем, что для растворов, не содержащих избытка хлор-ионов, вначале также имеет значение увеличение концентрации последних (кривая 3), после чего начинает сказываться влияние железа, в случае достаточной концентрации хлористого натрия также наблюдается снижение оптической плотности с увеличением концентрации железа (кривая 4).

Выводы

Установлен сложный характер влияния концентрации ионов железа и хлора на определение таллия с метиловым фиолетовым при различной концентрации фосфорной кислоты.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе определения таллия с метиловым фиолетовым необходимо учитывать эти факторы. Для образцов, содержащих железо, необходимо предварительно устанавливать его содержание. Калибровочный

график следует строить на фоне установленного содержания железа с учетом концентраций хлор-нона и фосфорной кислоты, которые должны быть идентичны при определении таллия в образце.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурьев С. Д. Колориметрический метод определения таллия по реакции с метиловым фиолетовым. Сб. научных трудов Гинцветмета, № 10, стр. 371. ГОНТИ, 1955.
2. Блюм И. А. Экстракционно-фотометрические методы определения таллия с арилметановыми красителями. Бюллетень ВИМСа, № 4—5 (216—217), 1961, стр. 37.
3. Васильев П. И., Подвальная Р. Л., Воронкова М. А. Определение таллия в рудах с высоким содержанием сурьмы, ртути, мышьяка, молибдена. Бюллетень ВИМСа, № 5 (205), 1960, стр. 17.
4. Блюм И. А. Экстракционно-фотометрическое определение таллия с кристаллическим фиолетовым. Сб. «Методы определения и анализа руд редких элементов». Изд-во АН СССР, 1961.
5. Шевелева Г. Г., Петрашень В. И. Колориметрическое определение таллия визуальным методом с применением метилфиолетового. Труды Новочеркасского политехн. ин-та, 1956, стр. 35.
6. Блюм И. А., Васильева А. П., Скринская Р. П. Сравнительная аналитическая характеристика красителей кристаллического фиолетового и метилового фиолетового при определении сурьмы и таллия. Бюллетень ВИМСа, № 11 (211), 1960, стр. 34.
7. Блюм И. А., Ульянова И. А. Определение малых содержаний таллия в рудах. «Заводская лаборатория», № 23, 1957, стр. 283.
8. Суворовская И. А., Кузнецова Ю. С., Михайловская М. И. Влияние концентрации фосфорной кислоты на определение таллия. Сб. «Физико-химические методы обогащения и исследования полезных ископаемых». Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, выпуск XXIX, Изд-во «Недра», 1965, стр. 117.

С. А. БРУНС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ МЕТОДОМ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Спектр таллия расположен в видимой и ультрафиолетовой областях. Наиболее интенсивные линии таллия находятся в видимой области. Самая чувствительная линия таллия в ультрафиолетовой области $3775,72 \text{ \AA}$, но она перекрывается полосами циаана и линией никеля $3775,57 \text{ \AA}$, и тем не менее в большинстве случаев пользуются именно этой линией.

И. М. Блох [1] вводил образцы в пламя на вращающихся дисках для стабилизации температуры и в качестве буфера применял поваренную соль. Он добился чувствительности определения таллия $10^{-3} \%$ при ошибке $\pm 12\%$ относительных. Элементом сравнения служил висмут.

Ф. Хегеманн и Х. Костира [2, 3], применяя вращающийся электрод, добились чувствительности $10^{-4}\%$ при ошибках $\pm 12\%$ относительных.

А. К. Русанов и др. [4], применяя низкотемпературную дугу постоянного тока при силе тока 5 а, на спектрографе КС-55 получали ошибки 13,5% квадратичных при чувствительности $10^{-4}\%$. Они анализировали линию таллия 3775,72 Å, применяя в качестве буфера сернистый калий.

Д. М. Шоу и др. [5] предложили метод двойной дуги, при котором чувствительность возросла до $5 \cdot 10^{-6}\%$, однако ошибки возросли до 20% относительных.

А. К. Русанов и др. предлагают экспрессный метод определения таллия с использованием дуги постоянного тока по той же линии 3775,72 Å. Чувствительность этого метода $10^{-3}\%$ при точности $\pm 11\%$ вероятных, причем метод приемлем только для сульфидных руд. В настоящей работе предлагается определение таллия по его линии 5350,46 Å, которая свободна от наложения других элементов. Анализ осуществляется на спектрографе КСА-1 или ДФС-13 при экспозиции фотографирования 1,5 мин и силе тока 9 а. Спектры фотографируются на фотопластинки «панхром» 45 ед. по ГОСТу. Электроды пропитывались сернистым калием, который, кроме того, вводился в образцы в соотношении 1:1. Применялись электроды, выточенные в форме рюмки. В качестве сравнения использовали фон вблизи линии.

Мы добились чувствительности $10^{-6}\%$, но при концентрациях таллия менее $10^{-4}\%$ ошибки определений превышали допустимые. Результаты определения таллия по линии 5350,46 Å приведены в таблице.

Результаты определения таллия

Взято Тl, %	Получено Тl, %	Относительные ошибки, %
0,96	0,89	-7,5
0,096	0,100	+4
0,0096	0,0096	0
0,007	0,0069	-1,4
0,005	0,0047	-6

Методика определения таллия

Спектрограф КСА-1 или ДФС-13. Электроды затачиваются в форме рюмки и пропитываются сернистым калием. Образцы сжигаются в активизированной дуге переменного тока при силе тока 9 а в течение 1,5 мин. Фотометрируется линия таллия 5350,46 Å. Навески каждого эталона и каждого образца берут по 50 мг и сме-

шивают с 50 мг сернистого калия, а затем растирают в ступке 10—15 мин.

Чувствительность определяемых концентраций таллия $10^{-4}\%$.
Ошибки 7—8% относительных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блох И. М. Материалы 10-го Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 2, стр. 343. Изд-во Львовского университета, 1958.
2. Hegemann E., Kostyga H. Metall. Вып. 8 стр. 768 1954.
3. Hegemann E., Kostyga H. Metall. Вып. 9 стр. 849 1955.
4. Русанов А. К., Хитров В. Г., Батова Н. Т. ЖАХ М. Вып. 14, стр. 534. 1959.
5. Shaw O. M., Soensun O. J., Ahrens L. H. Spectrochim Acta. Вып. 4 стр. 233 1950.

*В. И. КЛАССЕН, В. И. ЛИТОВКО,
З. С. БЛАГОВА, И. А. ДОБРОХОТОВА*

АДСОРБЦИЯ ГЕКСАМЕТАФОСФАТА НАТРИЯ РАЗЛИЧНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ СУСПЕНЗИИ — МАГНЕТИТОМ, ПОРОДОЙ И УГЛЕМ

Промышленные испытания, проведенные на ряде углеобога- тельных фабрик, показали, что свойства суспензий, а следовательно, эффективность и скорость разделения в них угля и породы значи- тельно повышаются с применением гексаметафосфата натрия. Опти- мальный расход реагента составляет 1 г на литр суспензии (5 г на 1 т рядового угля), находящейся в системе [1, 2]. Контроль концен- трации гексаметафосфата натрия в жидкой фазе рабочей суспензии позволил установить, что содержание его с течением времени ра- боты фабрики постепенно снижается. Так, на фабрике «Россия» первоначальная концентрация реагента в суспензии составила 0,80 г/л и постепенно снижалась: через 1 ч до 0,68 г/л, через 10 ч до 0,28 г/л и через 16 ч работы фабрики до 0,10 г/л. Концентрация реагента в продуктах регенерации по истечении 4—5 ч составила в питании магнитного сепаратора 0,11 г/л, в сливе 0,10 г/л (посту- пает на ополаскивание продуктов обогащения) и хвостах 0,05 г/л. В различных продуктах водно-шламовой схемы фабрики реагент не содержится ввиду того, что суспензионный и водно-шламовый циклы в схеме фабрики являются самостоятельными. Аналогичные данные получены на фабрике «Селидовская».

Потери гексаметафосфата натрия могут происходить с твердой фазой суспензии (с магнетитом, шламами и продуктами обогаще- ния) и жидкой фазой суспензии. Поскольку на большинстве угле- обогатительных фабрик суспензионные схемы имеют замкнутый цикл, то очевидно, что безвозвратными будут потери реагента,

адсорбированного углем, породой и немагнитной фракцией суспензии, выделенной после ее регенерации.

Выяснение особенностей характера адсорбции гексаметафосфата натрия различными компонентами суспензии (магнетитом, шлаками и продуктами обогащения) является содержанием данной статьи.

В опытах был применен 15% -ный водный раствор гексаметафосфата натрия при концентрации 0,2; 0,5; 1,0 и 2,0 г/л. В качестве адсорбентов использовались: а) магнетит Южного горнообогатительного комбината плотностью 4,3 г/см³, крупностью менее 140 мк. Содержание магнитной части составляло около 90%; б) уголь (фракция 1,4 г/см³). Брянской ЦОФ (Донецкий бассейн) марки Ж, крупностью 3—1 мм; в) порода Карагандинской ЦОФ плотностью 2,36 г/см³, крупностью 3—1 мм и менее 100 мк.

Опыты проводились в дистиллированной воде при температуре 20° С. Концентрация гексаметафосфата натрия определялась по методике, разработанной Н. А. Суворовской и М. М. Воскресенской, основанной на осаждении фосфата хлористым барием в щелочной среде [3]. Количество адсорбированного твердой фазой реагента определялось по разности концентрации его в растворе до и после адсорбции. Был принят следующий порядок проведения опытов: 5 г адсорбента перемешивались в течение 5 мин со 100 см³ воды, затем добавлялся раствор гексаметафосфата натрия, суспензия перемешивалась еще 5 мин, отстаивалась и фильтровалась. Осадок, оставшийся на фильтре, однократно промывался. Полученный фильтрат анализировался.

Известно, что при адсорбции из растворов рекомендуется учитывать взаимодействие адсорбента не только с растворенным веществом, но и с растворителем. В наших опытах суспензия породы содержала существенное количество легкорастворимых в воде веществ (очевидно, ионы коллоидного железа и алюминия), которые в щелочной среде выпали в осадок. Этот осадок был отфильтрован, определен и учитывался при определении концентрации гексаметафосфата натрия в фильтрате после отделения породных частиц.

В общем случае адсорбция на твердой поверхности из растворов описывается уравнением Фрейндлиха:

$$\frac{C_a}{m} = ac^{1/n}, \quad (1)$$

где C_a — количество адсорбированного реагента, отнесенное к единице веса адсорбента — m , в г;

C — концентрация реагента в растворе после установления равновесия;

a и $1/n$ — эмпирические константы.

Для нахождения констант уравнение (1) преобразуется в уравнение прямой линии путем логарифмирования

$$\lg C_a = \lg a + 1/n \lg C. \quad (2)$$

Изотермы адсорбции гексаметафосфата натрия магнетитом, мелкой и крупной породой и углем приведены на рис. 1; на рис. 2 — в логарифмической системе координат.

Полученные данные позволили сравнить адсорбционную активность различных компонентов твердой фазы суспензии по отношению к водному раствору гексаметафосфата натрия и установить следующее.

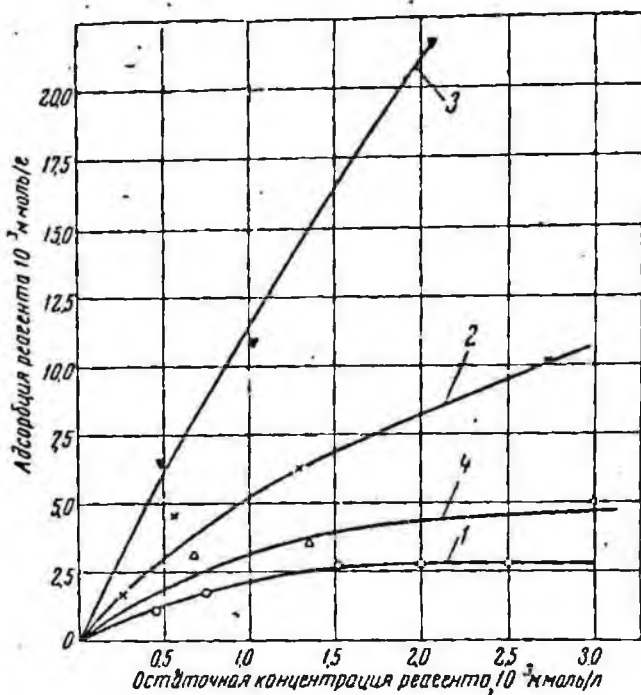


Рис. 1. Изотермы адсорбции гексаметафосфата натрия:

1—магнетитом; 2—углем; 3 и 4—породой мелкой ($< 100 \mu\text{м}$) и крупной ($3-1 \text{ мм}$)

Адсорбция реагента на магнетите и крупной породе имеет четко выраженный предел, наступивший при концентрации $1,2 \text{ г/л}$, при этом количество адсорбированного вещества, отнесенное к единице веса адсорбента, составило соответственно $2,6$ и $3,85 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/г}$. Уголь в большей степени, чем магнетит и крупная порода, сорбирует реагент, что связано, по-видимому, с высокой пористостью и активностью его поверхности. Увеличение сорбции гексаметафосфата натрия тонкоизмельченной породой, представленной глинистым сланцем, связано со способностью глин к гидратации. При этом происходят набухание (размокание) и проникновение воды, обусловленное кристаллическим поглощением, что вызывает сорбцию реагента.

Полученные количественные характеристики адсорбции гексаметафосфата натрия единицей веса адсорбента не позволяют судить об адсорбции в промышленных условиях. Для определения удельной адсорбции реагента были измерены удельные поверхности испытанных адсорбентов с применением сорбционной низкотемпературной криптоновой установки [4]*. В таблице приведены результаты измерения удельной поверхности адсорбентов и количество адсорбированного ими реагента.

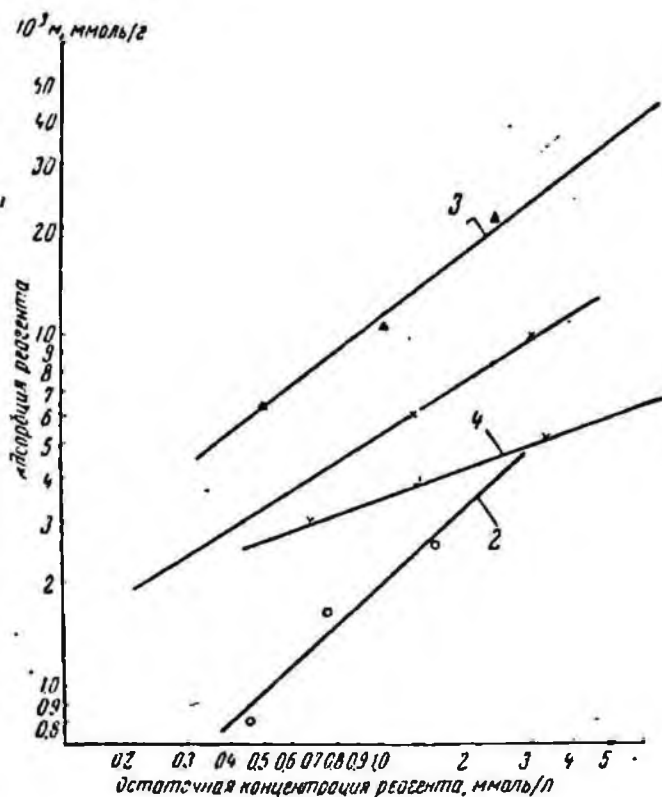


Рис. 2. Изотермы адсорбции гексаметафосфата натрия в логарифмической шкале:

1 — углеч; 2 — магнетитом; 3 и 4 — соответственно мелкой (< 100 мк) и крупной (3—1 мм) порошой

Полученные данные позволили провести ориентировочный расчет адсорбции гексаметафосфата натрия компонентами твердой фазы суспензии и продуктами обогащения для промышленных условий. Исходные данные для расчета приняты по углеобогащательной фабрике «Россия» треста Донецкуглеобогащение. Средняя крупность исходного угля принята 50 мм; производительность по обогащаемому углю 150 т/ч; количество магнетита и шламов в рабочей суспензии соответственно 15 и 5 т.

* Измерения проведены в лаборатории флотационных методов и реагентов.

Удельная адсорбция гексаметафосфата натрия компонентами твердой фазы суспензии (при оптимальном его расходе 1 г/л)

Адсорбенты и их крупность	Удельная поверхность, см ² /г	Адсорбция реагента на единицу веса адсорбента 10 ⁻³ , ммоль/г	Удельная адсорбция 10 ⁻⁷ , ммоль/см ²
Магнетит < 140 мк	11 603	2,60	2,2
Уголь 3—1 мм	3 673	6,25	17,0
Порода < 100 мк	151 358	11,00	7,3
Порода 3—1 мм	5 830	3,85	6,6

Результаты расчета показали, что потери реагента с углем и породой составляют около 3% всего адсорбированного из раствора реагента, причем 2,3% из них сорбируется углем.

Основное количество реагента сорбируется твердой фазой суспензии — магнетитом и шламом.

Полученные данные согласуются с общим правилом об уменьшении адсорбции растворенного вещества с увеличением смачиваемости твердой поверхности.

Исследование адсорбции гексаметафосфата натрия различными компонентами суспензии позволило установить следующее. Гексаметафосфат натрия извлекается из водной фазы при обогащении углей в тяжелой суспензии в следующих относительных количествах: на угле адсорбируется 2,3%; на породе — 0,7% и на шламах и магнетите — около 97%.

Высокая сорбционная способность глинистых шламов связана, по-видимому, со способностью глин к гидратации и набуханию (размоканию). Адсорбция суспензидом реагента повышает гидратированность поверхности его частиц и тем самым улучшает физико-механические свойства суспензии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Классен В. И., Литовко В. И., Благова З. С. О действии фосфатов натрия на технологические свойства магнетитовой суспензии. «Уголь», № 3, 1965.

2. Классен В. И., Литовко В. И., Благова З. С., Заремба С. А. Применение реагентов разной химической природы для улучшения физико-механических свойств тяжелых суспензий. Сб. «Новые исследования в области обогащения мелких классов углей и руд». Изд-во «Наука», 1965.

3. Суворовская Н. А., Воскресенская М. М. Определение гексаметафосфата натрия — пептизатора. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 19, Госгортехиздат, 1963.

4. Околович А. М., Попов Р. А. Разработка методов измерения удельных поверхностей порошков минералов. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 16, Госгортехиздат, 1962.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА И ЦИАНИДА В УСЛОВИЯХ СОРБЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Значительным препятствием к внедрению ионообменного процесса в гидрометаллургию золота является дороговизна реактивов, в частности ионитов. По этой причине введение ионообменной технологии обычно связывается с сокращением или улучшением других технологических процессов.

Весьма благоприятные экономические перспективы следует ожидать при осуществлении сорбции золота непосредственно из пульпы— сорбционном выщелачивании, которое, помимо сокращения расходов на аффинаж, позволяет значительно уменьшить капитальные и эксплуатационные расходы цианистых фабрик за счет ликвидации операций фильтрации, а также дает возможность доизвлекать золото, обычно теряемое вследствие недостаточной отмывки хвостов.

Так как сорбционное выщелачивание состоит из совмещения по времени процессов растворения и сорбции, для осуществления его необходимо иметь ионит достаточной крупности, чтобы после насыщения он легко отделялся от пульпы грохочением.

При одновременном осуществлении выщелачивания и сорбции ряду исследователей [1, 2] удалось значительно увеличить скорость растворения золота из руд при одновременном увеличении извлечения его. Так, за 8 ч при сорбционном выщелачивании в присутствии АН-18 получено извлечение золота 96,8%, а при простом цианировании в течение 24 ч извлечение составляет 95,8%.

Нами процесс сорбционного выщелачивания изучался на примере окисленной золотосодержащей руды, представляющей собой гидротермально сильно измененную породу, слабо карбонатизированную, местами заохренную. Минерализация представлена пиритом, халькопиритом, малахитом, борнитом, окислами марганца, реже арсенопиритом и антимонитом. Цианирование производилось на бутылочном лабораторном перемешивателе в следующих условиях: измельчение 96%—200 меш; расход цианплова (40%) 2,7 кг/г, извести (96%)—5 кг/г; отношение Т : Ж = 1 : 2; время цианирования изменялось от 10 до 24 ч.

Методика проведения опытов сводилась к тому, что навеска руды в 200 г ставилась на перемешивание в течение 6 ч, после чего в бутыль добавлялась смола в С1-форме. Параллельно ставились аналогичные опыты без смолы.

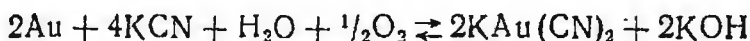
Как показали результаты исследований (табл. 1), сорбционное выщелачивание приводит к значительному ускорению процесса растворения золота.

Таблица 1

Сорбция металлов на сильноосновной смоле АМП в условиях сорбционного выщелачивания

Время цианирования руды, ч		Вес смолы, г	Содержание золота в хвостах, г/т	Содержание металла в растворе, мг/л				
без смолы	со смолой			золото	серебро	медь	цинк	железо
10	—	—	4,5	2,0	3,6	96,0	57,0	7,8
14	—	—	3,6	2,5	3,6	96,0	70,0	8,3
18	—	—	3,1	2,7	3,8	98,0	78,0	7,0
24	—	—	2,8	2,9	4,2	100,0	81,0	7,0
6	4	1	2,8	Следы	1,5	—	30,0	12,0
6	8	1	2,8	—	1,4	—	18,0	7,0
6	12	1	2,4	—	1,4	—	15,0	7,0
6	18	1	2,4	—	1,25	—	16,0	7,0
6	4	2	4,0	—	1,0	—	12,0	5,6
6	8	2	3,6	—	1,0	—	9,0	5,7
6	12	2	3,6	—	0,7	—	13,0	6,5
6	18	2	3,6	—	0,5	—	14,0	6,0

Так, в случае обычного цианирования содержание золота в хвостах 2,8 г/т достигается после 24 ч перемешивания, в то время как в присутствии анионита (АМП-1г) такое же содержание золота получено после 10 ч перемешивания. Наблюдаемое явление можно объяснить изменением градиента концентрации и смещением равновесия в реакции



вправо вследствие сорбции растворенного золота понитом. Одновременно с комплексной солью цианистого золота сорбируются и синеродистые соединения меди и цинка (рис. 1, а, б, в), вследствие чего активность цианистого раствора выше, чем в случае обычного выщелачивания. Если после 14 ч перемешивания при обычном цианировании в растворе содержится 96 мг/л меди и 78 мг/л цинка, то при таком же времени перемешивания со смолой концентрация цинка понижается до 18 мг/л, а медь отсутствует совсем. Содержание железа при этом изменяется очень мало, составляя 7 мг/л.

Этим наряду с перемещением равновесия в реакции Эльснера вправо объясняется повышение извлечения золота и серебра в условиях сорбционного выщелачивания (на 1% Au и около 12% Ag).

Введение смолы в больших количествах (в наших опытах 2 г смолы АМП) приводит к ухудшению показателей по извлечению благородных металлов вследствие повышенной в данном случае сорбции свободных циан-ионов на смоле, что вызывает значительное понижение концентрации растворителя.

Как видно из результатов исследования, иллюстрированных рис. 2 и 3, при выщелачивании в присутствии сильноосновного анионита все растворенное золото переходит на смолу. Одновременно нацело сорбируются медь и значительная часть (до 80%) цинка. Таким образом на смоле получается коллективный концентрат, содержащий цианистые комплексы золота, серебра, меди, цинка и сво-

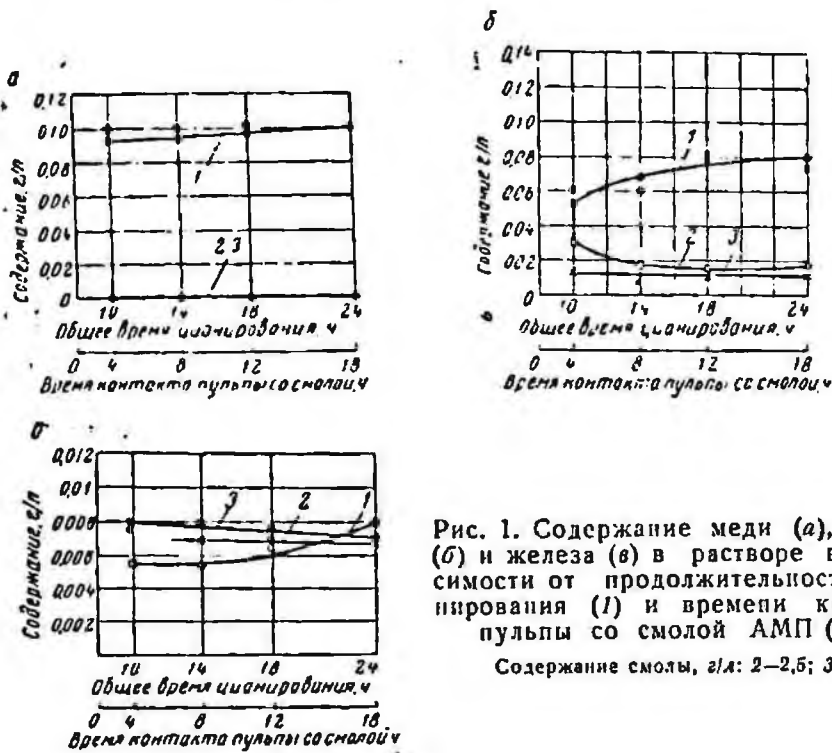


Рис. 1. Содержание меди (а), цинка (б) и железа (в) в растворе в зависимости от продолжительности цианирования (1) и времени контакта пульпы со смолой (2,3).

Содержание смолы, г/л: 2—2,5; 3—5,0

бодный цианид. По достижении заданной емкости по благородным металлам смолу подвергают селективному элюированию с целью разделения благородных и неблагородных металлов, а пульпу, не содержащую благородных металлов, направляют на сорбцию цианида.

Десорбция золота с анионом

Элюирование синеродистых анионов со смолы является одной из основных и сложнейших операций при переработке золотосодержащих цианистых растворов ионитами.

Из литературных источников [3] известно, что полное элюирование сорбированного золота (до следов) осуществляется с помощью смеси, состоящей из равных объемов HCl и HNO₃, 4N. Значительные количества золота снимает также смесь HCl, 4N + NH₄NO₃N с добавкой или без добавки аммиака. Коррозийная способность и

дороговизна неорганических элюантов привели к поискам новых десорбентов для золота. Работы по хроматографическому анализу благородных металлов [4—6] указывали на возможность элюирования золота органическими растворителями. Проведенные исследо-

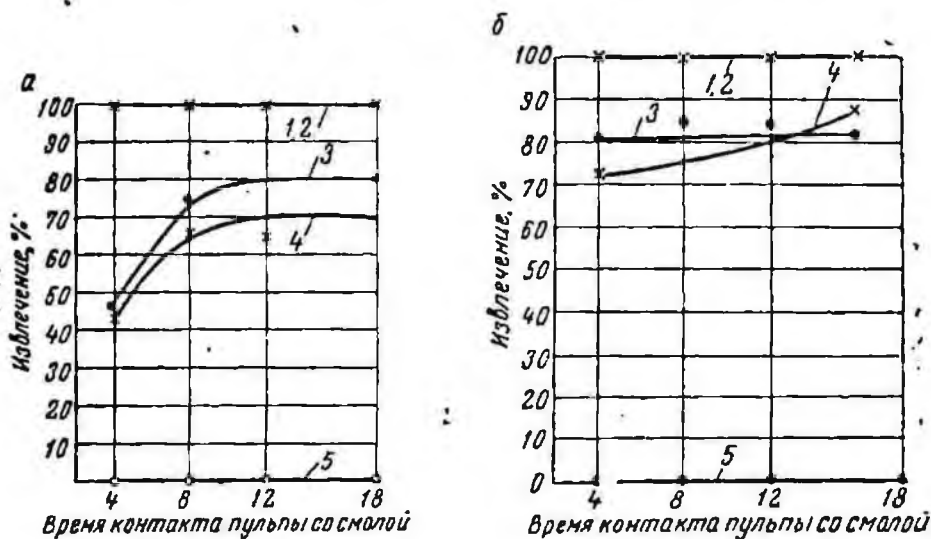


Рис. 2. Извлечение металлов из раствора в зависимости от времени контакта пульпы со смолой АМП.

Содержание смолы, г/л: а—2,5; б—5,0. Металлы: 1—Cu; 2—Au; 3—Zn; 4—Ag; 5—Fe

вания показали высокую элюирующую способность указанных реагентов, примененных в смеси с минеральными кислотами. Смеси ацетона с 5% HCl и 5% H₂O или 5% HNO₃ и 5% H₂O дали хорошие результаты при элюировании сильноосновных смол. В случае применения ацетона с азотной кислотой золото элюируется более селективно.

По мнению авторов исследования, минеральная кислота частично ионизирует комплекс золота со смолой; освобожденный таким образом ион, содержащий золото, образует с органическим растворителем неионизированный комплекс, инертный по отношению к смоле и не поддающийся обратной сорбции.

Применяя в качестве восстановителя Au(CN)₂⁻ раствор CS(NH₂)₂ с HCl, А. В. Даванков впервые наблюдал возможность десорбции цианистого комплекса золота раствором тиокарбамида [7].

Солянокислый раствор тиокарбамида, исследованный для десорбции золота в различных условиях, показал хорошие элюирующие свойства [1, 8, 9].

Как показали исследования (табл. 2), солянокислым раствором тиокарбамида в количестве 30 объемов анионита возможно десорбировать все золото со смол ВП-1А, АВ-17 (16), АВ-17 (6) и АВ-13.

В отличие от указанных смол, смола АВ-27 не поддается десорбции тиомочевниной. Обработка тридцатью (по отношению к объему аншонита) объемами элюата приводит к десорбции лишь 7,3% золота. Не совсем удовлетворительные результаты элюирования золота тиомочевниной характеризуют также и смолу АН-18. Извлечение золота в элюат при отношении объема его к объему смолы, равном 60, составляет от 48,8 до 84,5% в зависимости от высоты слоя смолы.

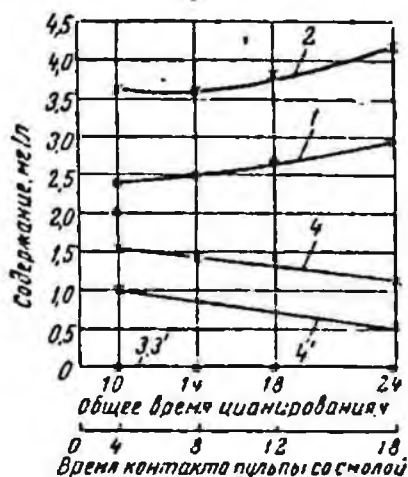


Рис. 3. Содержание золота (1, 3, 3') и серебра (2, 4, 4') в растворе в зависимости от продолжительности цианирования (1, 2) и времени контакта пульпы со смолой АМП.

Содержание смолы, г/л: 3, 4—2,5; 3', 4'—5,0

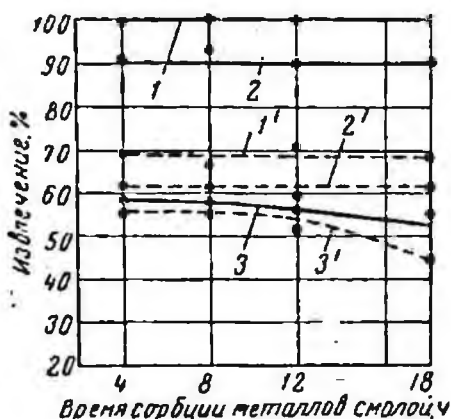


Рис. 4. Элюирование золота (1, 1'), меди (2, 2') и цинка (3, 3') со смол АМ (—) и АМП (---) при различном времени сорбции

Таблица 2

Десорбция золота солянокислым раствором тиокарбамида с различных анионитов

Марка анионита	Объем анионита, мл	Коэффициент пересчета	Пропущено, мг	Сорбировано,		Десорбировано		Элюат
				мг	%	мг	%	
ВП-1А . .	—5	0,26	5,0	4,88	97,6	4,88	100,0	Тиомочевина + HCl
АВ-17 (16)	—5	0,31	6,0	4,88	81,3	4,8	100,0	+ HCl
АВ-17 (6) .	—5	0,4	5,2	4,4	85,0	4,38	100,0	+ HCl
АВ-18 . . .	—5	0,31	5,2	4,5	86,0	4,5	100,0	+ HCl
АВ-27 . . .	—5	0,26	5,0	4,08	81,6	0,3	7,3	+ HCl
АН-18 . . .	—5	0,36	2,7	2,27	100,0	2,28	84,5	+ HCl
АН-18 . . .	—10	0,36	5,0	5,0	100,0	2,19	43,8	+ HCl
АН-18 . . .	—15	0,36	7,5	7,5	100,0	3,66	48,8	= HCl
АН-18 . . .	—5	0,36	6,0	6,0	100,0	—	0	NH ₄ NO ₃ +HCl

Результаты исследований по изучению процесса элюирования благородных металлов со смолы АМП после сорбционного выщелачивания показали (рис. 4), что, несмотря на высокие механические свойства, данный анионит не может быть рекомендован в качестве сорбента при извлечении золота, так как характеризуется низкими показателями по десорбции.

Тридцатью (по отношению к объему смолы) объемами элюирующего раствора (солянокислый раствор тиокарбамида) возможно десорбировать лишь $\sim 70\%$ золота.

Совершенно иначе ведет себя смола АМ: элюирование золота в условиях, аналогичных элюированию со смолы АМП, т. е. 30 объемами (по отношению к объему анионита) солянокислого тиокарбамида, позволяет десорбировать все золото, находящееся на данном анионите, независимо от времени контакта смолы с золотосодержащим раствором.

Таким образом, лучшим анионитом для применения в условиях сорбционного выщелачивания является смола АМ, изготавливаемая аминированием хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола, содержащая в качестве ионогенных групп четвертичные аминогруппы.

Извлечение золота из солянокислого раствора тиокарбамида может быть осуществлено одним из известных в литературе [1, 2, 9, 10] методов — цементацией или электролизом. Цементация золота из растворов тиомочевиньи производится свинцом. При применении пластин свинца удельное насыщение поверхности составляет $0,164 \text{ мг/см}^2$, а при использовании свинцовой пыли крупностью 85—90% 43 м расход свинца составляет 6 г/г золота и 12 г/г серебра.

Продолжительность процесса цементации в 1 ч обеспечивает получение свинцовых шламов с содержанием золота 17%. Маточник, содержащий тиокарбамид, возвращается в процесс элюирования.

Оборачиваемость элюата и получение достаточно чистого металла простой операцией купелирования являются основными преимуществами данного метода.

Извлечение золота электролизом наиболее эффективно при совмещении его с процессом десорбции (динамическое электроэлюирование), что позволяет значительно (в 6—10 раз) сократить продолжительность элюирования.

Динамическое электроэлюирование сводится к тому, что в электролит (солянокислый раствор тиокарбамида), в котором находится элюируемая смола, опускаются свинцовые катоды (пластины) и графитовые аноды (стержни). Установка включается в цепь постоянного тока низкого напряжения 1—1,5 в. Оптимальная плотность тока от 10 до 20 а/м^2 . Установка работает под вакуумом, анионит перемешивается за счет воздуха, просасываемого через всю систему.

При этом происходят следующие процессы:

- 1) вытеснение золота из анионита в раствор тиокарбамида;

- 2) осаждение золота на катоде в виде темного мелкокристаллического осадка;
- 3) регенерация анионита, т. е. переход его в исходную Cl-форму;
- 4) регенерация поглощенного смолой цианида вследствие поступления газообразной HCl в поглотительные колонки с NaOH и Ca(OH)₂.

Извлечение цианида

Известные методы регенерации цианида из цианистых растворов состоят в подкислении последних минеральными кислотами или сернистым газом, в результате чего свободный цианид переходит в HCl и отгоняется в дисперсере, а затем поглощается раствором либо едкого натрия, либо извести. При этом возникают значительные трудности, связанные с необходимостью обрабатывать большие объемы растворов и образованием осадков CaSO₄, забивающих аппаратуру. Способность ионообменных смол извлекать как простые цианиды, так и комплексные дает возможность применять их для обезвреживания отвалных продуктов и регенерации цианида. При исследовании процесса сорбции простых и комплексных цианистых анионов меди, цинка, железа и роданида в условиях совместного их присутствия отмечено [8, 9, 11, 12], что по порядку появления проскока анионы можно расположить в следующий ряд:



В результате исследований установлено, что после получения 100% проскока по ионам CNS⁻ концентрация их в фильтратах возрастает. Данное наблюдение, справедливое для всех испытанных анионитов, указывает на вытеснение этих анионов комплексными анионами тяжелых металлов.

Опыты по сорбции ионов CN⁻ производились в динамических и статических условиях. Насыщение анионитов в динамических условиях велось до 100% проскока ионов CN⁻_{общ.}

Насыщение смол в статических условиях велось при разовых контактах раствора с навеской анионита до установления равновесия, а также путем контакта одной и той же порции анионита со свежими порциями раствора до максимального насыщения анионита ионами CN⁻_{общ.}

На рис. 5, а представлены выходные кривые, характеризующие сорбцию CN⁻-ионов в динамических условиях: по оси абсцисс отложены значения $\frac{V_{\phi}}{V_a}$ — отношение объема, прошедшего через ко-

лонку раствора, к объему анионита, по оси ординат — $\frac{C_{\phi}}{C_{исх}} 100$

процентное отношение концентраций компонентов в фильтрате к исходному раствору.

Рассмотрение этих кривых приводит к выводу о возможности полного обезвреживания цианистых растворов путем применения сильноосновных анионитов.

Анализ первых порций фильтрата до $\frac{V_{\phi}}{V_a}$, равного 20—30 в случае сорбции на смоле АВ-17 (16), 80—100 в случае сорбции на смолах АВ-17 (6), АВ-27 и ВП-1А и 120 в случае сорбции на смоле АВ-18, показал полное отсутствие цианида в нем.

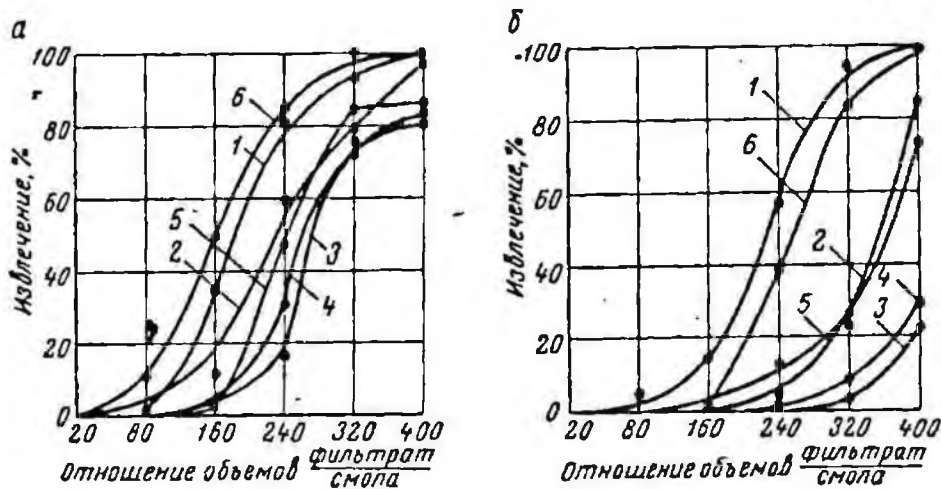


Рис. 5. Выходные кривые сорбции CN-ионов (а) и ионов меди (б) на различных анионитах:

1—АН-18; 2—АВ-17 (16); 3—ВП-1А; 4—АВ-17 (6); 5—АВ-18; 6—АВ-27

Следующие порции фильтрата (рис. 5, б) до $\frac{V_{\phi}}{V_a}$, равного от 10 до 50 для смолы АН-18, от 30 до 160 для смолы АВ-17 (16), от 80 до 160 — для смолы АВ-27, от 100 до 240 для смолы АВ-17 (6) и от 100 до 280 для смолы ВП-1А, содержат только свободный цианид и щелочь и могут быть направлены в оборот.

Как можно видеть из результатов исследований, представленных на рис. 6, емкость всех исследованных анионитов по свободным циан-ионам зависит от концентрации данных ионов в исходном растворе: чем ниже их концентрация, тем меньше емкость анионита. Этим вызывается необходимость большого числа стадий (до 15—16) для доведения растворов до санитарных норм в статических условиях.

Для уменьшения числа стадий испытывались различные способы связывания свободных циан-ионов в комплексные ионы, целесообразность которого вытекает из высокого сродства анионитов к цианистым комплексам меди и цинка [13, 14].

В результате изучения сорбционных свойств смолы АВ-27 в динамических условиях (рис. 7) показана большая эффективность использования аннионита при сорбции связанных ионов циана по сравнению со свободными.

Как можно видеть на рис. 8, емкость смолы по $CN^{-}_{общ}$ более чем в четыре раза превышает таковую по $CN^{-}_{своб.}$, составляя 15,49% по $CN^{-}_{общ}$ против 3,32% по $CN^{-}_{своб.}$

При пропускании через аннионит раствора, содержащего только связанные ионы цинка, емкость смолы АВ-27 повышается до 28,5%.

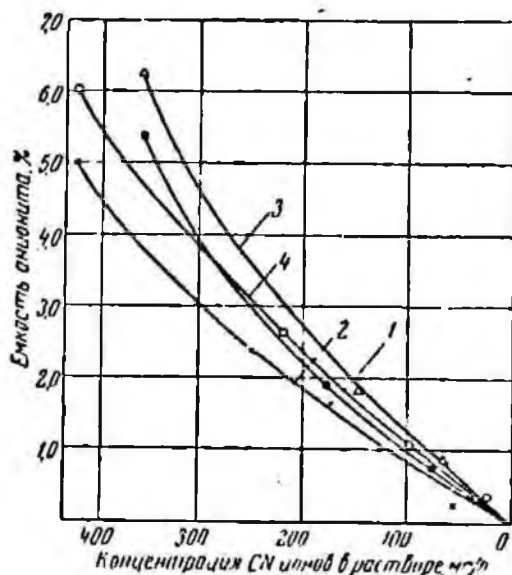


Рис. 6. Изменение емкости аннионитов 1—АВ 18; 2—АВ-27; 3—АМП и 4—АМ по CN^{-} -ионам в зависимости от концентрации их в растворе

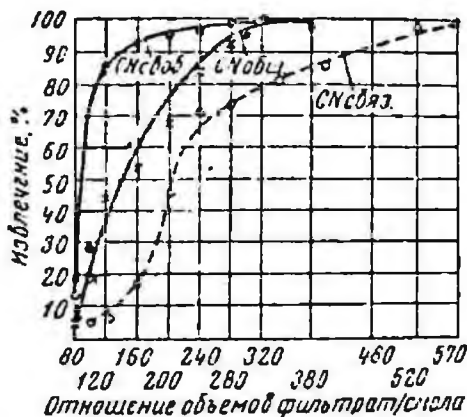


Рис. 7. Выходные кривые по свободным и общим CN^{-} -ионам (аннионит АВ-27)

При изучении возможности применения ионного обмена для извлечения цианида и возврата очищенных вод в оборот в условиях работы одного из предприятий Южной Африки предложено проводить сорбцию на аннионите, предварительно насыщенном простым цианидом меди. В этом случае свободные ионы циана, соединяясь в смоле с цианидом меди, образуют комплексные анионы меди, которые весьма активно поглощаются аннионитом. Насыщение аннионита цианидом меди достигается в процессе сорбции комплексного аниона меди (из исходного раствора или специально приготовленного) и последующей десорбции 0,2 N H_2SO_4 в течение шести циклов $RCu(CN)_2 + H_2SO_4 = RSO_4CuCN + \uparrow HCN$.

Результаты опытов показали, что после шести циклов сорбции и десорбции, когда показатели ионного обмена стабилизируются, достигаются большая емкость аннионита по ионам цинка и высокое извлечение ($\sim 90\%$) циана, меди и цинка при кислотном элюировании.

Недостатком данного метода является большое количество кислоты, потребное для перевода в фазе смолы комплексного аниона меди в простой.

Нами исследована возможность перевода свободного цианида с помощью цинкового или медного купороса в цинковый или медный комплексы с последующей сорбцией их на анионите.

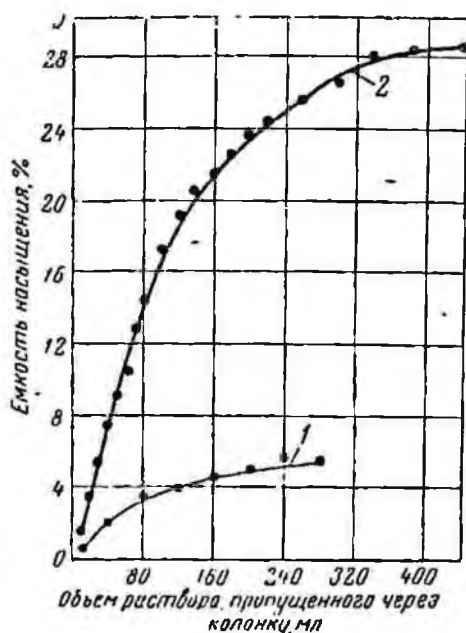


Рис. 8. Кривые насыщения анионита АВ-27 CN-ионами из раствора, содержащего свободные (1) и связанные (2) CN-ионы

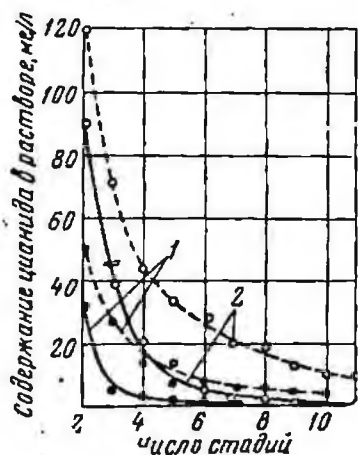


Рис. 9. Содержание в растворе CN-ионов, связанных в медный (— — —) и цинковый (—) комплексы, при контакте их со смолами АМ (1) и АМП (2)

Как показали исследования в статических условиях, иллюстрированные рис. 9, лучшие результаты сорбции получены при связывании циан-ионов в цинковый комплекс.

Так, если при связывании циан-ионов в медный комплекс за семь циклов сорбции на смоле АМ в растворе остается 5,5 мг/л цианида, то при связывании в цинковый комплекс содержание цианида в тех же условиях сорбции составляет менее 0,05 мг/л.

Аналогично и для смолы АМП: за 11 циклов сорбции при связывании циан-ионов в медный комплекс в растворе остается 8,6 мг/л цианида, а при связывании в цинковый — лишь 0,05 мг/л.

Следует отметить также более высокие кинетические свойства смолы АМ по сравнению со смолой АМП.

Как явствует из рис. 9, при связывании циан-ионов в медный комплекс содержание цианида в растворе за 11 стадий сорбции на смоле АМП составляет 8,6 мг/л, а на смоле АМ — 2,1 мг/л. Такое же соотношение справедливо и при связывании циан-ионов в цинковый

комплекс: содержание цианида в растворе менее 0,05 мг/л достигается за семь стадий сорбции при контакте со смолой АМ и лишь за 11 стадий при контакте со смолой АМП.

Насыщенная цианистыми анионами смола после отмывки от илов на сите направляется на десорбцию, которая производится в динамических условиях в колоннах из стекла ($d=10$ мм; $l=10-12$ см).

Элюирование цинка, меди и свободного цианида производится растворами соляной или серной кислот и смесью соляной кислоты с хлорным железом.

Раствор десорбента подается из напорного бачка, проходит через колонку, а затем попадает в дегазатор, работающий под слабым вакуумом в 0,15 атм.

В дегазаторе отгоняется синильная кислота и направляется в фиксатор, заполненный 5%-ным раствором NaOH в количестве 400 мл.

Вакуум в системе создается вакуумнасосом.

Раствор-элюат собирается в дегазаторе, периодически выгружается из него и анализируется на металлы и остаточную HCN.

Как показали исследования, элюирование свободного цианида протекает достаточно эффективно.

Вакуум 0,15 атм обеспечивает удовлетворительную полноту отгонки синильной кислоты, составляющую 99% от перешедшего количества ионов CN^- в элюат.

При исследовании процессов десорбции была достигнута практически полная регенерация цианида (в виде HCN) из поглощенных комплексных анионов меди и цинка.

Концентрация цианида в первой, наиболее богатой фракции элюата (в 10 объемах анионита) примерно в 10 раз превышала концентрацию цианида в исходном растворе.

Опыты по десорбции насыщенных анионитов показали возможность наряду с высоким извлечением цианида (до 100%) извлекать также цинк (~98%) и медь ~97—98%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Плаксин И. Н., Синельникова А. И., Бейлин А. Ю. О сорбционном выщелачивании в некоторых гидрометаллургических процессах, Доклады АН СССР, т. 129, № 6, 1959.
2. Плаксин И. Н., Тэттару С. А. Гидрометаллургия с применением поштов. Изд-во Металлургия, 1964.
3. Burstall F. H., Forrest P. I., Kember N. F., Wells R. A. Ind. Engng. Chem., 1953, XLV, 8, p. 1648.
4. Burstall F. H., Davies G. R., Linstead G. P., Wells R. A. J. Chem. Soc., 1950, p. 516.
5. Kember N. F., Wells R. A. Analyst, 1955, 80; p. 735.
6. Wells R. A. The Min. J., 1955, 21, 245, p. 6270.
7. Даванков А. Б., Лауфер В. М. ЖПХ, № 4, 1959, стр. 32.
8. Синельникова А. И., Бейлин А. Ю. Металлургия и технология цветных металлов. Металлургиядат, 1960.

9. Плаксин И. Н., Сянельникова А. И., Бейлин А. Ю. Применение аннионита для регенерации цианида из комплексных солей. Доклады АН СССР, т. 138, № 6, 1961.

10. Плаксин И. Н., Тэттару С. А. Применение ионообменных смол в некоторых случаях флотационно-гидрометаллургических процессов. Изв. высш. уч. зав. № 2, Издание северо-кавказского горнометаллургического института, 1963.

11. Плаксин И. Н., Бейлин А. Ю. К теории сорбции цианистых комплексных анионов на некоторых анионитах. Доклады АН СССР, т. 145, № 3, 1962, стр. 61.

12. Фридман И. Н. Технологический сборник трудов института ЦНИГРИ, стр. 50, ЦИТЭИН, 1964.

13. Гирдасов М. С. Технологический сборник трудов института ЦНИГРИ, стр. 78, ЦИТЭИН, 1964.

14. Плаксин И. Н. Некоторые проблемы обогащения полезных ископаемых, ИГД им. А. А. Скочинского, Изд-во АН СССР, 1960.

Н. А. СУВОРОВСКАЯ, В. В. ШИХОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Для обработки окисленных медных руд рекомендуется применять комбинированный флотационно-гидрометаллургический метод, который в настоящее время считается наиболее прогрессивным для сложного типа рудного сырья [1].

Заключительная стадия комбинированного процесса — совместная флотация цементной и сульфидной меди часто вызывает затруднения, обусловленные малой изученностью процесса.

Теоретические исследования комбинированного метода тормозились отсутствием высокочувствительных аналитических методов определения применяемых для флотации цементной меди реагентов-собирателей — ксантогенатов щелочных металлов и диксантогенидов.

Большинство из существующих методов определения указанных реагентов характеризуется небольшой чувствительностью, вследствие чего область их применения ограничивается относительно концентрированными растворами.

Иодометрический метод [2] и предложенный И. А. Каковским метод осаждения ксантогената свинца в присутствии индикатора родизоната натрия [3] дают хорошие результаты лишь для концентрации реагента не менее 10^{-3} моль/л.

Колориметрические методы с предварительной длительной подготовкой не отличаются достаточной чувствительностью и точностью [4].

Полярнографический метод успешно применялся в лабораторной практике для определения ксантогенатов калия в исходных водных растворах, а также для определения остаточной концентрации реагента в жидкой фазе мономинеральной флотационной пульпы [5].

Метод обладает повышенной чувствительностью и при проведении соответствующей подготовительной работы является достаточно точным.

Метод радиоактивных изотопов, широко применяемый советскими и зарубежными исследователями [6], основан на измерении энергии излучения радиоактивным изотопом серы, входящей в состав ксантогената. Недостатком метода является возможность получения завышенного определения собирателя за счет содержания радиоактивного изотопа серы S^{32} в продуктах окисления и распада собирателя.

Турбидиметрическое определение ксантогенатов [7] требует предварительного осаждения ксантогенатов в виде солей ксантогенатов тяжелых металлов (меди, ртути), образующих в определенном интервале времени устойчивые суспензии. Количество собирателя рассчитывается по измеряемой оптической плотности суспензии. Метод длителен, сложен и не отличается высокой чувствительностью.

Потенциометрическое титрование ксантогенатов щелочных металлов раствором азотнокислого серебра с индикаторным серебряным электродом [8, 9] нашло применение в отечественной и зарубежной лабораторной практике при титровании нейтральных растворов ксантогенатов щелочных металлов. Метод чрезвычайно чувствителен к изменению рН растворов: в щелочных средах метод дает завышенные результаты по определению собирателя; в кислых растворах наблюдаются плохая воспроизводимость результатов определения и значительная ошибка с ясно выраженной тенденцией к занижению результатов анализа, что может быть объяснено разложением собирателя в кислой среде в процессе титрования.

Отрицательное влияние на точность определения потенциометрическим методом оказывает то, что индикаторный серебряный электрод в процессе титрования значительно изменяет свою физико-химическую характеристику под влиянием осадка серебра, частично покрывающего поверхность электрода. Область применения потенциометрического метода ограничивается большой чувствительностью индикаторного электрода к ионам OH^- , CN^- , S^{2-} .

Один из вариантов потенциометрического определения ксантогенатов разработан в Харьковском горном институте. В методе используется свойство ксантогенатов серебра и других тяжелых металлов в присутствии избытка ионов металла сульфидизироваться в растворе ацетата натрия, что дает возможность анализировать ксантогенаты путем потенциометрического титрования избытка металла по осаждению в виде сульфида тяжелого металла. Метод рассчитан на получение повышенной точности определения собирателя, так как произведение растворимости сульфидов тяжелых металлов выражается незначительной величиной, которая для сульфида серебра составляет $2,3 \cdot 10^{-50}$ и ксантогената серебра $8,5 \cdot 10^{-18}$ [10].

Предложенный вариант отличается некоторой сложностью, требует значительной затраты труда и времени, вследствие чего он не нашел применения в аналитической практике.

Спектрофотометрический метод [11—12] предложен зарубежными авторами [11]. Метод основан на свойствах ксантогенатов поглощать световую энергию в ближней ультрафиолетовой области при длине волны 301 мик. Метод имеет высокую разрешающую способность, обладает высокой чувствительностью и точностью, применяется для определения ксантогенатов различных спиртов в растворах и пульпах [13—16]. Дальнейшее развитие метод получил в трудах советских ученых, применивших данный метод для исследования флотационного процесса и разработавших основы для автоматического контроля флотационного процесса по определению остаточной концентрации ксантогената в жидкой фазе флотационной пульпы [17—20].

Методы определения диксантогенидов немногочисленны и сводятся в основном к следующему.

Весовой метод основан на способности серы, входящей в состав реагента, окисляться до сульфатиона, который в дальнейшем осаждается хлористым барием в виде сернокислого бария. Осадок отделяется от раствора фильтрованием. Анализ заканчивается взвешиванием на аналитических весах.

Полярографический метод [2] обладает высокой чувствительностью и точностью. В основе метода — реакция разложения диксантогенида щелочью в спиртовом растворе, протекающая довольно быстро и полно,



Полярограмма продуктов реакции дает сложную анодную волну с суммарной высотой, пропорциональной количеству разложившегося диксантогенида. Недостатком метода, сокращающим область его применения, является то, что полярографии подвергается не сам реагент, а продукты его разложения.

Спектрофотометрический метод определения диксантогенидов [22], разработанный в данном исследовании, позволяет наряду с количественными определениями вещества выполнять его качественный анализ, что при исследовании химических превращений реагентов, присутствующих в пробах в небольших количествах, имеет чрезвычайно важное значение, значительно расширяющее область применения данного метода.

Указанные преимущества спектрофотометрического метода определения вещества позволили принять данный метод за основной при разработке методики исследования цикла флотации цементной и сульфидной меди в кислой среде в сложных условиях комбинированного флотационно-гидрометаллургического процесса.

1. Определение диксантогенидов

Известно, что диксантогениды $(R - OCSS)_2$ практически не растворимы в воде, но способны растворяться во многих органических растворителях. Это свойство диксантогенидов было использовано при разработке методики их определения.

Для выбора наиболее эффективного растворителя применялся ряд органических соединений — этиловый спирт, четыреххлористый углерод, диэтиловый эфир, бензол и др. Лучшие результаты были получены при применении этилового спирта и четыреххлористого углерода — последний был избран в качестве растворителя диксантогенита при аналитическом определении его на спектрофотометре.

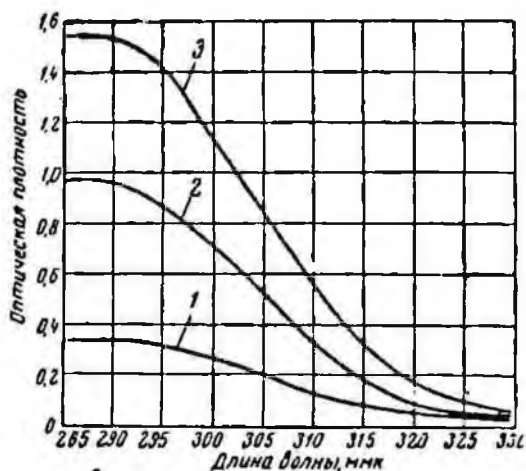


Рис. 1. Светопоглощение бутилового ксантогената калия концентрации, г/л: 1—0,001166; 2—0,0090; 3—0,01532

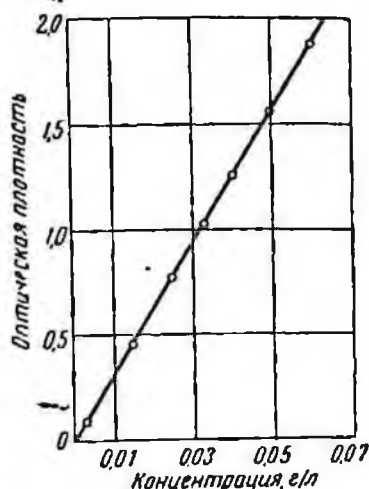


Рис. 2. Градуировочный график ксантогената калия

Исследование проведено с бутиловым диксантогенидом, который был получен из чистого препарата ксантогената калия путем окисления его йодом. Полнота окислительно-восстановительной реакции между ксантогеном калия и йодом определялась по появлению бурой окраски реакционной смеси, обусловленной избытком окислителя (йода). Образующийся диксантогенид — желтая маслянистая жидкость — выпадал из раствора и отделялся от него в делительной воронке. Следы йода из диксантогенита удалялись трехкратным промыванием его 0,0001 н. раствором ксантогената и дистиллированной водой, после чего диксантогенид фильтровался через плотный бумажный фильтр.

Для установления возможности спектрофотометрического определения диксантогенидов были сняты спектры светопоглощения диксантогенита в четыреххлористом углероде для концентрации реагента 0,0015—0,0600 г/л, показанные на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что бутиловый ксантогенат поглощает световую энергию в ультрафиолетовой области 280—330 мμ с максимумом, имеющим вид плато при $\lambda=280-290$ мμ, и последующим резким снижением оптической плотности при увеличении длины волны.

График зависимости оптической плотности от концентрации, показанный на рис. 2 (градуировочный график), изображается прямой линией, следовательно, вещество подчиняется основному закону

светопоглощения и аналитическое определение его может быть выполнено спектрофотометрическим методом.

Молярный коэффициент погашения ϵ , характеризующий чувствительность метода, рассчитан по формуле

$$\epsilon = \frac{D}{C},$$

где D — оптическая плотность;
 C — концентрация реагента.

Исходными данными для расчета молярного коэффициента погашения послужили результаты экспериментальных определений оптической плотности растворов диксантогенита при различной концентрации реагента.

Относительная ошибка, рассчитанная для различных концентраций реагента, не превышает $-4,0$; $+2,7\%$.

Незначительная величина относительной ошибки и малые отклонения в коэффициентах молярного погашения указывают на большую точность, а высокий коэффициент молярного погашения — на повышенную чувствительность метода.

2. Определение диксантогенита в водных эмульсиях и растворах

Разработанные спектрофотометрические методики аналитического определения ксантогената калия в водных растворах [11, 12] и диксантогенита в четыреххлористом углероде [2] явились основой для разработки методики определения указанных флотационных реагентов в условиях комбинированного метода обработки смешанных медных руд.

Определение диксантогенита в водных эмульсиях и растворах потребовало предварительного выделения реагента из водной фазы в органическую методом экстракции. В качестве экстрагента применялся четыреххлористый углерод, обеспечивающий полное извлечение реагента из водной фазы в органическую. Для устранения мути в экстрактах применялась фильтрация экстрактов через плотные бумажные фильтры.

Условия экстракции: соотношение фаз водная: органическая = 1:1; время экстрагирования — 1 мин; время расслоения фаз — 1 мин.

Результаты опытов по экстракционному выделению диксантогенита из водной фазы в органическую и последующего исследования продуктов экстракции приведены в табл. 1.

Из приведенной табл. 1 видно, что диксантогенит из водных эмульсий может быть выделен методом экстракции. Следовательно, аналитическому определению диксантогенита в водных эмульсиях должно предшествовать экстракционное выделение реагента из водной фазы в органическую с применением в качестве экстрагента четыреххлористого углерода. Дальнейшее определение собирателя в

Выделение диксантогенида из водной фазы в органическую методом экстракции

№ пробы	Концентрация диксантогенида в водной фазе экстракции, г/л	Продукты экстракции			
		органическая фаза		водная фаза	расхождение, %
		D	C, г/л		
1	0,0015	0,041	0,0016	—	6
2	0,0075	0,0241	0,0077	—	3
3	0,0150	0,459	0,0158	—	5
4	0,0300	0,980	0,0306	—	2
5	0,0400	1,360	0,0403	—	—
6	0,0500	1,560	0,050	—	—
7	0,0600	1,900	0,060	—	—

экстракте рекомендуется проводить по разработанной выше методике при спектрофотометрировании органической фазы при $\lambda = 285$ мк.

3. Определение бутилового ксантогената калия

Для исследования применялся бутиловый ксантогенат калия $C_4H_9-OCSSK$ высокой степени чистоты, полученный из технического ксантогената калия при очистке трехкратной перекристаллизацией.

Для установления спектральной области были сняты спектры светопоглощения ксантогената с различной концентрацией реагента в растворах. Полученные данные показаны на рис. 3.

Из приведенных данных видно, что светопоглощение бутилового ксантогената калия находится в ультрафиолетовой области и ограничивается длинами волн 275—340 мк с максимумом при $\lambda = 301$ мк, что находится в соответствии с литературными данными.

Для проверки возможности аналитического определения ксантогената на спектрофотометре был построен график зависимости оптической плотности от концентрации в максимуме светопоглощения (градуировочный график), показанный на рис. 4.

Исходными данными для построения графика послужили результаты спектрофотометрирования ксантогената в максимуме светопоглощения, приведенные в табл. 2.

Расчетными данными для определения молярного коэффициента погашения послужили экспериментальные данные по спектрофотометрированию водных растворов ксантогената, приведенные в табл. 2.

Рассчитанный в табл. 2 молярный коэффициент погашения по отдельным определениям составляет 29000—30000.

Небольшие отклонения в величинах коэффициента молярного погашения по отдельным опытам и прямолинейный характер гра-

дуировочного графика указывают на то, что растворы ксантогената подчиняются основному закону светопоглощения и концентрация вещества в них может быть определена спектрофотометрическим методом.

Для установления точности метода была рассчитана относительная ошибка в определении ксантогената. Были использованы результаты по определению реагента весовым и спектрофотометрическим методом, которые приведены в табл. 3.

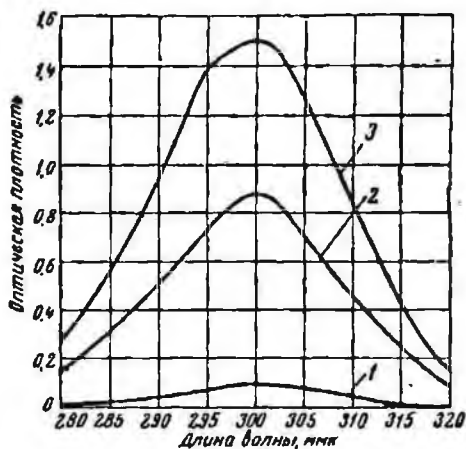


Рис. 3. Светопоглощение бутилового диксантогената концентрации, г/л: 1—0,009375; 2—0,030; 3—0,046875

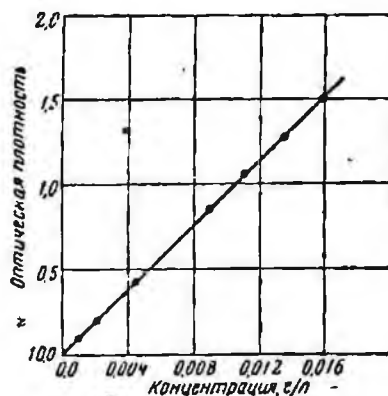


Рис. 4. Градуировочный график диксантогената

Таблица 2

Результаты спектрофотометрического определения ксантогената в растворах различной концентрации реагента

№ пробы	Концентрация ксантогената		Оптическая плотность
	г/л	молярность	
1	$-15,8 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	0,148
2	$-22,5 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	0,237
3	$-4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,454
4	$-9,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,880
5	$-11,3 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	1,100
6	$-13,56 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	1,280
7	$-15,8 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	1,500

Небольшая относительная ошибка (0,7—0,8%) и высокая чувствительность метода, характеризующаяся значительной величиной коэффициента молярного погашения, подтверждают литературные данные о возможности проведения аналитических определений

Таблица 3

Определение ксантогената калия весовым и спектрофотометрическим методами

№ пробы	Концентрация ксантогената, г/л			Относительная ошибка, %
	весовым методом	спектрофотометрическим методом		
		оптическая плотность	концентрация	
1	$15,8 \cdot 10^{-3}$	1,500	$15,57 \cdot 10^{-3}$	-0,7
2	$13,56 \cdot 10^{-3}$	1,280	$13,36 \cdot 10^{-3}$	-1,5
3	$11,3 \cdot 10^{-3}$	1,100	$11,56 \cdot 10^{-3}$	+1,8
4	$9 \cdot 10^{-3}$	0,880	$9,2 \cdot 10^{-3}$	+2,2
5	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,454	$4,75 \cdot 10^{-3}$	+5,5
6	$2,25 \cdot 10^{-3}$	0,237	$2,45 \cdot 10^{-3}$	+8,0
7	$15,8 \cdot 10^{-4}$	0,148	$15,3 \cdot 10^{-4}$	-3,1

ксантогенатов на спектрофотометре и позволяют отнести спектрофотометрический метод определения ксантогената калия к числу наиболее чувствительных и точных.

4. Определение ксантогената калия и диксантогенида, присутствующих совместно

В реальных условиях флотации меди при комбинированном флотационно-гидрометаллургическом методе обработки руд и при применении в качестве реагентов-собирателей ксантогенатов щелочных металлов и диксантогенидов последние всегда присутствуют во флотационной пульпе совместно, поэтому разработка методики аналитического определения указанных реагентов в жидкой фазе является весьма актуальной задачей.

Однако близость спектральных областей светопоглощения ксантогената калия и диксантогенида делает невозможным аналитическое определение этих веществ в водной среде спектрофотометрическим методом без их предварительного разделения.

Одним из возможных методов разделения ксантогената калия и диксантогенида является экстракционный метод.

Выделение диксантогенида из водной среды экстракцией с применением четыреххлористого углерода разработано в данном исследовании.

В этом разделе остается лишь выяснить поведение ксантогенатов щелочных металлов в условиях экстракции диксантогенида.

Для этого ряд растворов ксантогената с различной концентрацией реагента был подвергнут обработке четыреххлористым углеродом в условиях, аналогичных условиям экстракции диксантогенида. Исходные растворы ксантогената и продукты экстракции исследовались на спектрофотометре. Результаты исследования пока-

зывают, что органические фазы во всех опытах были оптически прозрачными, следовательно, в них отсутствовали вещества со светопоглощающей группой $=C=S$, в частности ксантогенат.

Оптические плотности в максимумах светопоглощения водных растворов до и после экстракции были практически равными, что свидетельствовало о неспособности ксантогенатов калия к экстракции, тогда как диксантогенид полностью извлекается из водной фазы в органическую.

Следовательно, метод экстракции позволяет осуществить полное разделение указанных реагентов, благодаря чему становится возможным производить аналитическое определение диксантогенида в органической фазе, а ксантогената калия — в водной при выработанных в § 1 и 2, условиях на спектрофотометре. Возможность аналитического определения ксантогената калия и диксантогенида с их предварительным разделением методом экстракции проверена следующими опытами: готовился ряд растворов смеси ксантогената калия с диксантогенидом. Концентрация ксантогената в смеси во всех опытах была одинаковой 10^{-4} н. и контролировалась отдельными опытами по измерению оптической плотности раствора в отсутствие диксантогенида. Концентрация диксантогенида в смесях устанавливалась растворением соответствующих количеств диксантогенида в четыреххлористом углероде и последующим спектрофотометрированием полученных растворов.

Приготовленные смеси ксантогената калия и диксантогенида обрабатывались в делительных воронках четыреххлористым углеродом с целью экстракционного разделения компонентов. Продукты экстракции исследовались на спектрофотометре.

Результаты исследования приведены в табл. 4

Таблица 4

Определение бутилового ксантогената калия и бутилового диксантогенида спектрофотометрическим методом с предварительным экстракционным разделением веществ

№ пробы	Концентрация исходных веществ в синтетической смеси (весовой метод)		Продукты экстракции			
			водная фаза		органическая фаза	
	ксантогенат, г/л	диксантогенид, г/л	D	г/л	D	г/л
1	0,0188	0,0015	1,8	0,0189	0,061	0,0016
2	0,0186	0,0075	1,8	0,0189	0,276	0,0078
3	0,0188	0,0150	1,8	0,0189	0,505	0,0153
4	0,0188	0,0300	1,8	0,0189	0,982	0,0301
5	0,0188	0,0400	1,8	0,0189	1,36	0,0415
6	0,0188	0,0500	1,8	0,0189	1,55	0,0520
7	0,0188	0,0600	1,8	0,0189	1,93	0,0610

Из приведенных данных видно, что аналитическое определение ксантогената калия и диксантогенида на спектрофотометре с предварительным экстракционным разделением веществ дает удовлетворительные результаты.

5. Определение диксантогенида в присутствии ксантогената железа

Из солей сернистого железа только окисное соединение взаимодействует с бутиловым ксантогенатом калия, образуя соответствующий ксантогенат железа — осадок темно-коричневого цвета, легко экстрагирующийся органическими растворителями.

Спектрофотометрическое исследование экстракта, содержащего ксантогенат железа и диксантогенид, показало, что данная смесь интенсивно поглощает свет в ультрафиолетовой области, образуя

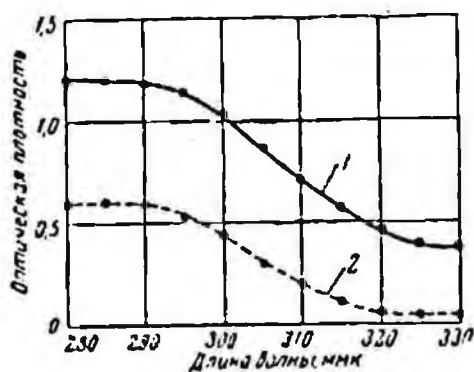


Рис. 5. Светопоглощение смеси ксантогената железа и диксантогенида до (1) и после (2) обработки органической фазы реэкстрагентом.

максимум — плато при $\lambda=280-290$ мкм. При увеличении длины волны до 330 мкм оптическая плотность данной смеси веществ выражается значительной величиной, которая при дальнейшем увеличении длины волны продолжает сохранять свое постоянное значение, что совершенно не характерно для спектра диксантогенида (рис. 5, график 1).

Это дает основание утверждать, что ксантогенат железа поглощает световую энергию в ультрафиолетовой области при $\lambda=280-290$ мкм, внося помехи в аналитическое определение диксантогенида.

Следовательно, для аналитического определения диксантогенида в экстракте, содержащем ксантогенат железа, требуется предварительное выделение последнего из органической фазы. В связи с этим была исследована возможность выделения ксантогената железа из органической фазы методом реэкстракции. В качестве реэкстрагентов применялись различные комплексообразователи. Лучшие результаты были получены при обработке экстракта смесью насыщенного среднего виннокислого аммония с аммиаком при соотношениях растворов (м.л) виннокислый аммоний : аммиак = 13 : 2.

Экспериментальные данные по исследованию органических фаз, содержащих смесь ксантогената железа и диксантогенида до и после обработки органической фазы реэкстрагентом, показаны на рис. 5. Они доказывают эффективность выделения ксантогената железа из экстрактов указанным реэкстрагентом.

Однако для окончательных выводов о возможности применения указанного реактанта потребовалась проверка его действия на устойчивость диксантогенна в экстракте, что было выполнено путем обработки органических экстрактов диксантогенна данным реактанта в течение 10 мин. Результаты опытов показали, что эта операция никакого влияния на диксантогенн не оказывала, и, следовательно, смесь виннокислого аммония и аммиака можно использовать как селективнодействующий реактанта ксантогената железа.

6. Определение диксантогенна в присутствии ксантогената меди

В литературе имеются указания, что ксантогенаты меди не экстрагируются органическими растворителями, но могут частично или полностью переходить в органическую фазу из-за своей флотуемости в ней [23].

Присутствие ксантогенатов меди в органической фазе затрудняет аналитическое определение диксантогенна спектрофотометрическим методом вследствие близости областей поглощения этих веществ.

Для выделения осадков ксантогенатов меди из органической фазы рекомендуется их фильтрация через плотные фильтры.

Хорошая флотуемость осадков ксантогенатов меди в органической фазе была проверена в данной работе экспериментально; применение фильтрации для удаления из органической фазы ксантогенатов меди положительных результатов не дало, вероятно, потому, что ксантогенаты в экстракте находятся в тонкодисперсном состоянии, вследствие чего фильтрацией удастся выделить лишь основную массу осадков; от следовых количеств вещества в органической фазе не удастся избавиться даже многократной фильтрацией.

Для выделения небольших количеств ксантогенатов меди из экстрактов был испытан ряд неорганических растворителей, из которых аммиак оказался наиболее эффективным.

Экспериментальные данные по выделению ксантогената меди из содержащих диксантогенн экстрактов методом фильтрации и последующей обработкой их аммиаком со спектрофотометрическим исследованием экстрактов показаны на рис. 6.

Из приведенных данных видно, что двухкратная фильтрация органической фазы не обеспечивает удовлетворительного разделения присутствующих в экстракте веществ, вследствие чего полученный спектр поглощения (см. рис. 6, график 1) не позволяет сделать определенных заключений о качестве и количестве поглощающих веществ в пробе. Обработка органической фазы аммиаком в течение 10 мин привела к резкому изменению характера спектра — в нем четко вырисовывался максимум — плато при $\lambda = 280-290$ м μ , падение оптической плотности с увеличением длины волны стало

круче; минимум сместился в сторону более коротких волн и спектр приобрел типичный для чистого диксантогенида вид (см. рис. 6, график 2). Исследование аммиачной фазы обнаружило присутствие в ней продуктов аммиачного разложения ксантогенатов меди и диксантогенида.

Для окончательных выводов о применении аммиака для выделения из экстрактов ксантогенатов меди было исследовано влияние аммиака на устойчивость диксантогенида в органической фазе. С этой целью была поставлена серия опытов с растворами диксантогенида в четыреххлористом углероде с обработкой и без обработки экстрактов аммиаком и последующим спектрофотометрическим исследованием фаз. Результаты исследования показали, что воздействие аммиака на диксантогенид в экстракте в течение 10 мин приводит к заметному снижению оптической плотности органической фазы, следовательно, аммиак оказывает разрушающее действие на реагент. Исследование аммиачной фазы показало, что продукты аммиачного разрушения диксантогенида не способны к экстракции четыреххлористым углеродом.

Дальнейшее исследование привело к выводу, что количество разрушенного аммиаком диксантогенида находится в прямой зависимости от концентрации реагента в органической фазе и времени воздействия аммиака на диксантогенид, поэтому количество диксантогенида в экстракте может быть количественно определено по специальным градуировочным графикам диксантогенида, учитывающим разлагающее действие аммиака.

Следовательно, для аналитического определения диксантогенидов в органической фазе, содержащей ксантогенаты меди, необходимо выделить основную массу последних фильтрацией, после чего экстракт с небольшим количеством тонкодисперсных, не поддающихся фильтрации осадков ксантогенатов меди следует обработать аммиаком. Определение диксантогенида в органической фазе проводится по разработанной методике. Расчет реагента производится по градуировочным графикам диксантогенида, учитывающим разрушающее действие аммиака (рис. 7).

7. Определение ксантогената калия и диксантогенида, присутствующих совместно с ксантогенатами железа и меди

При совместном присутствии ксантогената калия и диксантогенида с ксантогенатами железа и меди в растворе следует прежде всего произвести экстракционное разделение собирателей; для этого пробу рекомендуется обработать четыреххлористым углеродом в течение 1 мин. Содержащиеся в пробе вещества должны следующим образом распределиться между фазами:

1. Экстрагирующиеся вещества — диксантогенид, ксантогенат железа и некоторое количество ксантогената меди извлекаются в органическую фазу.

2. Ксантогенат калия и неуспевший сфлотировать ксантогенат меди остаются в водной фазе.

Для выделения основной массы осадка ксантогената меди фазы фильтруются через плотный бумажный фильтр.

Удаление небольшого количества ксантогената меди из органической фазы производится обработкой экстракта крепким аммиаком, после чего производится операция реэкстрагирования ксанто-

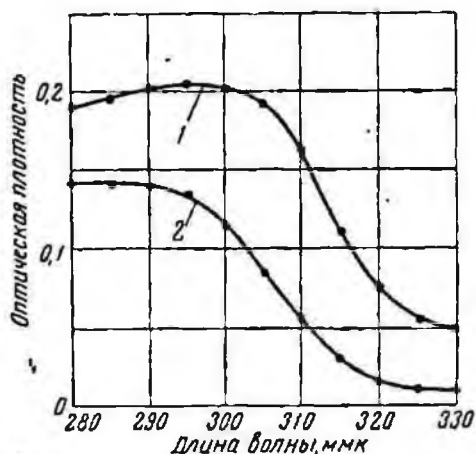


Рис. 6. Светопоглощение смеси ксантогената меди с диксантогенидом до (1) и после (2) обработки органической фазы аммиаком

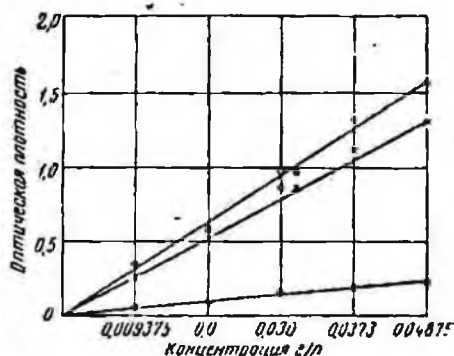


Рис. 7. Градуировочный график диксантогенида до (1) и после (2) обработки реагента аммиаком и продуктов аммиачного разложения диксантогенида

гената железа смесью среднего виннокислого аммония с аммиаком. Диксантогенид в органической фазе определяется на спектрофотометре по разработанной выше методике. Расчет диксантогенида следует производить по градуировочным графикам, показанным на рис. 7.

Для определения ксантогената калия в водной фазе, содержащей некоторое количество ксантогената меди, измеряется оптическая плотность пробы водной фазы. Затем в пробу объемом 10 мл вносится 4—5 капель серной кислоты для разрушения ксантогената калия (до исчезновения запаха сероуглерода), после чего измеряется оптическая плотность пробы и по разности оптических плотностей с помощью градуировочного графика, показанного на рис. 4, рассчитывается содержание ксантогената калия в водной фазе.

Выводы

1. Проведено исследование по изысканию экстрагента диксантогенида из водных растворов, в результате которого установлено, что четыреххлористый углерод является эффективным экстрагентом указанного собирателя.

2. Изучены спектры светопоглощения диксантогенида в четыреххлористом углероде и разработана методика его определения в водных эмульсиях и органических экстрактах.

3. Проведено исследование по возможности определения диксантогенида в присутствии ксантогенатов меди и железа; установлено, что ксантогенаты указанных металлов мешают аналитическому определению диксантогенида спектрофотометрическим методом. Разработаны условия выделения ксантогената железа из органической фазы методом реэкстракции и ксантогената меди при обработке экстрактов аммиаком.

4. Исследовано влияние реэкстрагента ксантогената железа и аммиака на устойчивость диксантогенида в органической фазе.

5. Разработана высокочувствительная методика аналитического определения ксантогената калия и диксантогенида в жидкой фазе пульпы, содержащей ксантогенаты железа и меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Митрофанов С. П. Переработка окисленных медных руд по методу профессора В. Я. Мостовича. Металлургияиздат, 1956.

2. Щербакова Е. А. Количественный анализ технических ксантогенатов. «Заводская лаборатория», № 9, 1935.

3. Клименко Ю. В., Каковский П. А. и др. Анализ технических ксантогенатов. «Заводская лаборатория», № 12, 1948.

4. Лурье Ю. Ю., Николаева З. В. Определение малых концентраций ксантогенатов в промышленных сточных водах. «Заводская лаборатория», № 1, 1956.

5. J. Michal. Kvantitatni mereni koncentzace xantatu, UVR, Praha, 1958.

6. A. M. Gaudin and John Carr. Analytical Procedures for Etyl Xantate Labeled with Rradiosultur analitical chemistry. May V. 4, N 5, 1952.

7. Финкельштейн Д. Н. Турбидиметрическое определение малых количеств ксантогената и сероуглерода. Журнал аналитической химии, т. XII, вып. 6, 1957.

8. Плаксин П. Н., Суворовская Н. А., Околович А. М. Определение малых количеств ксантогената в водных растворах. «Заводская лаборатория», № 1, 1956.

9. Carl du Rietz Remiska problem vid Flotation av sulfidmal.

10. Каковский П. А. Обогащение руд. Научно-технический информационный бюллетень института Механообр, № 1, 1957.

11. Bushell C. H. and Malnarich C. J. Reagent Control in Flotation. «Mining Engineering», July, N 7, 1957.

12. Ехлакова С. А., Околович А. М., Плаксин П. Н. О применении абсорбционной спектроскопии для контроля распределения ксантогената в процессах флотации. Изв. АН СССР «Металлургия и топливо», № 9, 1959.

13. Плаксин П. Н., Околович А. М., Попов Р. Л. Об остаточной концентрации ксантогената в условиях промышленного процесса на обогатительных фабриках. Изв. АН СССР «Металлургия и горное дело», № 1, 1963.

14. Buchell C. H. Behavior of xanthates in Flotation the Canadian mining and metallurgical Bullitin vol 51 march, 1956.

15. Суворовская Н. А., Шихова В. В. Изучение кинетики разложения ксантогенатов в кислых растворах спектрофотометрическим методом. Сб. «Физико-химические методы обогащения и исследования полезных ископаемых». Научные сообщения Института горного дела им. А. А. Скочинского, Изд-во «Наука», 1965.

16. Околович А. М. Применение спектрофотометрии для анализа ксантогената в рудных пульпах. Сб. Института горного дела им. А. А. Скочинского «Контроль распределения ксантогената в процессе флотации». Под общей редакцией чл.-корр. И. Н. Плаксина. Изд-во «Наука», 1965.

17. Хан Г. А., Смирнов В. В., Савари В. Е. Промышленные испытания спектрофотометрического метода определения остаточной концентрации ксантогената в пульпе. Цветная металлургия, ЦИИ ЦМ, № 5, 1962.

18. Плаксин И. Н. Задачи контроля флотационного процесса на основе изучения распределения реагентов-собираателей. Сб. Института горного дела им. А. А. Скочинского «Контроль распределения ксантогената в процессе флотации». Изд-во «Наука», 1965.

19. Плаксин И. Н., Околович А. М., Попов Р. Л. Об остаточной концентрации ксантогената в условиях промышленного процесса на обогащительных фабриках. Изв. АН СССР «Металлургия и горное дело», № 1, 1963.

20. Плаксин И. Н., Околович А. М. Ксантогенаты в жидкой фазе флотационной пульпы. Сб. Института горного дела им. А. А. Скочинского «Контроль распределения ксантогената в процессе флотации». Изд-во «Наука», 1965.

21. Плаксин И. Н., Шрадер Э. А. Количественное определение диксантогенидов полярографическим методом. Изв. высш. учебных заведений «Цветная металлургия», № 1, 1962.

22. Суворовская Н. А., Шихова В. В. Способ определения малых количеств диксантогенида. Авторское свидетельство № 747633-23-4 от 9 октября 1961.

23. Пилипенко А. Т., Улько Н. В. Химико-аналитические свойства ксантогенатов. Журнал аналитической химии, т. X, вып. 5, 1955.

С. А. БРУНС, Е. И. ФУНБЕРГ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА И НИОБИЯ МЕТОДОМ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Тантал и ниобий характерны сходными физико-химическими свойствами, поэтому они почти всегда содержатся в рудах и горных породах одновременно и часто образуют общие минералы.

В связи с тем, что наиболее чувствительная линия тантала 2685,11 Å перекрывается линией титана, обычно приходится рудные образцы подразделять на две группы, отличающиеся содержанием в них титана: первая группа с содержанием титана в количестве менее десятых долей процента и вторая группа с содержанием титана более десятых долей процента.

В литературе описано немного методов спектрального определения тантала и ниобия и все они предусматривают предварительную химическую подготовку образцов с целью их обогащения [1—4].

Л. С. Бородин [5] предлагает метод прямого определения тантала в титановых минералах, но в этом случае эталоны необходимо изготавливать на основе тех же минералов.

Некоторые методы прямого определения тантала и ниобия [6—9], описанные в литературе, являются приближенными.

В настоящей работе изучались возможности использования эмиссионного спектрального анализа для количественных опреде-

лений тантала и ниобия в присутствии титана без предварительной химической обработки образцов.

При определении тантала и ниобия используется спектрограф ИСП-28 или ИСП-22, спектры фотографируются на фотопластики «спектральные» типа 1.

Источником возбуждения служит вертикальная активизированная дуга переменного тока при силе тока 15 а и экспозиции 3,5 мин.

В качестве элемента сравнения применяется молибден. Определение тантала производилось по спектральной линии 2685,11 Å при содержании тантала менее 0,1% и по линии 2400,63 Å при содержании тантала от 0,1 до 1%. В обоих случаях в качестве сравнения использовалась линия молибдена 2683,23 Å.

Как указывалось выше, спектральная линия тантала 2685,11 Å перекрывается титаном. Для исключения влияния титана определялась интенсивность линии титана 2646,6 Å и интенсивность линии титана, мешающей определению тантала. Это позволило определить соотношение интенсивностей этих двух линий. В дальнейшем при анализе измерялась интенсивность спектральной линии титана 2646,6 Å, по которой легко рассчитать интенсивность мешающей линии титана и затем исключить ее простым вычитанием.

В табл. 1 приведены результаты определения ниобия (в пересчете на пентоксид ниобия).

Таблица 1
Результаты определения ниобия

Взято % Nb ₂ O ₅	Получено % Nb ₂ O ₅	Относительные ошибки в %
5	4,57	-8,6
0,5	0,52	+4
0,05	0,051	+2

В табл. 2 приведены результаты определения тантала в образцах, не содержащих титана.

Таблица 2
Результаты определения тантала в образцах, не содержащих титана

Взято % Ta ₂ O ₅	Получено % Ta ₂ O ₅	Относительные ошибки в %
5	4,57	-8,6
4,1	4,17	-1,75
0,5	0,52	+4
0,41	0,38	-7,3
0,05	0,049	-2
0,041	0,043	-5

В табл. 3 приведены результаты определения тантала в образцах, содержащих титан, без исключения влияния последнего при анализе.

Таблица 3

Результаты определения тантала в образцах, содержащих титан без исключения влияния последнего

Взято % Ta_2O_5	Получено % Ta_2O_5	Относительные ошибки в %
4,1	4,27	+4
2,05	2,04	-0,5
0,41	0,36	-13,5
0,20	0,074	-63
0,041	0,043	+5

В табл. 4 приводятся результаты определения тантала в образцах, содержащих титан, после исключения влияния последнего при анализе.

При определении ниобия анализировались линия 3163,4 Å и линия молибдена 3170,3 Å.

Таблица 4

Результаты определения тантала в образцах, содержащих титан после исключения влияния последнего

Взято % Ta_2O_5	Получено % Ta_2O_5	Относительные ошибки в %
4,1	4,2	+1,7
2,05	2,19	+7
0,41	0,4	-2,5
0,20	0,18	-10
0,041	0,045	+9

ЛИТЕРАТУРА

1. Herman H. Spectr. Acta 3.389. 1948.
2. Rankama K. and Soeunson O. Compt. rend. Soc. geol. Finlande 19.8. 1946.
3. Номоконова Н. А., Морозова Н. Ф. Спектральные методы определения ниобия, тантала, циркония, титана, бериллия и индия. В кн. «Труды ВНИИ-1 МЦМ СССР», т. 4. «Обогащение и металлургия». Магадан, 1957, стр. 216—221.
4. Номоконова Н. А. Применение метода спектрального анализа к рудам Дальстроя. В кн. «Материалы 10-го Всесоюзного совещания по спектроскопии», т. II. Изд-во Львовского университета, 1958, стр. 361.

5. Бородин Л. С. Труды института минералогии, геохимии редких элементов АН СССР, вып. 1, стр. 182. Изд-во АН СССР, 1957.
6. Bray J. M. Bull. Geol. Soc. Amer 53.765. 1942.
7. Kotsis T. Kohászati Lapok, реферативный журнал „Химия“, № 6, реферат № 19568. Стр. 9, 11, 512. 1957.
8. Ahrens L. H. Spectrochemical Analysis. Cambridge. 1950.
9. Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов. Госгеолтехиздат, 1960.

Н. А. СУВОРОВСКАЯ, К. В. МИНОСЯН

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА (III)

При определении мышьяка в различных мышьякосодержащих продуктах сложной операцией является отделение этого элемента от сопутствующих ему сурьмы, селена, теллура и золота.

В некоторых золотосодержащих рудах и продуктах их переработки мышьяк встречается вместе с указанными элементами, из-за чего анализ их значительно усложняется.

В литературе описаны различные методы отделения и определения мышьяка [1—3], однако большинство из них не удобны для массовых анализов, так как основаны на дистилляции и осаждении сероводородом.

В последнее время в аналитическую практику широко внедряются экстракционные методы отделения элементов. Эти методы, несомненно, имеют ряд преимуществ: высокую избирательность, возможность манипулировать как с макро-, так и с микроколичествами, простота выполнения и экспрессность.

Однако описанные в литературе методы [4] недостаточно специфичны. Так, используемые обычно с этой целью галогенидные комплексы, из которых наибольшее значение имеют хлоридные, извлекающиеся бензолом из солянокислого раствора, не всегда дают возможность полного отделения мышьяка.

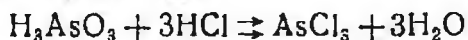
В настоящей работе был изучен метод экстракции хлорида мышьяка различными растворителями из продуктов сложного вещества состава; в состав последних кроме мышьяка входили сурьма, селен, теллур, большие количества железа. Такое сочетание компонентов в мышьякосодержащих рудах является распространенным, ввиду чего проведенное нами исследование имеет практическое значение.

В качестве растворителей были применены бензол, толуол, хлороформ, четыреххлористый углерод, применялись также 30%-ные растворы трибутилфосфата (ТБФ) в этих растворителях.

Для приготовления синтетических растворов сложного состава были использованы химически чистые реактивы (мышьяковистый ангидрид сурьмы, теллур и селен металлические и соль Мора).

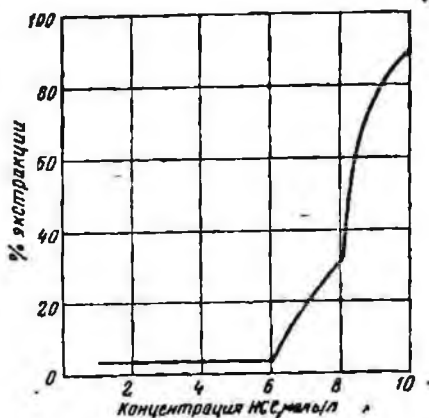
Коэффициент распределения (*D*) мышьяка в различных экстрагентах определяли при разных концентрациях мышьяка простым встряхиванием равных объемов растворов мышьяка III и растворителя. Реэкстракцию мышьяка проводили промыванием органической фазы водой. Определяли содержание мышьяка как в водной, так и в органической фазе гипофосфатным (объемный вариант) и йодометрическим методами. Для установления оптимальных условий, обеспечивающих наиболее высокое извлечение мышьяка в органическую фазу, мы исследовали влияние на экстракцию ряда факторов: количества экстрагента, концентрации мышьяка, рН.

Особенно существенным оказалось влияние концентрации соляной кислоты в равновесной фазе. На рисунке 1 приведена зависимость влияния на экстракцию мышьяка бензолом от концентрации соляной кислоты. Полученные данные показывают, что процент экстракции возрастает с ростом концентрации соляной кислоты. Это можно объяснить тем, что равновесие



смещается вправо при высокой кислотности раствора. Оптимальной концентрацией соляной кислоты в водной фазе является 10 моль/л.

Результаты экстракции мышьяка различными растворителями при различной его концентрации приведены в табл. 1.



Влияние соляной кислоты на экстракцию мышьяка бензолом

Таблица 1

Коэффициенты распределения мышьяка в зависимости от его концентрации в различных растворителях HCl 10 М; объем водной фазы-объему органической фазы-50 мл

Растворители	Концентрация мышьяка, мг/мл									
	5	10	25	50	100	200	400	600	800	1000
Бензол	11,5	11,5	11,5	11,5	11,6	10,0	8,0	8,0	7,5	7,5
Толуол	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	10,5	8,3	8,0	7,8	7,5
Хлороформ	9,5	6,2	4,5	4,3	4,0	3,6	3,6	3,3	3,2	3,2
Четыреххлористый углерод	9,0	4,1	3,8	3,7	3,7	3,6	3,6	3,3	3,2	3,2
ТБФ+бензол	—	—	—	50,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
ТБФ+толуол	—	—	—	50,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
ТБФ+хлороформ	10,5	9,5	9,0	8,4	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
ТБФ+четыреххлори- стый углерод	—	—	49,0	43,5	20,0	19,5	19,5	19,0	19,0	18,2

Из приведенных результатов видно, что лучшим экстрагентом является ТБФ. Коэффициент распределения мышьяка в хлороформе и четыреххлористом углероде имеет наименьшее значение. Во всех случаях с увеличением концентрации мышьяка наблюдается уменьшение коэффициента распределения. Однако при экстракции бензолом и толуолом он остается постоянным в довольно широком интервале концентрации мышьяка.

Исходя из численного значения коэффициента распределения легко рассчитать, что до 100 мг мышьяка можно экстрагировать тремя последовательными экстракциями бензолом или толуолом. При этом экстракция составляет 99,3%. Экспериментальные и расчетные данные хорошо совпадают.

С целью подбора специфического растворителя для трехвалентного мышьяка было изучено поведение при экстракции и других элементов (Sb, Te, Se, Fe). Процесс проводили в тех же условиях, что и при экстрагировании мышьяка. Результаты суммированы в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Экстрагируемость некоторых элементов

Состав смеси: Sb — 10 мг, Te — 5 мг, Se — 5 мг, Fe — 100 мг

Растворитель	Найдено Sb, мг		Найдено Te, мг		Найдено Se, мг		Найдено Fe, мг	
	Фаза*							
	органи- ческая	водная	органи- ческая	водная	органи- ческая	водная	органи- ческая	водная
Бензол	—	10,0	—	4,98	—	4,95	—	99,3
Толуол	—	9,95	—	5,0	—	5,05	—	99,5
Четыреххлористый углерод	—	10,03	—	5,01	—	4,97	—	99,4
ТБФ бензол (30%-ный раствор)	9,83	0,25	5,0	—	3,5	1,5	99,0	0,5
Хлороформ	—	9,89	—	5,01	—	4,95	—	100,0

* Объем водной фазы 50 мг, объем органической фазы 20 мл.

Результаты исследования показывают, что в отношении избирательности наиболее эффективны ароматические углеводороды (бензол, толуол) и хлорпроизводные алифатических углеводородов (хлороформ, четыреххлористый углерод). При экстракции трибутилфосфатом в органическую фазу вместе с мышьяком переходят почти полностью сурьма (трехвалентная), теллур (четырехвалентный) и железо (трехвалентное). Селен экстрагируется ТБФ при-

мерно на 70%, но при реэкстракции водой селен частично остается в органической фазе. Следовательно, несмотря на высокий коэффициент распределения, ТБФ нельзя применять для извлечения трехвалентного мышьяка, так как ТБФ образует экстрагирующиеся комплексы со многими другими металлами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ минерального сырья. Под редакцией Ю. Н. Книповича и др. Госхимиздат, 1956.
2. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. Metallurgizdat, 1963.
3. Гиллебранд В. Ф. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1960.
4. Дж. Моррисон, Г. Фрейзер. Экстракция в аналитической химии. Госхимиздат, 1960.

С. А. БРУНС

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА И ЛИТИЯ

Определение бора в угольных электродах

В литературе описаны некоторые полуколичественные методы определения бора и более точные методы, требующие применения медных электродов, однако массовое применение угольных электродов, содержащих бор, значительно упрощает задачу, но применение этих электродов требует исключения тех количеств бора, которые содержатся в электродах.

Согласно нашей методике эталоны составляются на основе растертого вещества электродов, в которое вводится известное количество бора. В качестве элемента сравнения применяется бериллий, вводимый в буферную смесь на основе угольного порошка, смешанного с углекислым стронцием. Углекислый стронций стабилизирует температуру пламени дуги и способствует одновременному поступлению в пламя дуги бора и бериллия. При определении бора использовалась дуга переменного тока при силе тока 15 а и напряжении 220 в. Фотография спектров осуществляется на спектрографе ИСП-22 при экспозиции 3,5 мин.

Фотографируются спектры серии эталонов, затем на той же пластинке спектр материала электродов и после этого серия образцов. При фотометрировании измеряется относительная интенсивность спектральных линий бора и бериллия в эталонах, образцах и материале электродов. Таким образом определяется содержание бора в эталонах, образцах и материале электродов, что дает возможность исключать в исследуемых образцах влияние тех количеств бора, которые содержатся в электродах.

Определение лития

Методы определения лития в рудах описаны во многих работах, но, к сожалению, большинство из них предполагает метод фотометрии пламени [1—4], которая заключается в необходимости перево-

да проб в растворы. Ряд работ относится к методам прямого определения лития в рудах и горных породах [5—7].

А. К. Русанов рекомендует введение в образцы сернокислого калия и применение неактивизированной горизонтальной дуги переменного тока. Эта методика приводит к наиболее благоприятным условиям проведения анализа, но не исключает значительности влияния валового состава проб. Кроме того, указанная методика основывается на применении больших количеств эталонов для каждой серии анализов (150—220 мг), эталоны фотографируются через ступенчатый ослабитель, в результате чего на фотопластинке уместается меньшее количество спектров. Некоторые моменты методики описаны настолько туманно, что остаются непонятными: методика рекомендует поддерживать постоянным межэлектродный промежуток и выдерживать экспозицию фотографирования до самопроизвольного гашения дуги, но при постоянстве межэлектродного промежутка самостоятельного гашения дуги не может быть.

Настоящая работа устраняет недостатки методики А. К. Русанова и предлагает метод определения лития без перевода последнего в жидкую фазу. Определение лития выполняется следующим образом. Образцы сжигаются в горизонтальной дуге переменного тока при силе тока 15 а и напряжении 220 в. Регулировка тока осуществляется специальным реостатом. Экспозиция фотографирования была определена экспериментально и равнялась 3,5 мин. Спектры фотографировались на спектрографе ИСП-22. Эталоны готовились на основе полевого шпата, в который вводились определенные количества лития. Полученные эталоны растирались в агатовой ступке. Проверка правильности изготовления эталонов осуществлялась построением градуировочного графика, который должен быть выражен линейной зависимостью логарифмов почернения спектральных линий от логарифмов концентрации лития в эталонах. При наличии существенных отклонений от линейности эталоны изготавливались заново.

Буферная смесь изготавливалась на основе угольного порошка, который смешивался с углекислым калием и окисью индия. Полученная смесь растиралась со спиртом 30—40 мин. Вещества набивались в два электрода в количестве 20 мг пробы и 20 мг буферной смеси. Фотометрировались следующие спектральные линии: индия 3039,36 Å, лития 3232,61 Å (при содержаниях окиси лития до 1%), индия 3039,36 Å и лития 2741,31 Å (при содержаниях окиси лития более 1%). Результаты определения лития в рудах, золах углей и продуктах их обогащения приведены в табл. 1.

Как следует из таблицы, метод позволяет определять литий в рудах, золах углей и продуктах их обогащения с точностью на 5% относительных.

Результаты наших измерений сопоставлялись с результатами фотометрии пламени и химических методов. Оба последних метода требуют значительно большей затраты времени, чем метод эмис-

сионного спектрального анализа. Все три метода дают приблизительно одинаковые результаты. Сопоставление указанных методов приведено в табл. 2 (ошибки определялись относительно химического метода).

Таблица 1
Результаты определения лития в рудах, золах углей и продуктах их обогащения

Взято, %	Получено, %	Относительные ошибки в %
0,332	0,31	-7
0,72	0,70	-3
0,72	0,79	+9
0,63	0,66	+5
1,26	1,32	+5
1,446	1,45	+0,3
1,45	1,51	+4
2,53	2,63	+4
2,89	2,89	0
5,06	4,68	-7,5
5,8	6,02	+3,8

Таблица 2
Сопоставление аналитических методов определения лития

Спектральный метод, %	Фотометрия пламени, %	Химический метод, %	Относительные ошибки, %	
			спектрального метода	фотометрии пламени
4,57	4,67	4,6	-0,4	+0,8
4,17	4,11	4,1	+1,7	+0,2
3,8	3,56	3,6	+6	-1,1
2,19	2,34	2,3	-5	+1,7
1,45	1,698	1,6	-9	+7
0,832	0,91	0,9	-8	+1
0,26	0,32	0,28	-7	+14

Методика определения лития

Эталоны изготавливаются на основе полевого шпата. Полевой шпат измельчается до 0,074 мм. В полученный порошок вводится литий в виде углекислого лития и растирается со спиртом в агатовой ступке 30—40 мин. При последующем разбавлении получаем серию эталонов с различным содержанием лития. Эталоны сжигаются в неактивизированной дуге переменного тока. Спектры фотографируются на спектрографе ИСП-22 и фотометрируются на микрофотометре МФ-2.

Буферная смесь готовится на основе угольного порошка с сернокислым калием и окисью индия, которая растирается со спиртом 30—40 мин. Затем берутся навески по 40 мг для каждого эталона и

для каждого образца, которые смешиваются с равными количествами буферной смеси. Эти навески распределяются на четыре части и набиваются в четыре электрода.

Электроды сжигаются в горизонтальной дуге переменного тока при силе тока 15 а и напряжении 220 в. Экспозиция фотографирования спектров 3,5 мин при неизменном межэлектродном промежутке, а затем до самопроизвольного гашения дуги.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боровик-Романова Т. Ф. Спектрально-аналитическое определение щелочных и щелочно-земельных элементов. Изд-во АН СССР, 1956.
2. Полуэктов Н. С. Экспрессные методы анализа при помощи фотометрии пламени и цветной металлургии, Металлургиздат, 1958.
3. Полуэктов Н. С. Фотометрия пламени. Госхимиздат, 1959.
4. Полуэктов Н. С. Фотометрия пламени. «Заводская лаборатория», т. 21, стр. 1043, 1955.
5. Алексеева В. М., Русанов А. К. Спектральный метод количественного определения бериллия в рудах и минералах. Журнал аналитической химии, т. 12, стр. 23, 1957.
6. Боровик С. А. Спектральный анализ в применении к изучению состава минерального сырья. Третья Всесоюзная конференция по аналитической химии. Изд-во АН СССР, 1943.
7. Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов. Госгеолтехиздат, 1960.

Н. А. СУВОРОВСКАЯ, К. В. МИНОСЯН

ЭКСПРЕСНЫЙ ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

Как известно, для определения золота наиболее часто применяется метод пробирного анализа. Однако данный метод не лишен некоторых недостатков: он трудоемкий, требует специального оборудования и не всегда дает хорошие результаты, особенно в случае проб сложного вещественного состава.

Ввиду этого последнее время ищутся иные способы анализа золотосодержащих продуктов, из которых наиболее перспективными являются оптические методы с предварительным выделением и концентрированием золота методом жидкостной экстракции. Применение последней имеет ряд преимуществ, так как содержание золота обычно незначительно и химические методы, основанные на реакциях осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления для выделения благородного металла не применимы.

При правильном выборе экстрагента полученные экстракты могут спектрофотометрироваться.

В качестве реагентов, которые образуют с золотом соединения, экстрагируемые органическими растворителями, были предложены полиэтиленгликоль-400 и полиэтиленгликоль-1000; установлено,

что золото (III) в присутствии ПЭГ-400 экстрагируется из солянокислых растворов селективно, и таким путем его можно отделить от ряда элементов: железа, кобальта, никеля, марганца, палладия, платины и родия [1]. В настоящей работе была изучена возможность использования полиэтиленгликоля с более высоким молекулярным весом, а именно ПЭГ-4000 для материалов сложного состава, содержащих, в частности, селен и теллур.

Для установления оптимальных условий экстракции золота были проведены опыты с солянокислыми растворами, содержащими золото в различных количествах. К данным растворам добавляли 5 мл 10%-ного водного раствора (или раствора в хлористом метиле) ПЭГ-4000, 5 мл соляной кислоты (удельный вес 1,19), 3 мл азотной кислоты (удельный вес 1,4) и доводили водой до объема 50 мл, трехкратно экстрагировали золото хлористым метилом порциями по 3 мл каждая. После разделения фаз органические экстракты собирали в мерные колбы на 10 мл, доливали изоамиловым спиртом до метки, хорошо перемешивали, фильтровали через сухую фильтробумажную массу в сухие пробирки. Прозрачный экстракт спектрофотометрировали в кювете $l=1$ см. Исследование показало, что экстракты подчиняются закону Ламберта-Беера, максимум светопоглощения находится при длине волны, равной 325 мк.

Были проведены опыты по изучению влияния на оптическую плотность золотых растворов различных факторов (табл. 1).

Таблица 1

Изменение оптической плотности в зависимости от концентрации соляной кислоты и ПЭГ-4000 в хлористом метиле

Количество золота в растворе 200γ; добавлено азотной кислоты (1,4) 2 мл; общий объем раствора 50 мл

№ опыта	Введено соляной кислоты (1,19), мл	Введено 10%-ного раствора ПЭГ-4000	Оптическая плотность раствора
1	2	5	0,52
2	4	5	0,56
3	6	5	0,60
4	8	5	0,60
5	10	5	0,60
6	12	5	0,60
7	14	5	0,56
8	16	5	0,50
9	6	20	0,60
10	6	10	0,59
11	6	5	0,60
12	6	4	0,61
13	6	3	0,59
14	6	2	0,60
15	6	1	0,58
16	6	0,1	0,50

Из приведенных данных видно, что концентрация соляной кислоты оказывает некоторое влияние на оптическую плотность растворов, которая должна быть не менее чем 4%-ной по HCl , а концентрация ПЭГ-4000 существенного значения не имеет. Было установлено, что наиболее удобно работать с 1%-ным раствором этого реагента в хлористом метиле.

Для выявления влияния на определение золота, селена и теллура были проведены опыты с растворами, содержащими эти элементы, в условиях, аналогичных принятым для золотых растворов, причем было установлено, что селен (IV) и теллур (IV) в количествах до 100 мг в объеме 50 мл при длине волны, равной 325 мкм, не имеют светопоглощения¹.

Следовательно, на спектрофотометрирование золота они влияния не оказывают. Установлено также, что эти элементы не действуют на экстрагируемость золота, вследствие чего данный метод вполне применим к определению золота в материалах, содержащих селен и теллур.

Была изучена возможность определения золота в растворах сложного состава, содержащих кроме драгоценного металла, селена и теллура, мышьяк (трехвалентный), железо (трехвалентное), сурьму (трехвалентную), медь (двухвалентную), цинк и никель. С этой целью к пробам растворов, содержащим эти компоненты в различных количествах, добавляли по 10 мг царской водки, упаривали на водяной бане до состояния влажных солей, три раза выпаривали с соляной кислотой, к остатку прибавляли 20 мл соляной кислоты (удельный вес 1,19), 100 мл горячей воды, нагревали до полного растворения солей и осаждали сумму элементов — золото, селен и теллур десятью миллилитрами 20%-ного солянокислого гидразина, нагревали до кипения и оставляли на ночь для полной коагуляции. Осадки отфильтровывали через тигли Гуча, промывали 4%-ной соляной кислотой, фильтры с осадками переносили в стаканы, в которых проводилось осаждение, растворяли при нагревании в 20 мл царской водки. Затем растворы отфильтровывали от асбеста, фильтраты упаривали на водяной бане досуха, приливали 3 мл азотной кислоты (удельный вес 1,40), 6 мл соляной кислоты (удельный вес 1,19), доводили объем до 50 мл и экстрагировали в делительной воронке тремя порциями по 3 мл каждая раствора ПЭГ-4000 в хлористом метиле. Экстракт доводили изоамиловым спиртом до объема 10 мл, фильтровали через сухую фильтробумажную массу и спектрофотометрировали в кювете $l=1$ см, при длине волны 325 мкм. Результаты приведены в табл. 2.

Из приведенных результатов ясно, что средняя относительная ошибка не превышает 6% даже в случае значительного содержания примесей в растворе и, следовательно, метод может быть применен для практической работы, что было подтверждено анализами проб руды сульфидной и окисленной сложного состава с содержанием

¹ Содержание золота в исследуемых растворах равнялось 0,38 мг.

Таблица 2

Определение золота в растворах сложного состава

Содержание, мг								Содержание Au, мкг	Определено Au, мкг	Относительная ошибка, %
Se	Te	As	Sb	Cu	Zn	Ni	Fe			
10	10	10	10	10	10	10	10	50	51,05	2,1
10	10	10	10	10	10	10	10	100	102,0	2,0
10	10	10	10	10	10	10	10	200	201,5	0,75
20	20	20	20	20	20	20	20	50	51,2	2,4
50	50	50	50	20	20	20	50	50	52,5	5,0
20	20	20	20	20	20	20	20	100	101,0	1,0
50	50	50	20	20	20	20	50	100	102,5	2,5
50	50	50	50	20	20	20	50	200	203,0	1,5
50	50	100	50	20	20	20	100	50	53,0	6,0
50	50	100	50	20	20	20	100	100	103,1	3,1
50	50	100	50	20	20	20	100	200	205,0	2,5

золота согласно данным пробирного анализа в первой 31,5 г/т, во второй 9,5 г/т.

Предварительно пробы разлагали царской водкой, затем обрабатывали смесью плавиковой и серной кислот, упаривали до паров SO_3 , остаток сплавляли с пироксерноокислым натрием, растворяли в соляной кислоте (1:3) и в объединенном растворе определяли золото, как описано выше.

Другой способ разложения основан на действии концентрированной серной кислоты [2—4] и последующей обработке остатка после сульфатизации царской водкой. Описанным методом было найдено содержание золота (среднее из трех определений): для первой пробы 31,7 г/т, для второй 9,6 и для третьей 9,5 г/т, т. е. относительная ошибка определения не превышает 1%.

Таким образом, доказано, что экстракционно-спектрофотометрический метод с применением ПЭГ-4000 вполне может быть рекомендован для определения золота в сложных золотосодержащих материалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Ziegler, Z. anal Chem 182, 166, 1961.
2. Анисимов С. М. Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. «Цветные металлы», № 10—11, 12, 1941.
3. Бухарин А. Ф. Горное дело, обогащение и металлургия цветных металлов. Сб. научных трудов ВНИИЦветмета, № 6 (428). Металлургияиздат, 1959.
4. Гецкин Л. С. и др. Обогащение и металлургия цветных металлов. Сб. научных трудов ВНИИЦветмета, № 3 (44). Металлургияиздат, 1958.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЦИОНАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ПРОМПРОДУКТОВ В СХЕМАХ ФЛОТАЦИИ ФАБРИК

При анализе флотационных схем действующих фабрик очень важными вопросами с точки зрения улучшения технологических показателей являются циркуляция промпродуктов и подача их в определенные циклы схемы. В настоящее время смешение продуктов стараются производить таким образом, чтобы содержание полезного минерала в них было примерно одинаковым [1]. Однако известно, что промпродукты с одинаковым содержанием полезного компонента обладают различной флотиремостью. Циркуляция промпродуктов и направление их в определенные точки процесса, как это показано в ряде работ [2, 3], оказывает существенное влияние на технологические показатели, получаемые по всей схеме.

Целесообразность смешения продуктов для их совместной флотации с точки зрения наиболее полного извлечения ценного компонента определяется близостью коэффициентов кинетики флотации. В этом случае на данном фронте флотации извлечение в каждой камере по каждому продукту будет одинаковым и не произойдет потерь при флотации того продукта, который флотируется медленнее. В случае наличия взаимного влияния минеральных компонентов или частиц определенной крупности на кинетику флотации другого продукта возникает более сложная задача, которая должна решаться на основе технологических соображений.

В качестве примера приведены результаты исследования влияния хвостов доводки шеелитовой флотации на основную флотацию на Тырнаузской обогатительной фабрике.

Был проведен минералогический анализ питания основной шеелитовой флотации и хвостов флотации в отдельном цикле. Данные анализа представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что количество пироксена в процессе флотации осталось почти без изменения. Содержание кварца уменьшилось с 21,93 до 4,80%. Содержание граната также уменьшилось в хвостах флотации отдельного цикла с 21,24 до 9,40%.

В процессе флотации произошло накопление флюорита и кальцита, т. е. эти минералы фактически не попадали в концентраты основного цикла. Роговики полностью сфлотировались, так как в хвостах флотации отдельного цикла их не обнаружено. Остальные минералы представлены незначительно (1,14% и меньше) и в процессе флотации оставались в хвостовых продуктах.

Из анализа шлифов классов +0,147 и +0,074 мм хвостов флотации в отдельном цикле видно наличие единичных зерен свободного шеелита размером 0,12 мм и сростков с породой (размером 0,04—0,1 мм и несколько больше) в количестве 4—5 на шлиф. В классе —0,074 мм сростков не обнаружено. Попадаются один-два зерна на шлиф свободного шеелита размером 0,04×0,08 мм.

Изменение содержания WO_3 в хвостах флотации в отдельном цикле в пределах 0,13—0,30% мало влияет на ее флотируемость. Присадка хвостов флотации в отдельном цикле к питанию основной флотации или контрольной флотации не снижает извлечения WO_3 , но резко ухудшает качество концентрата и селективность флотации (табл. 2 и рис. 1).

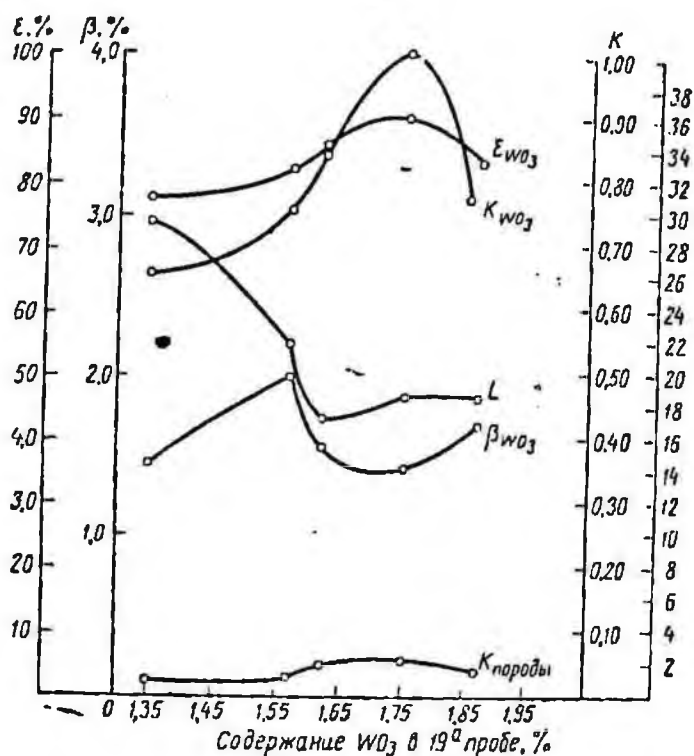


Рис. 1. Влияние соотношения свежей рудной пульпы (97 % по весу) и хвостов доводки (3% по весу) при различных содержаниях WO_3 в хвостах доводки

Увеличение относительного количества хвостов флотации в отдельном цикле в питании ухудшает селективность без заметного изменения извлечения и скорости флотации шеелита (рис. 2).

Коэффициент кинетики флотации шеелита из хвостов флотации в отдельном цикле меньше коэффициента кинетики исходного питания основной флотации и даже контрольной. В связи с этим целесообразно направление хвостов флотации в отдельном цикле в одну из камер контрольной флотации. Сравнение коэффициентов кинетики и селективности показывает, что направление хвостов флотации в отдельном цикле в 6—8-ю камеры контрольной флотации наиболее целесообразно.

Нами была сделана попытка разделения хвостов флотации в отдельном цикле на два класса +0,074 и -0,074 мм и совместной флотации песковой части с питанием основной флотации и шламо-

вой части с питанием контрольной флотации (табл. 3). При этом наблюдалось менее резкое снижение селективности от присадки хвостов флотации в отдельном цикле.

Однако подобное решение вопроса относительно направления хвостов флотации в отдельном цикле не снижает возможности накопления кальцита и флюорита в цикле основной флотации. Необ-

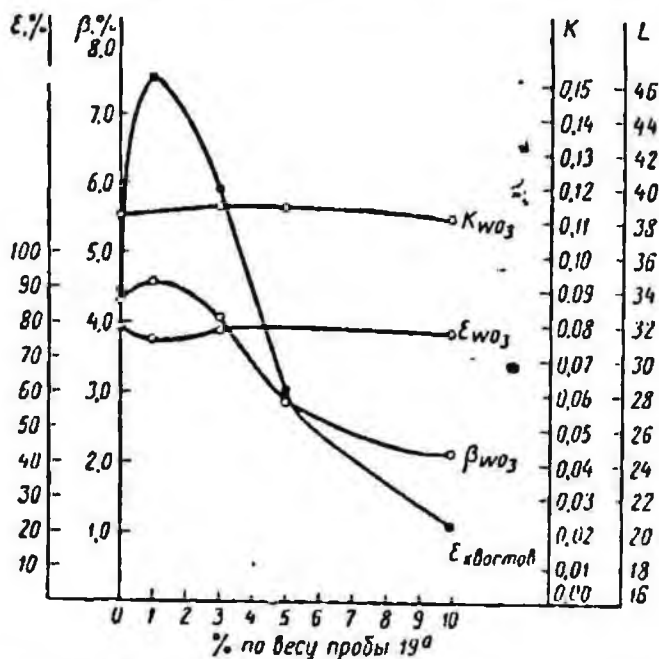


Рис. 2. Влияние различного соотношения свежей рудной пульпы и хвостов доводки при постоянном содержании WO_3 в исходном продукте

Таблица 3

Влияние хвостов флотации в отдельном цикле на флотлируемость питания основной шеелитовой флотации

Наименование показателей	Исходная руда	Исходная руда + хвосты флотации в отдельном цикле (фракция + 0,074 мм)	Камерный продукт 5 камеры 5 ряда	Камерный продукт 5 камеры 5 ряда + хвосты флотации в отдельном цикле (фракция — 0,074 мм)
γ , %	11,47	12,50	7,7	12,2
β_{WO_3} , %	1,93	1,66	0,284	0,319
ϵ_{WO_3} , %	90,3	90,15	49,46	60,7
ϵ_n , %	11,13	12,20	7,7	12,2
K_{WO_3}	1,0323	1,0079	0,2979	0,4070
K_n	0,0515	0,0565	0,0383	0,0563
L	20,5	17,85	8,60	7,22

Таблица 1

Минералогический анализ питания основной шеелитовой флотации
и хвостов флотации в отдельном цикле

Минерал	Содержание, %	
	питание основной шеелитовой флотации	хвосты флотации в отдельном цикле
Шеелит	0,42	0,40
Пироксен	31,48	28,90
Кварц	21,93	4,80
Гранат	21,24	9,40
Флюорит	0,86	17,70
Кальцит	7,80	37,0
Роговики	13,95	—
Волластонит	0,76	—
Плагиоклаз	1,14	1,00
Повеллит	—	0,80
Итого	100,0	100,0

ходима разработка технологического приема для вывода этих минералов путем специальной флотации хвостов флотации в отдельном цикле.

Сравнение флотуемости исходного питания и хвостов флотации в отдельном цикле в лабораторных условиях (табл. 2) показывает, что при флотации хвостов флотации в отдельном цикле выход концентрата значительно выше, а селективность процесса хуже, чем при флотации исходного питания. Это объясняется высоким содержанием флюорита и кальцита, который переходит в ценный продукт.

Таблица 2

Флотуемость исходного питания и хвостов флотации в отдельном цикле

Наименование показателей	Исходная руда	Хвосты флотации в отдельном цикле	Питание четвертого ряда	Содержание WO_3 (%) в хвостах флотации в отдельном цикле				
				0,135	0,205	0,210	0,255	0,305
γ , %	11,47	33,6	14,86	13,7	37,7	23,3	22,2	26,7
β , %	1,93	0,437	0,84	0,32	0,35	0,475	0,575	0,60
ϵ_{WO_3} , %	90,3	57,25	86,4	37,3	64,0	53,9	54,3	58,2
ϵ_n , %	11,18	33,52	14,95	13,7	37,6	23,2	22,0	26,7
K_{WO_3}	1,0323	0,3691	0,8665	0,2027	0,4437	0,3363	0,3401	0,3788
K_n	0,0515	0,1773	0,0698	0,064	0,2048	0,1146	0,1079	0,1349
L	20,5	2,08	12,45	3,17	2,11	2,92	3,15	2,80

ЛИТЕРАТУРА

1. Разумов К. А. Проектирование обогатительных фабрик. Изд-во «Недра», 1965.

2. Козин В. З. Математическое описание процесса флотации с помощью уравнения множественной корреляции. Изв. высших учебных заведений. «Горный журнал», № 4, 1964.

3. Барский Л. А., Васильев В. С., Осипова Т. В., Хареева Т. А. Статистический анализ цикла шеслитовой флотации на Тырнауэзской обогатительной фабрике. В сб. «Математическое описание процессов обогащения, ЦИИИИЦветмет, 1967.

Применение поглощения γ -излучения для анализа продуктов переработки руд. Плаксин И. Н., Анчевский Э. В., Старчик Л. П. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 3—7.

В работе изложена методика определения тяжелых элементов в продуктах переработки руд по поглощению мягкого гамма-излучения. Приведены результаты промышленных испытаний и внедрений. Периоды чувствительности — десятые доли процента. Статья предназначена для работников радиометрических лабораторий горнообогатительных комбинатов. Таблиц нет. Иллюстраций — 4. Библиографий — 2.

Нейтронный активационный анализ марганца в рудах и продуктах их переработки и факторы, влияющие на точность анализа. Плаксин И. Н., Кузьмичев А. П., Мирзаахметов М.-К., Старчик Л. П. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 7—14.

В работе изложена методика определения марганца в рудах и продуктах обогащения с помощью активации на тепловых нейтронах и регистрации гамма- и бета-излучения. Особенно тщательно исследованы факторы, влияющие на точность анализа: самоэкранирование облучающего нейтронного потока и самопоглощение наведенной активности веществом пробы, а также влажность и крупность анализируемого материала. Проведена теоретическая и практическая оценка коэффициентов самоэкранирования и самопоглощения. Предлагаемый метод учета мешающих факторов позволяет проводить активационный анализ при больших содержаниях марганца и значительных навесках. Статья предназначена для работников лабораторий, научных и производственных организаций. Таблиц нет. Иллюстраций — 7. Библиографий — 5.

Определение циркония и церия в рудах активационным анализом на быстрых нейтронах. Плаксин И. Н., Орифходжиев У., Тустановский В. Т. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 15—17.

В статье рассмотрен метод определения циркония и церия, основанный на применении активационного анализа, на быстрых нейтронах с помощью ускорителя (генератора) нейтронов. Дана схема установки, с помощью которой можно реализовать рассматриваемый метод. Полученная чувствительность позволяет применить метод для определения указанных элементов в рудах и продуктах их переработки. Статья предназначена для широкого круга аналитиков. Таблиц нет. Иллюстраций нет. Библиографий — 3.

Применение характеристического излучения, возбуждаемого тулием-170, для определения вольфрама в сухих продуктах обогащения. Плаксин И. Н., Андреевский Е. И., Иващенко Г. А., Михайлов Г. И., Старчик Л. П. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 18—23.

В статье приводится метод возбужденной рентгеновской флуоресценции от радиоактивного изотопа тулия-170 для определения вольфрама. По определению вольфрама от 0,3 до 25% в сухих пробах, содержащих молибден до 1%, по указанной методике были проведены промышленные испытания, показавшие, что средняя относительная погрешность анализа по сравнению с химическим составлением 6,5—7%.

Работа предназначена для широкого круга аналитиков. Таблиц — 2. Иллюстраций — 3. Библиографий — 7.

Определение свинца и вольфрама в рудах и продуктах обогащения методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Плаксин И. Н., Андреевский Е. И., Асриева В. Д., Старчик Л. П. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, 24—30.

В работе изложена методика определения содержания свинца и вольфрама в промышленных образцах проб с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного анализа.

Получены градуировочные графики на основе искусственно приготовленных проб из препаратов PbS , CaO и WO_3 .

Исследовано влияние крупности, влажности и присутствия в пробе цинка и меди на точность анализа.

Статья предназначена для работников лабораторий, научных и производственных организаций. Таблиц — 4. Иллюстраций — 5. Библиографий — 6.

Определение содержания свинца методом поглощения гамма-квантов с использованием К-скачка поглощения. Плаксий И. И., Михайлов Г. И., Старчик Л. П. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 30—33.

В статье рассмотрен метод определения свинца, который основан на применении поглощения рентгеновского излучения, возбуждаемого радиоактивным изотопом.

Рассмотрена кратко теория ошибок метода. Дана схема установки, с помощью которой можно реализовать рассматриваемый метод.

Порог чувствительности при определении свинца равен 0,06%. Средняя относительная погрешность при содержании свинца 3% составляет 3%. Статья предназначена для широкого круга аналитиков. Таблиц нет. Иллюстраций — 3. Библиографий — 3.

О методах определения редких элементов. Суворовская Н. А. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 34—35.

В статье приведены данные о значении редких элементов для ряда отраслей промышленности и контроля процесса их производства, к которому предъявляются весьма высокие требования. Перечисляются новые направления, внедряемые в технологию получения особо чистых веществ, что связано с особыми требованиями к методам контроля в отношении их чувствительности. Отмечается большая зависимость от ряда переменных условий, что делает необходимым глубокое изучение применяемых способов и реакций, положенных в основу их. Перечисляются основные факторы, которые аналитики должны учитывать в каждом конкретном случае. Таблиц нет. Иллюстраций нет. Библиографий нет.

К вопросу определения рения в растворах. Суворовская Н. А., Шихова В. В., Домарева Н. В. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 35—38.

Для определения малых количеств рения в растворах в статье описывается наиболее чувствительный, экстракционно-спектрофотометрический метод, основанный на реакции восстановления теллура двухлористым оловом до свободного в присутствии рения, играющего в данном случае роль катализатора.

С целью уточнения данной методики была изучена зависимость определения рения от количества теллурата натрия.

Было установлено влияние кислотности среды на ход анализа. Для отделения молибдена от рения предложено осаждение последнего в виде ксантогената с последующей экстракцией полученного соединения четыреххлористым углеродом. Таблиц — 2. Иллюстраций — 3. Библиографий — 2.

Применение подкисленных растворов тиомочевины в качестве десорбента рения. Суворовская Н. А., Шихова В. В., Шмаринова И. А., Караваяева С. Д. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 39—41.

В статье даны оптимальные условия десорбции рения с анионита АВ-17 подкисленным раствором тиомочевины. Описано влияние SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- -ионов на процесс десорбции. Установлена возможность регенерации рения и тиомочевины из десорбента. Работа представляет интерес для технологов и химиков-аналитиков. Таблиц нет. Иллюстраций — 4. Библиографий — 6.

Изучение механизма экстракции десорбированного рения методом инфракрасной спектроскопии. Караваяева С. Д., Шоканов А. К. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 42—44.

Исследование проводилось на двухлучевом регистрирующем спектрофотометре ИКС-14. Была обнаружена полоса поглощения 1256 см^{-1} , относящаяся к связанной группе трибутилфосфата, характерная для водородной связи. Полученные результаты дают основание полагать, что молекула трибутилфосфата связана через водородный мостик с рениевой кислотой и при экстракции последней образуется соответствующий комплекс. Таблиц нет. Иллюстраций — 2. Библиографий — 7.

К вопросу определения состава тиомочевинного комплекса рения. Суворовская Н. А., Шихова В. В., Шмарнинова И. А., Караваева С. Д. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 45—48.

В работе применен метод изомольярных серий Остромысленского-Жоба с целью установления состава (формулы) тиомочевинного комплекса рения, имеющего большое значение в аналитической химии. Установлено влияние концентрации раствора тиомочевины на образование устойчивого комплекса с рением при длине волны 390 м.к. Работа представляет интерес для широкого круга химиков-аналитиков. Таблиц — 3. Иллюстраций — 1. Библиографий — 2.

Экстракция редких земель из азотнокислых растворов смесью экстрагентов. Суворовская Н. А., Кузнецова Ю. С. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 48—52.

В работе изучено влияние добавок трибутилфосфата (ТБФ) на экстракцию редких земель растворами д-(2-этилгексил) фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в керосине. Установлено, что прибавление к Д2ЭГФК или ее растворам в керосине ТБФ сопровождается уменьшением экстракции редких земель. Введение ТБФ в органическую фазу в ряде случаев повышает извлечение лишь в присутствии высаливателя. Таблиц нет. Иллюстраций — 2. Библиографий — 5.

К вопросу определения суммы редких земель комплексонометрическим методом. Кузнецова Ю. С. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 52—54.

В статье рассматривается возможность применения комплексонометрического метода определения с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора суммы редких земель. Установлено, что метод характеризуется значительной ошибкой при определении суммы РЗЭ, когда анализируемые продукты содержат различные соотношения отдельных редкоземельных элементов, что обычно имеет место в процессах технологического передела. Определение индивидуальных РЗЭ или продуктов с постоянным соотношением отдельных РЗЭ дает вполне удовлетворительные результаты. Таблиц — 1. Иллюстраций нет. Библиографий — 1.

Определение таллия в марганцевой руде спектрофотометрическим методом. Шихова В. В., Шмарнинова И. А. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 54—56.

В данной статье описан спектрофотометрический метод определения таллия. Принцип метода заключается в получении комплексного соединения таллия с родамином Б и последующей экстракцией его бензолом. Рекомендуются методика весьма избирательна по отношению к сопутствующим элементам, была проверена как на синтетической смеси, так и на марганцевой руде, содержащей таллий. Работа может быть рекомендована для широкого круга аналитиков. Таблиц — 1. Иллюстраций — 2. Библиографий — 1.

К вопросу определения таллия с метиловым фиолетовым. Суворовская Н. А., Кузнецова Ю. С., Михайловская М. И. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 56—59.

В статье рассматривается возможность применения методики определения таллия с метиловым фиолетовым в фосфорнокислых растворах. Установлено, что на данное определение существенное влияние оказывают концентрации фосфорной кислоты, ионов хлора и железа. Описанная в статье методика предусматривает определение таллия с учетом влияния указанных факторов. Таблиц нет. Иллюстраций — 1. Библиографий — 8.

Определение таллия методом эмиссионного спектрального анализа. Брунс С. А. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 59—61.

В статье рассматриваются недостатки применяемых в настоящее время методов спектрального определения таллия и указываются пути устранения некоторых из них. В конце статьи приводится краткая методика спектрального определения таллия. Работа предназначена для широкого круга аналитиков. Таблиц — 1. Иллюстраций нет. Библиографий — 5.

Адсорбция гексаметафосфата натрия различными компонентами суспензии — магнетитом, породой и углем. Классен В. П., Литовко В. П., Благова З. С., Доброхотова Н. А. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, вып. 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 61—65.

Выявлены особенности характера адсорбции гексаметафосфата натрия различными компонентами суспензии (магнетитом и шламами) и продуктами обогащения. Определены удельная поверхность адсорбентов и количество адсорбированного ими реагента.

Установлено, что гексаметафосфат натрия извлекается из водной фазы при обогащении углей в тяжелой суспензии в следующих относительных количествах: на угле сорбируется 2,3%, на породе — 0,4%, на магнетите и шламах — около 97%. Адсорбция магнетитом реагента повышает гидратированность поверхности его частиц и тем самым улучшает физико-механические свойства суспензии. Таблиц — 1. Иллюстраций — 2. Библиографий — 4.

Применение попообменных смол для извлечения золота и цианида в условиях сорбционного выщелачивания. Плаксин П. Н., Зайцева С. П., Бровка и Т. Ф. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 66—76.

При выщелачивании окисленной золотосодержащей руды применены сильноосновные анионообменные смолы АМ и АМП, содержащие в качестве ионогенных групп четвертичные аминовые и пиридовые группы соответственно.

Совмещение по времени процессов выщелачивания и сорбции (сорбционное выщелачивание) с применением указанных смол позволило значительно увеличить скорость растворения золота (в 2 раза) при одновременном увеличении извлечения его на 1—2%.

В результате проведенных исследований показана возможность применения ионообменных смол для очистки сточных вод от токсичных соединений ($\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, CN^-).

Для уменьшения количества циклов, необходимых для полного удаления свободных циан-ионов, показана необходимость связывания их в комплексы неблагородных металлов (медный или цинковый), смкость анионитов по которым значительно выше, чем по свободным ионам CN^- . Таблица — 2. Иллюстраций — 9. Библиографий — 14.

Определение некоторых флотационных реагентов спектрофотометрическим методом. Суворовская Н. А., Шихова В. В. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 77—90.

Разработана высокочувствительная спектрофотометрическая методика раздельного определения бутилового ксантогената калия и диксантогената с предварительным экстракционным разделением собирателей и спектрофотометрированием ксантогената в водной фазе при волне 301 мкм и диксантогената в органической при волне 280—290 мкм.

В методике разработаны условия устранения мешающего влияния ксантогенатов меди и железа, состоящие в экстракции указанных соединений из органической фазы аммиаком (ксантогенат меди), а также смесью среднего виннокислого аммония с аммиаком (ксантогенат железа). Таблиц — 4. Иллюстраций — 8. Библиографий — 25.

Определение таптала и ниобия методом эмиссионного спектрального анализа. Брунс С. А., Фунберг Е. П. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 91—93.

В статье изложены применяемые в настоящее время методы спектрального определения таптала и ниобия, указываются их недостатки и пути устранения этих недостатков. В конце работы приведена краткая методика спектрального определения таптала и ниобия. Работа предназначена для широкого круга аналитиков. Таблиц — 4. Иллюстраций нет. Библиографий — 9.

Экстракционное выделение мышьяка III. Миносян К. В., Суворовская Н. А. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 94—97.

Описаны результаты опытов экстракции хлорида мышьяка различными растворителями из растворов сложного состава. Установлено влияние различных факторов на процесс и рекомендованы оптимальные условия процесса. Таблиц — 2. Иллюстраций — 1. Библиографий — 4.

Спектральное определение бора и лития. Брунс С. А. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 97—100.

Разработан метод определения бора в угольных электродах, содержащих некоторое количество бора. Рассмотрены недостатки применяемых в настоящее время методов спектрального определения лития и указаны пути их устранения. Работа предназначена для широкого круга аналитиков. Таблиц — 2. Иллюстраций нет. Библиографий — 8.

Экспрессный экстракционно-спектрофотометрический метод определения золота. Суворовская Н. А., Миносян К. В. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 47, Изд-во «Недра», 1968, стр. 100—103.

В статье дается описание экстракционно-спектрофотометрического метода определения золота в рудах и цианистых растворах. В качестве экстрагента рекомендуется полиэтиленгликоль с молекулярным весом 4000, причем при работе с растворами золото выделяется из них без разрушения цианистых комплексов осаждением гидразином и хлористым оловом. В качестве носителя применяются селен и теллур.

Выделенное золото растворяют в царской водке, разбавляют, экстрагируют ПЭГ-4000 в хлористом метиле и спектрофотометрируют. Таблиц — 2. Иллюстраций нет. Библиографий — 4.

СОДЕРЖАНИЕ

И. Н. Плакси, Э. В. Анчевский, Л. П. Старчик. Применение поглощения γ -излучения для анализа продуктов переработки руд	3
И. Н. Плакси, А. П. Кузьмичев, М. К. Мирзаахмедов, Л. П. Старчик. Нейтронный активационный анализ марганца в рудах и продуктах их переработки и факторы, влияющие на точность анализа	7
И. Н. Плакси, У. Орифходжаев, Л. П. Старчик, В. Т. Густановский. Определение циркония и церия в рудах активационным методом на быстрых нейтронах	15
И. Н. Плакси, Е. И. Андреевский, Г. А. Ивашенко, Г. И. Михайлов, Л. П. Старчик. Применение характеристического излучения, возбуждаемого тулием-170, для определения вольфрама в сухих продуктах обогащения	18
И. Н. Плакси, Е. И. Андреевский, В. Д. Асрлева, Л. П. Старчик. Определение свинца и вольфрама в рудах и продуктах обогащения методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа	24
И. Н. Плакси, Г. И. Михайлов, Л. П. Старчик. Определение содержания свинца методом поглощения гамма-квантов с использованием K -скачка поглощения	30
И. А. Суворовская. О методах определения редких элементов	34
И. А. Суворовская, В. В. Шихова, Н. В. Домарёва. К вопросу определения рения в растворах	35
И. А. Суворовская, В. В. Шихова, И. А. Шмаринова, С. Д. Караваева. Применение подкисленных растворов тиомочевины в качестве десорбента рения	39
С. Д. Караваева, А. К. Шоканов. Изучение механизма экстракции десорбированного рения методом инфракрасной спектроскопии	42
И. А. Суворовская, В. В. Шихова, И. А. Шмаринова, С. Д. Караваева. К вопросу определения состава тиомочевинного комплекса рения	45
И. А. Суворовская, Ю. С. Кузнецова. Экстракция редких земель из азотнокислых растворов смесью экстрагентов	48
Ю. С. Кузнецова. К вопросу определения суммы редких земель комплексонометрическим методом	52

В. В. Шихова, И. А. Шмаринова. Определение таллия в марганцевой руде спектрофотометрическим методом	54
Н. А. Суворовская, Ю. С. Кузнецова, М. И. Михайловская. К вопросу определения таллия с метиловым фиолетовым	56
С. А. Брунс. Определение таллия методом эмиссионного спектрального анализа	59
В. И. Классен, В. И. Литовко, З. С. Благова, И. А. Доброхотова. Адсорбция гексаметафосфата натрия различными компонентами суспензии — магнетитом, породой и углем	61
И. Н. Плаксин, С. П. Зайцева, Т. Ф. Бровкина. Применение ионообменных смол для извлечения золота и цианида в условиях сорбционного выщелачивания	66
Н. А. Суворовская, В. В. Шихова. Определение некоторых флотационных реагентов спектрофотометрическим методом	77
С. А. Брунс, Е. И. Фунберг. Определение тантала и ниобия методом эмиссионного спектрального анализа	91
Н. А. Суворовская, К. В. Миносян. Экстракционное выделение мышьяка (III).	94
С. А. Брунс. Спектральное определение бора и лития	97
Н. А. Суворовская, К. В. Миносян. Экспрессный экстракционно-спектрофотометрический метод определения золота	100
Л. А. Барский, В. С. Васильев. Определение рационального смешения промпродуктов в схемах флотации фабрик	104

Редактор издательства *Т. А. Миронова*
Техн. редактор *Л. Н. Шиманова*
Корректор *К. С. Торопцева*

Сдано в набор 5/IV 1968 г. Подписано в печать 22/I 1969 г.
Т-02844. Формат 60×90^{1/16}. Печ. л. 7,25. Уч.-изд. л. 7,55
Бумага № 2. Индекс 3—4—1. Заказ 475/9514-11
Тираж 1200 экз. Цена 51 коп.

Издательство „Недра“.
К-12, Третьяковский проезд, д. 1/19
Типография Московского горного института,
Ленинский проспект, 6

Цена 51 коп.