

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕДИ В РУДАХ С ГАРАНТИЕЙ ВТОРОГО ЗНАКА ПРИ СОДЕРЖАНИИ ОКОЛО 0,5%

В. Б. СОКОЛОВИЧ, И. П. ОНУФРИЕНОК, Б. Н. БЕСПРОЗВАННЫХ

(Представлено профессором доктором химических наук А. Г. Стромбергом)

Некоторые производства для контроля технологического процесса нуждаются в аналитических методах повышенной точности, гарантирующих содержание сотых и тысячных долей процента определяемых компонентов. По заданию одного из горнометаллургических комбинатов нами выяснилась возможность определения в рудах меди при содержании ее порядка 0,5% с гарантией сотых процента.

При малых содержаниях определяемых компонентов повышенная точность определений обеспечивается физико-химическими методами [1]. В данном же случае при сравнительно большом содержании меди в руде требуемая точность определений ими гарантирована быть не может, что и подтвердила проверка фотоколориметрического метода, применявшегося на комбинате. Получить из указанных руд растворы с концентрациями меди, пригодными для колориметрирования, можно либо путем уменьшения исходной навески руды, что увеличивало бы ошибку взвешивания, либо путем использования малой аликвотной части, что давало бы большую ошибку разбавления. Измерение «на глаз» тысячных долей по шкале оптической плотности также понижает точность определений.

Из химических методов при массовых анализах наиболее удобно использовать объемные методы, являющиеся сравнительно быстрыми и точными. Для определения меди следовало бы использовать по нашему мнению иодометрический или иодофтористый методы, а также родановый.

Иодофтористый метод известен из литературы, как наиболее быстрый, точный и пригодный для полумикроопределения меди. В данном случае иодофтористый метод не дал, однако, желаемых результатов. Основным затруднением в работе оказалось отсутствие четкого конца при титровании и быстрое возобновление окраски крахмала, что указывало на значительную обратимость процесса. По нашему мнению обратное течение реакции могло быть вызвано:

- 1) заниженным рН среды к моменту окончания реакции (есть указания, что лучшим является рН=3,5—4 [6]);
- 2) недостаточно прочным связыванием Fe^{3+} в комплексный ион, что давало возможность железу, взаимодействуя с иодидом калия, выделять свободный иод;
- 3) завышенным рН среды в начале реакции, что препятствовало достаточно энергичному взаимодействию меди с иодидом калия, и реак-

ция не успевала пройти за время титрования. Способствовать этому могло также связывание Cu^{2+} в комплекс, адсорбция или окклюзия осадком и др.

Для устранения указанных затруднений в реакционную систему вводились некоторые буферные смеси, фтористый аммоний частично заменялся фосфорной кислотой и ее солями, винной кислотой и ее солями, подбирались индикаторы для контролирования рН и т. д.

По-видимому, решающим фактором, влияющим на условия реакции в данном случае, является количество введенного фтористого аммония, которое должно определяться содержанием в руде не только железа, но и алюминия и кремниекислоты. Произвольно завышенное введение в реакционную систему фтористого аммония должно повышать рН, замедлять взаимодействие меди с иодистым калием, растягивая конец реакции. На поведение фтористого аммония должно влиять не только содержание кремниекислоты в руде, но и состояние ее в каждой отдельной пробе, что должно определяться полнотой разложения нерастворимого остатка, т. е. условиями разложения пробы (температурой, временем и проч.).

Таким образом, если для определения меди с обычной точностью иодифтористый метод подходит, то для целей точного (гарантирующего сотые доли процента) определения меди в рудах, где ее около 0,5%, при большом содержании железа и кремниекислоты метод использован быть не может. Колебания в расходе тиосульфата на титрование, составляющие всего 0,04 мг (0,15 мл 0,01-н. раствора), не отражающиеся на результатах обычной точности, в данном случае соответствуют около 0,01% меди, делая результаты неприемлемыми.

При работе родановым методом нам казалось возможным получить более точные результаты, так как этому должно способствовать уменьшение величины γ -эквивалента меди в реакциях взаимодействия CuCNS с окислителями ($E_{\text{Cu}} = 9,081$). Однако родановый метод с восстановлением меди солянокислым гидроксилламином и перманганатометрическим окончанием также не обеспечивал требуемой точности определений.

Точнейший из химических методов — весовой анализ мог бы использоваться в данном случае при условии взвешивания конечного продукта (весовой формы) на микрохимических весах или выделения меди в весовой форме с фактором пересчета около 0,1. Обсудив известные из литературы весовые методы, мы остановились на выделении меди солью Рейнке в виде комплекса $\text{Cu}[\text{Cg}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$. Большинство встречающихся в рудах металлов не мешают определению (исключения — Hg, Ag, Te). Эмпирический фактор пересчета на медь 0,1636 [2].

Оказалось, что при извлечении меди из граммовой навески руды, содержащей около 0,5% меди, можно получить удовлетворительные по точности результаты. Работа требует, однако, большой тщательности. При взвешивании конечного продукта, содержащего около 0,0050 г меди, расхождения в 0,0005 г делают результаты почти неприемлемыми, так как составляют около 0,01%. Использование двухграммовой навески увеличивает точность определений, так как 0,0005 г дает расхождение, много меньшее 0,01%. Существенный недостаток метода — трудоемкость. После разложения навески на определение требуется 3—4 часа.

Экспериментальная часть

Руда разлагалась как по методике, принятой на комбинате, с использованием NH_4F , так и по прописи, рекомендованной Файнбергом, смесью кислот с окислителем [2]. При определении меди иодифтористым методом после разложения руды по Файнбергу результаты получились заниженными, а после разложения с NH_4F — завышенными (табл. 1). На

результатах весовых определений меди способ разложения руды существенно не сказывался (табл. 2).

В иодофтористом методе использовался 0,01-н. раствор тиосульфата натрия, титр которого устанавливался по электролитической меди. На граммовую навеску разложенной руды, нейтрализованной 25-проц. аммиаком, расходовалось от 0,3 до 0,6 г NH_4F и от 10 до 20 мл 10-проц. раствора иодистого калия. Титрование заканчивалось в присутствии 1-проц. раствора крахмала [6]. Некоторые результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Образец	Способ разложения руды	Навеска руды в г	Расход тиосульфата в мл	Содержание меди в %
10	По Файнбергу	1,0015	8,20	0,521
		0,9994	7,90	0,502
		0,9996	7,48	0,476
		0,9997	7,90	0,502
		0,9994	8,60	0,547
		1,0004	8,52	0,542
		0,9990	8,30	0,528
20	По метод. комбината	0,9996	10,40	0,661
		0,9996	9,60	0,611
		1,0070	10,00	0,632
		0,9996	10,10	0,642
		1,003	9,98	0,634
		0,9968	9,71	0,619

Таблица 2

Образец	Содержание меди в %	
	разложено по Фейнбергу	разложено по метод. комбината
1	0,591	0,592
2	0,600	0,599
3	0,579	0,581
4	0,533	0,536

При работе родановым методом нерастворимый остаток отделялся, для восстановления меди и железа использовался солянокислый гидроксилламин в слабокислом (примерно 0,2-н.) растворе в количестве 2—3 г на граммовую навеску руды. Роданид закиси меди осаждался из горячего раствора 10-проц. раствором роданида аммония [4]. В качестве окислителя использовался 0,1-н. раствор перманганата калия, которым сначала в щелочной среде оттитровывался CNS^- , затем в кислой— Cu^{+} [5]. Результаты некоторых определений приведены в табл. 3.

При весовом определении меди с выделением ее с солью Рейнке поступали следующим образом.

В коническую колбу с закрывателем к 2 г тонко измельченной руды добавлялся 1 г NH_4F и 20 мл HCl уд. в. 1,19. После 2—5 минутного кипячения туда же прибавлялось 10 мл HNO_3 уд. в. 1,40 и кипячение продолжалось 25—30 минут. Затем закрыватель снимался, в колбу вносились 20 мл H_2SO_4 (1 : 1), и все выпаривалось до появления густых белых паров SO_3 . После обмывания стенок колбы дымление продолжалось еще несколько минут до полного удаления окислов азота. К разложенной и охлажденной пробе прибавлялось 50 мл воды и 10 мл HCl (1 : 1) и все нагревалось до растворения сульфатов. Нерастворимый остаток отфильтровывался и промывался горячей водой до прекращения реакции на железо с желтой кровяной солью. Совершенно прозрачный раствор в объеме 120—150 мл нагревался почти до кипения. Медь и железо восстанавливались 25-проц. раствором $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который прибавлялся до обесцвечивания реакционной смеси с последующим избытком в 2 мл [2, 3].

Таблица 3

Образец	Навеска руды в г	Расход перманганата в мл	Содержание меди в %
12	1,0003	6,15	0,599
	0,9998	6,30	0,572
	1,0000	6,20	0,563
	1,0004	6,50	0,590
	1,9996	6,55	0,594

К горячему восстановленному раствору небольшими порциями при непрерывном взбалтывании прибавлялся 1-проц. раствор соли Рейнке до окрашивания раствора над осадком в красноватый цвет (на 10 мг меди требуется около 10 мл раствора соли). Реакционная смесь выдерживалась на водяной бане около 15 минут, затем после охлаждения осадок отфильтровывался через заранее взвешенный тигель с пористым дном № 4. Осадок промывался три раза холодным 5-проц. раствором HCl , пять раз теплой водой, по два раза спиртом и эфиром и высушивался при 110° до постоянного веса. Результаты некоторых определений приведены в табл. 4.

Таблица 4

Образец	Навеска руды в г	Весовая форма в г	Содержание меди в %	Отклонение от среднего значения в %
10	0,9998	0,0360	0,589	-0,003
	0,9996	0,0362	0,592	0,000
	0,9996	0,0366	0,598	-0,006
	0,9998	0,0361	0,591	-0,001
13	0,9998	0,0281	0,460	-0,005
	0,9996	0,0286	0,468	-0,003
	0,9998	0,0285	0,466	-0,001
	2,0003	0,0570	0,466	+0,001
	2,0008	0,0566	0,463	-0,002
	1,9996	0,0571	0,467	+0,002

Выводы

1. Медь при содержании ее в рудах около 0,5% может быть определена с гарантией второго знака весовым методом, основанным на выделении меди солью Рейнке, из двухграммовой навески.

2. Объемные иодфтористый и родановый методы применительно к указанным рудам требуемой точности определений не обеспечивают.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухина З. С., Никитина Е. И. и др. Методы анализа металлов и сплавов. Оборонгиз, 1959.
 2. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, 1953.
 3. Анализ минерального сырья, Госхимиздат, 1956.
 4. Берль-Лунге. Химико-технологические методы исследования, т. II, Москва—Ленинград, 1938.
 5. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957.
 6. Подчайнова В. Н. Методы определения меди. Металлургиздат, 1947.
-