

О ПЕРСПЕКТИВАХ ПРИМЕНЕНИЯ НОВОГО ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МЕТОДА АПН В ГЕОХИМИИ

Н. А. КОЛПАКОВА, А. Г. СТРОМБЕРГ, А. А. КАПЛИН, Н. И. БЕЛОУСОВА (ТПИ)

Одной из основных задач, поставленных геохимией, является разработка простых, быстрых и высокочувствительных методик определения элементов в различных геологических объектах. В высокочувствительных методах анализа нуждается не только геохимия. Почти все отрасли новой техники (атомная промышленность, полупроводниковые приборы, ракетная техника, квантовые генераторы и т. д.) используют материалы очень высокой чистоты. Поэтому задача определения 10^{-5} — 10^{-8} и менее процентов примесей в различных объектах является основной задачей современной аналитической химии и на решении этой задачи сосредоточены усилия многих коллективов химиков, физико-химиков и физиков.

Повышение чувствительности аналитических методов идет по двум направлениям. Во-первых, в направлении усовершенствования методов концентрирования элементов с применением экстракции, хроматографии, соосаждения и др. методов разделения и концентрирования элементов. Из сочетания метода концентрирования и метода анализа возникли новые названия комбинированных методов: химико-спектральный, экстракционно-фотометрический, хромато-полярографический и др.

Во-вторых, повышение чувствительности анализа шло в направлении усовершенствования самих физико-химических методов анализа и создания новых, главным образом, физических методов анализа. При этом возникли новые высокочувствительные методы анализа: амальгамной и пленочной полярографии с накоплением, люминесцентный метод, кинетический, масс-спектральный и радиоактивационный (или нейтронно-активационный) методы и др.

В данном сообщении мы остановимся на новом высокочувствительном методе анализа — методе амальгамной полярографии с накоплением (АПН) и в меньшей степени на одной его разновидности — методе пленочной полярографии с накоплением (ППН).

В ряде работ [1, 2] уже давно указывалось на перспективность применения полярографического метода анализа при гидрогеохимических поисках и разведке. Сущность полярографического метода состоит в том, что из очень разбавленных растворов (10^{-2} — 10^{-3} мкг/л) определяемый элемент электролизом, в течение 5—10 мин, накапливается на электроде (ртутная капля или пленка ртути на поверхности платины

или серебра), а затем при линейном изменении потенциала в сторону более положительных значений на полярограмме регистрируются анодные зубцы, глубина которых пропорциональна концентрации элемента в ртутной капле и в растворе (при постоянстве всех условий анализа), а потенциал пика указывает на природу элемента.

Таким образом, в отличие от обычного полярографического метода используется не капающий, а стационарный ртутный электрод и регистрируется не катодная полярограмма при выделении элемента на электроде, а анодная полярограмма при анодном растворении искомого элемента из полученной в предварительном электролизе амальгамы. Повышение чувствительности метода АПН связано с тем, что дополнительно к химическим методам концентрирования внутри самого метода имеется еще одна стадия концентрирования: процесс предварительного электролиза. Это позволяет повысить чувствительность метода АПН на 2—4 порядка по сравнению с обычным полярографическим методом и выдвигает его в число наиболее чувствительных методов анализа.

Рассмотрим, какие элементы могут определяться методом АПН. Из периодической системы Д. И. Менделеева видно, что наиболее легко определяются методом АПН элементы, расположенные вблизи ртути в I—V побочных подгруппах и 4—6 группах. В число этих 11 элементов входят: медь, цинк, галлий, германий, кадмий, индий, олово, сурьма, таллий, свинец, висмут. Все эти металлы сравнительно хорошо растворимы в ртути при комнатной температуре и катодно выделяются на ртути или анодно растворяются из амальгамы при средних потенциалах на пологом участке остаточного тока, где на электронный процесс не накладывается разряд катиона фона или ионизация ртути из электрода. Заметим при этом, что возможность определения методом АПН галлия и германия была показана 2—3 года назад в нашей лаборатории.

Но этим не исчерпывается список элементов, определяемых методом АПН. Показана возможность определения методом АПН еще трех элементов: урана, хрома и титана. Эти три элемента растворимы в ртути с образованием амальгамы, но для предупреждения гидролиза их приходится выделять электролизом из очень кислого раствора ($2\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$) и при достаточно отрицательном потенциале в области сильного выделения водорода из кислоты, что связано с некоторыми дополнительными осложнениями, которые нам удалось преодолеть. Неустойчивые анодные зубцы в узком интервале концентраций дают также никель, железо и марганец при определении их методом АПН. Для определения этих элементов разработан и успешно применяется метод АКПН (анодно-катодной полярографии с накоплением). Сущность его состоит в следующем. Элементы, не образующие амальгамы в процессе предварительного электролиза, осаждаются в виде металла на поверхности ртутного пленочного электрода (процесс электрохимического концентрирования).

Полученный осадок анодно переводится в раствор очень малого объема ($<0,1$ мл) и сразу же регистрируется катодная полярограмма раствора. Соотношение между анодными и катодными зубцами равно 0,8 [1]. Таким образом, в настоящее время около 16 элементов могут определяться методом АПН. Кроме того, есть все основания полагать, что вскоре удастся определять методом АПН также 11 щелочных и щелочно-земельных металлов. Так, например, мы уже получили анодные зубцы натрия, калия и лития. Пока не определяются методом АПН серебро и золото, так как не удается подобрать комплексообразующее соединение (лиганд), которое бы сдвинуло потенциал анодного раство-

рения серебра и золота из амальгамы на несколько десятых вольт отрицательнее потенциала анодного растворения ртути из электрода.

Ценным дополнением к методу АПН является метод ППН (плёночной полярографии с накоплением). В этой разновидности полярографии с накоплением вещество концентрируется на электроде (обычно графитовом) в виде твердой пленки, а затем анодно растворяется также с получением анодных зубцов. Таким путем определяются многие металлы, но назовем только те из них, которые плохо определяются методом АПН, но имеют важное практическое значение в гидрогеохимии. Это — золото, серебро, никель, ртуть и многие другие. Нами разработана методика определения серебра, ртути в рудах и природных водах низкой и высокой минерализации методом ППН на графитовом электроде [3]. Чувствительность описанного метода $5 \cdot 10^{-9}\%$. Время электролиза 10 мин. Одновременно со ртутью и серебром можно определять эквивалентные количества меди и свинца.

Кроме металлов, методом ППН можно определять также ряд анионов (хлор, бром, иод, сульфид-ион и другие), образующих с материалом электрода (например, ртутного) мало растворимые соединения, но мы не будем на этом останавливаться.

В практике полярографического анализа в основном используются зарубежные полярографы (венгерские ОН-101, чешские LP-60). В проблемной лаборатории микропримесей ТПИ создается сегодня новый полярограф весом 3 кг для геологов, на котором можно проводить полярографический анализ непосредственно в полевых условиях. Создан новый вектор-полярограф, с помощью которого можно определять органические примеси в природной воде.

Обратим внимание на то, что определяемые методами АПН и ППН элементы как раз являются наиболее часто встречающимися микроэлементами, которые нужно определять при геохимических поисках и разведке. Поэтому метод АПН (и ППН) должен найти широкое применение в геохимии.

Для более полной характеристики метода полярографии с накоплением приведем методику определения $10^{-8}\%$ золота в горных породах, минералах и природных водах методом ППН.

Ход анализа

Навеску измельченной руды (1—25 г) обжигают в муфеле при температуре $560-600^\circ\text{C}$. При этом полностью выгорает углерод, и железо переводится в нерастворимую форму. Затем пробу растворяют в царской водке ($\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$) и фильтруют через обычный фильтр, промывая осадок водой. Нерастворимый осадок отбрасывают. Раствор фильтрата доводят до 100 мл. Дальнейший анализ руды и природной воды аналогичен. К 100 мл пробы прибавляют 10 мл 1N H_2SO_4 , 1 мл 1N трилона Б, 1 мл 1N KSCN (если предварительно не определяется серебро) и встряхивают ее последовательно с несколькими порциями 0,005% раствора дитизона в четыреххлористом углеводе. Органические экстракты вместе с флотирующей пленкой собирают в стаканчик для полярографирования. Предварительно стаканчик проверяется на чистоту полярографически.

Раствор выпаривают и прокаливают при температуре $400-500^\circ\text{C}$. При этом из экстракта улетучивается ртуть и сгорает органическая фаза. В горячий стакан по каплям добавляют 1 M раствор KBr и 0,1 мл 2N HBr. Раствор кипятят для лучшего растворения золота. Электролиз золота ведут при потенциале — 0,2 в нас. к. э. в течение 3—10 мин. Потенциал пика золота +0,5 в нас. к. э. В табл. 1 приведены

Результаты определения золота в природных водах и некоторых рудах.
 $S = 1 \cdot 10^{-9}$ а/л, $\tau_1 = 5$ мин, $W = 200$ мв/мин, $\varphi^2 = -0,2$ в. отн. к э.

№ п.п.	Солевой состав пробы	Сухой остаток, г/л	Число опытов, n	Среднеарифметич. 10^3	Средне квадратичная ошибка	Доверительная вероятность 0,95		
						коэфф. Стьюдента	абсол. ошибка	относит. ошибка %
1.	Воды $\frac{\text{HCO}_{93}^3 \text{Cl} \text{I} \text{SO}_2^4}{\text{Ca}_{40} \text{Na}_{40} \text{Mg}_{20}}$	0,847	5	9,2	0,432	2,776	1,2	13
2.	$\frac{\text{SO}_{49}^4 \text{Cl} \text{I} \text{HCO}_{23}^3}{(\text{Na} + \text{K})_{92}}$	0,002	5	2,4	0,144	2,776	0,4	16,7
3.	$\frac{\text{Cl} \text{I} \text{SO}_{47}^4}{(\text{Na} + \text{K})_{95}}$	183	5	3,0	0,180	2,776	0,5	16,7
4.	$\frac{\text{SO}_{71}^4 \text{Cl} \text{I} \text{HCO}_{13}^3}{(\text{Na} + \text{K})_{78} \text{Mg}_{13} \text{Ca}_{12}}$	0,664	5	7,2	0,228	2,776	0,8	11,1
Руды	Свинцовый глет		10	3.10 ⁻⁶ %	0,106	2,262	0,24	8
	Шригово-кварцевая порода		10	3.10 ⁻⁶ %	0,265	2,262	0,6	7,5

результаты анализа руд природных вод на золото описанным выше методом. Чувствительность определения золота в рудах составляет $1 \cdot 10^{-3}\%$. Относительная ошибка единичного измерения 10% .

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ю. Соколов, А. А. Бродский, А. Д. Миллер, А. А. Резников. Бюлет. Н-т. информ. Мин. геол. и охр. недр СССР, № 10, 90, (1962).
2. Wahler William. Chem der Erde, № 3, 23 (1964).
3. Н. А. Колпакова, А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Мат-лы уральской н.-техн. конференции. Свердловск, 1967.