

ГИДРОГЕОХИМИЯ

Э. А. КЮРЕГЯН, Ц. О. ЭКСУЗЯН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ СЕРЕБРА  
 В ВОДАХ И В ПОРОДАХ

Серебро в горных породах встречается в рассеянном состоянии, в весьма ничтожных количествах по сравнению с другими элементами. Поэтому определение его представляет значительные трудности.

Обычно серебро и металлы платиновой группы определяются пробирным методом [2]. Другой метод определения основан на титровании раствора иодистого калия в растворе толуола [3].

Оба метода не пригодны для определения тех микрограммовых количеств серебра, с которыми нам приходится иметь дело при анализе вод.

В данное время в практике аналитических работ широко применяется дитизон в растворе четыреххлористого углерода. Целый ряд металлов — медь, цинк, свинец, кадмий и др. обладают большой чувствительностью к раствору дитизона, что дает возможность определять их в микрограммах. Не составляют исключение и ионы серебра.

Определение тех или иных металлов с помощью дитизона проходит быстро, а по простоте аналитических операций дитизон позволяет проводить определения и в полевых условиях, при соблюдении чистоты посуды, вследствие большой чувствительности раствора дитизона ко всякого рода загрязнениям.

Определение серебра с помощью дитизона основано на образовании в кислой среде ( $\text{pH} = 1,5 - 2$ ) золотисто-желтого однозамещенного дитизоната серебра —  $\text{AgHDz}$ , не растворимого в воде и достаточно устойчивого к растворам щелочей [1].

Образование дитизоната серебра завершается в течение нескольких секунд. В смеси золотисто-желтый раствор  $\text{AgHDz}$  и зеленый раствор  $\text{H}_2\text{Dz}$  дают возможность визуально легко различить переходы цветов.

Таким образом, регулируя значение  $\text{pH}$  среды, можно довольно хорошо разделить элементы один от другого. Раствор  $\text{AgHDz}$  в четыреххлористом углероде, в рассеянном свете сохраняет свой цвет несколько часов.

Для применения дитизонового метода определения серебра к нашим работам, необходимо было установить чувствительность метода. Был взят раствор  $\text{AgNO}_3$  определенной концентрации — в 1 мл. раствора  $\text{AgNO}_3$  содержание  $\text{Ag}^+$  составляет 0,1 мг (основной раствор). Из этого раствора, соответственно разбавляя, готовится другой — рабочий, содержащий в 1 мл — 1 мкг  $\text{Ag}^+$ .

Таблица 1

Содержание $\text{Ag}^+$ в стандартном растворе $\text{AgNO}_3$ (в $\mu\text{кг}/20$ мл)					
№№	Взято $\text{Ag}^+$	Получ. $\text{Ag}^+$	№№	Взято $\text{Ag}^+$	Получ. $\text{Ag}^+$
1	0,020	0,022	6	0,020	0,020
2	0,000	0,025	7	0,020	0,020
3	0,020	0,023	8	0,020	0,020
4	0,020	0,023	9	0,020	0,020
5	0,020	0,022	10	0,020	0,020

Определение серебра проведено в аликвотной части—20 мл последнего раствора.

Данные сведены в таблице 1.

Как видно из данных таблицы, полученные количества серебра соответствуют взятым.

Таким образом, чувствительность метода определения серебра дитизионовым методом выражается—1  $\mu\text{кг}$  в 1 литре.

Определению серебра этим методом мешает в основном медь, присутствующая в значительных количествах (в кислых рудничных водах). Для связывания меди применяется 0,2 и раствор трилона Б.

Исходя из свойства раствора дитизона, который, будучи в смеси с экстрагированными ионами металла, изменяет свою окраску и дает возможность легко различать переходы цветов,—мы избрали способ колориметрического титрования.

Дитизионовый метод определения серебра проверен на стандартных растворах  $\text{AgNO}_3$  различной концентрации, затем применен к пробам рудничных вод, отобранных с различных месторождений Армянской ССР — полиметаллического—Ахтала, медно-колчеданных — Алаверды. Шамлуг, медно-молибденовых—Дастакерт, Анкаван, Агарак.

Ниже приводятся некоторые данные, полученные в результате анализа проб рудничных вод на содержание в них иона  $\text{Ag}$ .

Необходимо добавить, что определение серебра можно вести и в сухих остатках рудничных вод, а также в сухих остатках пресных, растворив предварительно их в воде и  $\text{HNO}_3$  (1 : 50) при не очень длительном нагревании.

Помимо рудничных вод, определение серебра дитизионовым методом можно вести и в породах. Нами проанализировано несколько десятков образцов кислых пород — гранитов и кварцевых порфиров. После предварительного разложения пород (сплавлением со смесью калия-натрия), непосредственно в фильтрате, после выщелачивания сплава и подкисления в аликвотной части определяют серебро.

Ниже приводятся результаты определения серебра в образцах, отобранных с некоторых месторождений Армянской ССР.

Данные, приведенные в таблице 3, были проконтролированы спектральным анализом и показали полную сходимость.

**Аналитическая пропись** (методом колориметрического титрования).

Для определения отбирается 20 мл испытуемого раствора в пробир-

Таблица 2

Содержание  $Ag^+$  в водах месторождений

№ проб	Месторожд.	Тип воды	Содержание в мг/литр.	
			$Cu^{++}$	$Ag^+$
9	Анкаван	Рудничная	0,120	0,0026
12	Анкаван	•	0,000	0,080
13	Дастакерт	•	0,900	0,045
24	Агарак	•	9,00	не обн.
26	Дастакерт	•	0,500	0,0025
36	Шамлуг	•	слезы	0,055
39	Агарак	•	0,50	0,005
48	Дастакерт	•	0,300	1,00
55	•	•	не обн.	0,020
76	•	Пресная	не обн.	не обн.
77	•	•	не обн.	0,075
78	•	•	не обн.	не обн.
102	Алаверды	Рудничная	0,300	не обн.
108	•	•	0,030	0,004
139	Дастакерт	•	0,900	0,0035
144	Ахтала	•	100,00	0,0025
154	Шамлуг	•	2,00	0,155
159	•	•	3,00	0,005

Таблица 3

Содержание  $Ag^+$  в породах

№ проб	Название пород	$Ag^+$ в %	№ проб	Название пород	$Ag^+$ в %
62—К	Гранит	0,002	П—21	Кварц. порфир.	0,001
63—К	•	0,003	П—22	•	0,002
П—15	•	0,0014	П—23	•	0,003
П—16	•	0,001	П—26	•	0,001
П—19	•	0,001	П—27	•	не обн.
			П—28	•	0,001
			П—32	•	0,0018

ку с притертой пробкой (пробирки должны быть перед началом анализа тщательно промыты раствором дитизона в  $CCl_4$  и высушены). Для получения рН 1,5—2 к раствору в пробирке прибавляют 1 мл.  $H_2SO_4$  (1:1), перемешивают. При наличии в анализируемой пробе меди для связывания ее прибавляют 5 мл 0,2 и раствора трилона Б, перемешивают, затем приливают из бюретки точно 2 мл 0,0005% раствора дитизона в  $CCl_4$ . После 2-х минутного встряхивания жидкости отслаиваются. Одновременно готовят холостую пробу с соблюдением тех же условий. Затем приступают к титрованию холостой пробы рабочим раствором  $AgNO_3$ , прибавляя последний из микробюретки по каплям, до уравнивания цвета слоя дитизоната серебра в анализируемой и холостой пробах.

## В ы в о д ы

1. Описанный метод позволяет определять 1 мкг  $Ag^+$  в водах.
2. Определению не мешает наличие до 100 мг/л ионов меди.

3. Дитизоновым методом можно определять  $Ag^+$  и в породах.

4. Благодаря своей высокой чувствительности и быстроте определения, метод можно применять в полевых условиях.

Институт геологических наук  
АН Армянской ССР

Поступила 23.III 1963.

Է. Ա. ԿՅՈՒՐԵԳՅԱՆ, Ծ. Օ. ԷԿՍՈՒԶՅԱՆ

ԱՐԹԱՅԻ ՓՈՔՐ ՔԱՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՋՐԵՐԻ ԵՎ ԱՊԱՐՆԵՐԻ ՄԵՋ

### Ա մ փ ո ս փ ու մ

Հողվածում արծարծվում է արծաթի փոքր քանակությունների որոշման դիտիզոնային եղանակը: Մի շարք մետաղների (պղինձ, ցինկ, կապար և այլն) համար, վերջինս զգայուն ռեակտիվ է: Կարգավորելով միջավայրի pH-ը, կարելի է բավականին լավ անջատել տարրերը մեկը մյուսից:

Ինչպես տարրեր տարրերի, այնպես էլ արծաթի դիտիզոնատների ստացումը իրագործվում է մի քանի վարկյանի ընթացքում: Արծաթի դիտիզոնատը ցրված լույսի տակ պահպանում է իր գույնը մի քանի ժամ:

Մեթոդի զգայունությունը ստուգվել է  $AgNO_3$ -ի ստանդարտ լուծույթի վրա (որտեղ  $1l-1մկգ Ag^+$ ): Բոլոր խանգարող կոմպոնենտներից ամենամեծ նշանակությունն ունի պղինձը, որը կասվում է  $0,2H TB$ -ի լուծույթով:

Քանի որ դիտիզոնը էկստրակցված մետաղ իոնների խառնուրդից փոխում է իր գույնը, ապա խորհուրդ է տրվում արծաթը որոշել կոլորիմետրիկ տիտրման եղանակով:

Արծաթի որոշման կոլորիմետրիկ տիտրման եղանակը ստուգված է  $AgNO_3$ -ի ստանդարտ լուծույթի վրա, ստացված արդյունքները լրիվ համընկնում են արծաթի վերցրած քանակությունների հետ:

Արծաթի որոշման դիտիզոնային եղանակը կիրառվել է հանքային թթու, րադցրահամ ջրերի, ինչպես նաև ապարների վրա: Արծաթը կարելի է որոշել ջրերի շոր նստվածքների մեջ, նստվածքները նախորոք լուծելով  $HNO_3$ -ի (1:50) մեջ:

Հողվածում տրված է ջրերի և ապարների մեջ արծաթի որոշման և մեթոդի զգայունության աղյուսակները:

Հողվածի վերջում նկարագրվում է ջրերում արծաթի որոշման անալիտիկ ընթացքը:

Այսպիսով, այս մեթոդը խորհուրդ է տրվում օգտագործել դաշտային պայմաններում, ելնելով մեթոդի բարձր զգայունությունից և որոշման արագությունից:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Иванчев Г. Дитизон и его применение. Изд. иностранной литературы.
2. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. Анализ минерального сырья. ГХИ, Л.—Д., 1956.
3. Максимова Н. В. Определение серебра в минералах и т. д. Изв. АН Казахской ССР, № 119, вып. 15, 1952.
4. Сендал Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, 1949.