

ных данных разработана методика экстракционно-фотометрического определения свинца. Правильность анализа проверяли методом добавок. Результаты приведены в таблице.

В пробирки с притертыми пробками помещали исследуемый раствор, добавляли 0,5 мл 4 М КВг, 1 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора МЗ и доводили объем ацетатно-аммиачным буферным раствором с рН 3 до 5 мл. Добавляли 5 мл бензола и экстрагировали 1 мин, отделяли органическую фазу, центрифугировали и измеряли оптическую плотность экстрактов в кювете с толщиной слоя 1 см на спектрофотометре при 640 нм или на ФЭК-56 со светофильтром № 8 относительно экстракта холостого опыта. Количество свинца находили по калибровочному графику, построенному аналогично.

Для определения свинца в сернокислых солях алюминия, никеля, кобальта навеску соли (0,05—0,5 г) растворяли в бидистилляте, перенесли в пробирку с притертыми пробками и далее поступали, как при определении свинца в чистых солях.

При определении свинца в полупроводниковых пленках Pb—Ge—S подложку с нанесенной на нее тонкой пленкой помещали на дно стакана объемом 50 мл, добавляли 2 мл HNO_3 (1 : 1), 2—3 капли бромной воды и при нагревании пленку растворяли. Затем тефлоновыми щипчиками вынимали подложку и ополаскивали 5 мл бидистиллята. Массу пленки находили по разности масс с подложкой до и после растворения. Раствор выпаривали до влажных солей, остаток растворяли в 5 мл 0,1 М H_2SO_4 и перенесли в мерную колбу емкостью 25 мл. Добавленным 0,5 М раствором КОН нейтрализовали до рН 3—5 и доводили до метки бидистиллятом. Отбирали аликвотную часть раствора (5—20 мкг Pb) и далее определение проводили, как описано выше.

1. *Иванчев Г.* Дитизон и его применение.— М. : Изд-во иностр. лит., 1961.— 450 с.
2. *Лукин А. М., Черная Л. С., Соснина А. И.* Об экстракционном определении свинца с помощью арсезена.— Завод. лаб., 1962, 28, № 4, с. 398—401.
3. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов.— М. : Мир, 1971.— 341 с.
4. *Блюм И. А.* Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей.— М. : Наука, 1970.— 219 с.
5. *Пилипенко А. Т., Тананайко М. М.* Применение разполигандных (смешанных) комплексов в аналитической химии.— Журн. аналит. химии, 1973, 28, № 4, с. 745—778.
6. *Киш П. П., Базель Я. Р., Балог Й. С.* Экстракция и фотометрическое определение свинца основными красителями.— В кн.: VI Всесоюз. конф. по химии экстракции: Тезисы докл. Ч. II. Кемерово, 1971, с. 221.
7. *Сендел Е.* Колориметрические методы определения следов элементов.— М. : Мир, 1964.— 499 с.

Ужгородский
государственный университет

Поступила
15 июля 1982 г.

УДК 543.422

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПОЛУПРОДУКТАХ И ОТХОДАХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Ю. В. Зельюкова, Т. О. Дидоренко

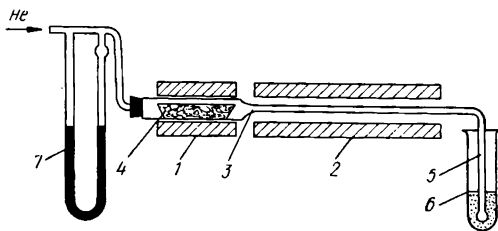
Чувствительные методы определения ртути, являющейся элементом-индикатором месторождений различных металлов, представляют интерес для геохимиков при анализе полиметаллических руд. В полупродуктах и отходах металлургического производства требуется систематический контроль содержания примеси ртути как одного из опаснейших металлов-токсикантов.

В данной работе описан непламенный атомно-абсорбционный метод определения ртути в полупродуктах и отходах свинцово-цинкового производства [1]. Метод основан на измерении поглощения света 253,7 нм атомами ртути, выделяемыми из анализируемого раствора потоком воздуха после ее восстановления до элементного состояния. В работе использовали атомно-абсорбционный фотометр на основе монохроматора СФ-4 и фотоумножителя ФЭУ-71, описанного ранее [2]. Источником резонансного излучения ртути служила бактерицидная лампа БУВ-15. Между источником света и входной щелью моно-

хроматора установлена стеклянная цилиндрическая кювета с кварцевыми окнами на торцах, снабженная отрезками для ввода и вывода воздуха. Восстановленную до элементного состояния ртуть током воздуха подавали в кювету, в которой происходит поглощение света 253,7 нм, регистрируемое автоматическим потенциометром КСП-4.

Основу полупродуктов и отходов свинцово-цинкового производства составляет сульфидно-силикатная смесь свинца, цинка и сурьмы; в качестве примесей в них содержатся также селен, теллур, золото, серебро

Рис. 1. Схема установки для пиролиза образцов: 1, 2 — печи I, II для микроанализа соответственно СУОЛ-0,15.0,6/12 МП и СУОЛ-0,15.2/12 МП; 3 — кварцевая трубка; 4 — лодочка для образца; 5 — стеклянная трубка с ситчатым концом; 6 — пробирка с поглотительной смесью; 7 — манометр.



и другие элементы, оказывающие сильное мешающее действие при определении ртути непламенным атомно-абсорбционным методом [2, 3].

Предлагаемый метод включает термическое выделение ртути из образцов, поглощение ее 0,1 н. раствором иода в иодистом калии, приготовленном из фиксаналя, и определение Hg в полученном растворе поглотителя непламенным атомно-абсорбционным методом. В качестве восстановителя использовали спиртовой раствор диоксималеиновой кислоты, связывающей иод и восстанавливающий ртуть до элементного состояния в растворе при $\text{pH} \geq 10$ [4].

Для термического выделения ртути из анализируемых образцов использовали установку, представленную на рис. 1. Образец подвергали пиролизу в кварцевой лодочке ($7 \times 1,3$ см), помещенной в широкую часть кварцевой трубки ($l_{\text{общ}} = 60$ см), состоящей из двух частей — широкой ($d = 1,7$; $l = 20$ см) и узкой ($d = 0,7$; $l = 40$ см). Трубку нагревали двумя трубчатыми печами типа СУОЛ-0,15 ($l = 6$ и 20 см). Узкая часть трубки служила для дополнительного пиролиза твердых частиц (дыма), выделяющихся при нагревании образца. К концу кварцевой трубки присоединяли согнутую под прямым углом стеклянную трубку с барботером на конце, которую опускали в поглотительный раствор. Температуру в печах измеряли платино-платинородиевой термопарой ПП-1 и потенциометром ПП-63. Выделяющиеся продукты пиролиза образца потоком гелия направляли в поглотительную смесь.

Анализируемые образцы отличаются сложным составом. Некоторые компоненты, в частности селен, теллур, свободная сера, при термической обработке вместе со ртутью переходят в газовую фазу и попадают в поглотительный раствор. Определить ртуть в их присутствии непламенным атомно-абсорбционным методом невозможно вследствие связывания ее в селенид, теллурид и сульфид [2]. Для исключения влияния мешающего действия перечисленных элементов использовали спекание навески образца с окисью и нитратом магния, предложенное для определения селена в биологических образцах [5], а позднее — селена и теллура в рудах и других объектах минерального сырья, содержащих свободную серу, кремний, а также ртуть в виде киновари [6]. При этом сера, селен и теллур, окисляясь, удерживались в спеке, а ртуть улетучивалась. Для изучения оптимальных условий определения ртути (навеска реакционной смеси, температура выделения ртути, время прокалки, скорость потока гелия) использовали навеску образца цинкового концентрата. В качестве реакционной смеси при спекании пробы была взята смесь $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ с MgO в соотношении 5:4 [5]. Нитрат магния играл роль окислителя свободной и сульфидной серы, селена и теллура. При высоком содержании серы в образцах (до 30 %) минимальная навеска реакционной смеси составляла 500 мг при на-

веске пробы 125 мг. Зависимость содержания ртути в 125 г навески цинкового концентрата от массы навески реакционной смеси показана на рис. 2, а. Содержание ртути, как видно, возрастает с увеличением навески реакционной смеси до 950 мг, остается постоянным до 1100 мг, а затем уменьшается. Последнее можно объяснить, по-видимому, избытком окислителя, затрудняющего выделение ртути. Для дальнейшей работы выбрана навеска окислительной смеси 1 г. Зависимость степени выделения ртути из образца от температуры пиролиза

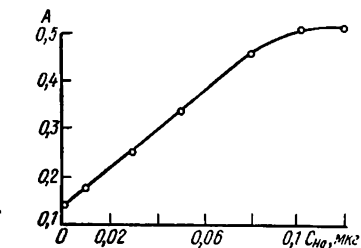
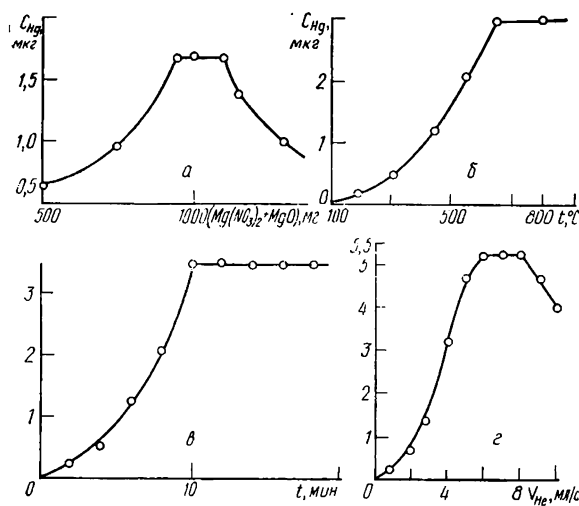


Рис. 3. Зависимость оптической плотности паров ртути от содержания ее в растворе.

Рис. 2. Зависимость содержания ртути от навески реакционной смеси (а), температуры возгонки ртути (б), времени прокаливания образца (в) и скорости потока гелия (г).

показана на рис. 2, б. Содержание ртути увеличивается с повышением температуры до 650°, при этом ртуть определяется полностью, с дальнейшим ростом температуры отсчет не изменяется. Для анализа выбрана температура 680—700°. Измерения показали, что содержащаяся в анализируемых образцах ртуть полностью выделяется в течение 10 мин прокаливания образца (рис. 2, в). При дальнейшем увеличении времени прокаливания содержание ртути в пробе не изменялось вплоть до 20 мин. Рабочее время прокаливания составляло 15 мин.

Оптимальная скорость потока гелия для подачи выделенной из пробы ртути составляла 6—8 мл/с (рис. 2, г). При меньшей скорости потока гелия, ртути, по-видимому, не полностью выделяется из кварцевого реактора, а при большей — проскакивает через поглотительный раствор. Неполное улавливание при бóльших скоростях потока гелия было обнаружено путем нахождения атомов ртути в потоке гелия, прошедшего через поглотительный раствор.

В найденных оптимальных условиях был получен калибровочный график зависимости поглощаемости ртути от ее количества, введенного к образцу в виде раствора HgCl₂ (рис. 3). Калибровочный график представляет собой прямую линию до значения поглощаемости A=0,5, далее искривляется к оси абсцисс. Начало берет от значения A=0,144, что обусловлено содержанием ртути в анализируемом образце. Чувствительность метода по критерию 2σ составляет 1·10⁻³ мкг Hg или 8·10⁻⁷ % Hg при навеске пробы 125 мг. Относительное стандартное отклонение метода рассчитывали по результатам определения ртути, введенной в анализируемый образец, и по текущим анализам. В таблице представлены ре-

Метрологическая характеристика непламенного атомно-абсорбционного определения ртути в 125 мг медного кека (n=10; α=0,95)

Найдено Hg		Доверительный интервал, мкг
10 ⁴ %	мкг	
0,29	0,0029	0,00017
1,07	0,011	0,00083
2,3	0,023	0,0012
4,2	0,041	0,0013

зультаты статистической обработки экспериментальных данных. Установлено отсутствие систематических погрешностей; величина случайных отклонений свидетельствует об удовлетворительной степени точности объектов.

Предлагаемый метод применен для анализа руд цветных металлов, полупродуктов и отходов свинцово-цинкового производства (свинцовые, медные, цинковые концентраты, кеки, клинкеры, шлаки и др.).

125 мг навески анализируемого образца помещали в кварцевую лодочку для пиролиза, добавляли 1 г реакционной смеси (5:4), тщательно перемешивали. Лодочку помещали в кварцевый реактор, закрывали с широкой стороны пробкой с отверстием для пропускания потока гелия, помещали в печь, нагретую до 700°. К оттянутому концу присоединяли барботер, опущенный в пробирку с 10 мл 0,1 н. раствора иода в иодистом калии. Пиролиз подготовленной таким образом пробы длился 15 мин при температуре 700° и скорости потока гелия 7 мл/с. Затем отсоединяли барботер, смывали его 1—2 мл 0,01 н. раствора иода. В поглотителе по мере прохождения продуктов пиролиза может появиться осадок в результате избытка нитрата магния. При этом полученный концентрат следует профильтровать. Из одного концентрата ртути в пробирку прибора отбирали аликвотную часть, содержащую 0,01—0,03 мкг Hg, при необходимости разбавляли водой до 2 мл, из пульверизатора добавляли 0,2—0,3 мл спиртового раствора диоксималеиновой кислоты и 0,5 мл 20 %-го раствора NaOH. При этом связывался элементный иод и содержащаяся ртуть восстанавливалась до элементного состояния. Пробирку подсоединяли к фотометру и производили измерение. Таким же образом проводили холостой опыт, значение которого учитывали при расчете содержания ртути в пробе по методу добавок.

Содержание ртути в анализируемых образцах составляло 10^{-3} — 10^{-5} %. Метод проверен обработкой статистических данных определения введенной в образец ртути и при определении содержания ртути в некоторых образцах. Стандартное отклонение единичного определения не превышает 7 отн. %. Предел обнаружения составляет $8 \cdot 10^{-7}$ %.

1. *Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филиппова Л. М.* Аналитическая химия ртути.— М.: Наука, 1974.— 154 с.
2. *Полуэктов Н. С., Виткун Р. А., Зелюкова Ю. В.* Определение миллиграммовых количеств ртути по атомному поглощению в газовой фазе.— Журн. аналит. химии, 1964, 19, № 8, с. 937—942.
3. *Виткун Р. А., Зелюкова Ю. В., Полуэктов Н. С.* Беспламенное атомно-абсорбционное определение ртути в препаратах селена и теллура с использованием формальдегида в качестве восстановителя.— Укр. хим. журн., 1974, 40, № 12, с. 1304—1307.
4. *Непламенное атомно-абсорбционное определение ртути в объектах окружающей среды / Ю. В. Зелюкова, Р. А. Виткун, Т. О. Дидоренко, Н. С. Полуэктов.*— Журн. аналит. химии, 1981, 36, № 3, с. 454—457.
5. *Полуэктов Н. С.* К определению малых количеств селена.— Вопросы питания, 1940, № 3, с. 74.
6. *Ягнятинская П. Я., Шитарева Г. Г.* Фотометрический метод одновременного определения селена и теллура в минеральном сырье.— Металлург. и хим. промышленность Казахстана, 1962, № 2, с. 131—135.

Физико-химический институт
АН УССР

Поступила
4 октября 1982 г.