

С. А. ДЕХТРИКЯН

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА
В СУЛЬФИДАХ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ ТИОМОЧЕВИНОЙ

Колориметрический метод определения висмута основан на образовании желтоокрашенных растворимых комплексных соединений с тиомочевинной в азотнокислой среде.

Этим методом определение висмута в различных рудах и минералах без предварительного отделения его сероводородом осуществляют тогда, когда взятая навеска или аликвотная часть раствора содержит не больше 5 мг железа, 30 мг меди и около 0,05 мг висмута в 100 мл взятого раствора. Таким образом, этим методом ограничено соотношение между содержанием железа и висмута ($Fe:Bi = 100:1$). Наличие больших количеств Fe^{3+} мешает определению висмута ввиду того, что тиомочевина иногда содержит примеси роданида, дающего с Fe^{3+} красную окраску [1].

Малые количества Fe^{3+} не мешают, так как тиомочевина в течение 10—15 минут в присутствии меди (каталитически ускоряющей реакцию) восстанавливают $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. Иногда даже в присутствии меди роданид трехвалентного железа полностью не разлагается и придает колориметрическому раствору розовый оттенок.

При условии восстановления Fe^{3+} с гидразином допустимо присутствие железа до 200-кратных количеств по отношению к содержанию висмута [2]. Данный метод не пригоден для определения висмута в пиритах, халькопиритах, борнитах—богатых железом, без предварительного отделения IV и V аналитических групп сероводородом от больших количеств железа [4], где содержание его колеблется от 110—500 мг, а медь—от 300—600 мг, или же для пиритов с соотношением $Fe^{2+}:Bi = 9000:1$ и халькопиритов, равное 6000:1.

Для применения колориметрического метода определения висмута с тиомочевинной в сульфидах железа и меди, мы применили аскорбиновую кислоту в качестве восстановителя $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. Аскорбиновая кислота в кислом растворе не реагирует с тиомочевинной и дальнейшему определению висмута не мешает.

Сульфидные минералы меди и железа без окислителя полностью не разлагаются. Поэтому для полного разложения и окисления серы необходимо применять смесь азотной и соляной кислот. В борнитах, халько-

пиритах, энаргитах отделение висмута от меди производится при совместном осаждении с гидроокисями железа при избытке аммиака. Малые количества висмута наиболее полно осаждаются в сильно аммиачной среде, особенно в присутствии небольшого количества карбоната аммония. В данном случае гидроокись железа является лучшим коллектором для висмута [3, 4, 5].

При содержании 30 мг меди в объеме 100 мл последняя не мешает определению висмута, потому что медь образует с тиомочевинной растворимое бесцветное комплексное соединение. Колориметрирование производят в растворе, содержащем не менее 4% по объему азотной кислоты и около 2% тиомочевины [1].

Необходимые реактивы

1. Соляная кислота уд. вес 1,19.
2. Азотная кислота уд. вес 1,40.
3. Аммиак конц.
4. Нитрат меди, 2%-ный раствор.
5. Аскорбиновая кислота (свежая) в кристаллах.
6. Салициловая кислота, 2%-ный спиртовой раствор.
7. Тиомочевина, 10%-ный раствор (свежеприготовленный).
8. Насыщенный раствор карбоната аммония.
9. Типовой раствор нитрата висмута: 0,1 г металлического висмута растворяют при нагревании в 20 мг HNO_3 (1:1), раствор охлаждают переводят в мерную колбу емкостью в 1 л, прибавляют 50 мл HNO_3 (уд. в. 1,40) доводят до метки водой и тщательно перемешивают. 1 мл раствора содержит 0,1 мг висмута.

Ход анализа

Навеску хорошо измельченной руды или минерала 0,1—1 г (в зависимости от содержания висмута) помещают в стакан емкостью 100—250 мл, приливают 15 мл свежеприготовленной царской водки (медные руды разлагают обратной царской водкой), оставляют стоять на холоде, пока не закончится бурная реакция разложения и выделения окислов азота. Затем нагревают и выпаривают на водяной бане до небольшого объема (1—2 мл). Выпаривание повторяют 3—4 раза, добавляя предварительно каждый раз по 5—6 мл крепкой HNO_3 , с целью удаления хлоридов и окислов азота* [1].

При определении висмута в пиритах к влажному остатку приливают 2—4 мл HNO_3 (не содержащей окислов азота), 10—20 мл воды, кипятят до растворения кислых солей. В горячем виде раствор фильтруют в мерную колбу (а) на 50—100 мл (в зависимости от содержания висму-

* Окислы азота разрушающе действуют на тиомочевину. Наличие хлоридов, образующих с висмутом бесцветный комплекс, приводит к уменьшению интенсивности окраски и изменению ее оттенка.

та). Фильтр промывают 5—6 раз горячей водой, подкисленной азотной кислотой.

В халькопиритах, борнитах, энаргитах, медных рудах для отделения висмута от меди к влажному остатку после разложения навески приливают 5 мл крепкой азотной кислоты, 150—200 мл воды кипятят до растворения кислых солей. Затем осторожно маленькими порциями добавляют аммиак до начала выпадения гидроокисей*, потом избыток его 5—7 мл и 2—3 мл насыщенного раствора карбоната аммония, раствор перемешивают и нагревают до кипения. Отстоявшийся осадок через 1/2 часа отфильтровывают и производят переосаждение. Фильтр промывают несколько раз горячим разбавленным аммиаком (1:20) и растворяют в теплой азотной кислоте. Полученный раствор выпаривают на водяной бане до влажного состояния. Приливают 2—4 мл HNO_3 (уд. в. 1,40), не содержащей окислов азота, 10—20 мл воды и нагревают до полного растворения солей. Полученный раствор фильтруют в 50—100 мл мерные колбы (б) (в зависимости от содержания висмута), фильтр промывают 5—6 раз горячей водой, подкисленной азотной кислотой.

В (а) и (б) колбы, предварительно охлажденные, если анализируемая проба не содержит меди, приливают 2 мл 2%-ного раствора нитрата меди и перемешивают. Затем прибавляют 5—7 капель 2%-ного раствора салициловой кислоты (образуется фиолетовый комплекс с Fe^{3+}) и при постоянном перемешивании восстанавливают $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, прибавляя свежие кристаллы аскорбиновой кислоты до полного обесцвечивания раствора [4]. После этого прибавляют 10 мл (точно) свежеприготовленного 10%-ного раствора тиомочевины, перемешивают и доводят водой до метки. В присутствии висмута раствор окрашивается в желтый цвет. Измерение интенсивности окраски производят с момента появления окрашивания. Если выделяется белый кристаллический осадок, его можно отделять фильтрованием через сухой фильтр, отбросив первую порцию фильтрата — интенсивность окраски не изменяется [2].

Фотоколориметрирование

Оптическую плотность раствора, содержащего висмут, измеряют на фотометре Пульфриха со светофильтром с областью пропускания 465 мк (светофильтр № 2).

В пределах содержания 30—100 мкг (0,003—0,01%) пользуются кюветой длиной 5 см в объеме 50 мл. При наличии содержания висмута 200—1000 мкг (0,02—0,1%) пользуются кюветой длиной в 1 см, в объеме 50 мл или же кюветой длиной 5 см в объеме 100 мл. При содержании 2000—10 000 мкг (0,2—1,0%) висмута пользуются кюветой длиной в 0,5 см, в объеме 100 мл.

* Если в пробе очень мало железа, добавляют раствор азотнокислого железа.

Калибровочную кривую строят, измеряя в тех же условиях оптическую плотность стандартных растворов (с теми же реактивами, что и испытуемые), содержащих в 50 мл от 30—100 мкг висмута, в 50 мл от 200—1000 мкг висмута или же в 100 мл от 200—1000 мкг висмута и в 100 мл от 2000—10000 мкг висмута. График строят в координатах: оптическая плотность — концентрация висмута.

Таблица 1

Определение висмута в сульфидах меди и железа по добавкам висмута в разных количествах*

Образец	Добавлено Ві %	Найдено Ві %	Относительная ошибка %
Пирит	0,003	0,0028	-6,60
·	0,007	0,0070	0,0
·	0,050	0,0510	+2,00
·	0,080	0,0800	0,0
·	0,400	0,4000	0,0
·	0,800	0,7700	-3,75
Халькопирит	0,005	0,0050	0,0
·	0,008	0,0076	-5,00
·	0,050	0,0488	-2,40
·	0,080	0,0800	0,0
·	0,400	0,4000	0,0
Борнит	0,800	0,7700	-3,75
·	0,050	0,0468	-6,40
·	0,200	0,2000	0,0
·	0,700	0,7200	+2,85

Таблица 2

Результаты определения висмута в некоторых рудах и минералах меди и железа Армянской ССР

№ проб	Название минералов и руд	Содержание Ві в %
11	Халькопирит	0,144
12	Борнит	0,350
1228а	Халькопирит	0,019
1228б	Пирит	0,050
1172а	Халькопирит	0,010
5/54	Пирит	0,0035
106/54	Халькопирит	0,2100
113/54	Халькопирит	0,1300
25	Халькопирит	0,0073
19	Серноколчеданная руда	0,0036
21	Серноколчеданная руда	0,0024

В ы в о д ы

1. Колориметрическое определение висмута тиомочевинной с применением аскорбиновой кислоты дает возможность определить висмут в пирите, халькопирите, борните и медных рудах без предварительного отделения мешающих элементов сероводородом.

* По данным спектрального и химического анализов, в образцах, приведенных в табл. 1, висмут отсутствует.

2. Применение аскорбиновой кислоты имеет то преимущество, что в присутствии большого количества железа (пирит, халькопирит, борнит) в соответствии с верхним пределом чувствительности данного метода, возможно определить даже 0,05 мг висмута с тиомочевинной.

3. Этим методом можно удобно и быстро проводить определения висмута в массовых анализах.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 5.VI.1964

Ս. Հ. ԴԵՂՏՐԻԿՅԱՆ,

ԲԻՍՄՈՒՏԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԵՋԱՆՅՈՒԹԻ ՄԻՋՈՑՈՎ ԵՐԿԱԹԻ ԵՎ ՊՂՃԶԻ ՍՈՒՆՅԻԴՆԵՐԻ ՄԵՋ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հողվածում արծարծված է երկաթի և պղնձի սուլֆիդների և միներալների մեջ բիսմութի որոշման եղանակը մեղանյութի միջոցով, առանց նախօրոք անջատելու նրան խանգարող մյուս էլեմենտներից ծծմբաջրածնով, որի փոխարեն հեղինակն առաջարկում է Fe^{3+} -ի վերականգնման համար օգտագործել ասկարբինաթթու:

Հանքանյութը կամ միներալն արքայաջրով քայքայելուց հետո, ազոտաթթվական լուծույթում ամոնյակով նստեցվում են անալիտիկ Յ-րդ խմբի հիդրօքսիդները:

Տվյալ դեպքում երկաթի հիդրօքսիդը բիսմութի համար հանդիսանում է լավագույն կոլեկտոր, որն պղնձի ամոնյակային լուծույթից ($pH=7-8$), ամոնյում-կարբոնատի ներկայությամբ քանակապես անջատում է նրան:

4% -ոց ազոտաթթվական լուծույթում (սալիցիլաթթվի ներկայությամբ, $pH=1-1,5$) ասկարբինաթթվի միջոցով վերականգնվում է $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ և բիսմութը որոշվում է որպես մեղանյութային կոմպլեքս, ֆոտոմետրիկ եղանակով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. ГНТИ, стр. 320 (1953).
2. Финкельштейн Д. Н., Борецкая В. А. Методы анализа минерального сырья. Гостехиздат, стр. 72, (1958).
3. Данилова В. Н., Марченко П. В. Заводская лаборатория, 6, 654 (1962).
4. Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А. Анализ руд цветных металлов. ГНТИ, стр. 319 (1963).
5. Анализ минерального сырья. Гостехиздат, стр. 527 (1956).