



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
(ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№

1800310

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР,
Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство
на изобретение:

"Способ подготовки литохимических проб к
рентгенорадиометрическому анализу на мышьяк"

Автор (авторы): Шемякин Владимир Николаевич и Козында Юрий
Осипович

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ ИМ. Г. В. ПЛЕХАНОВА

Заявитель:

Заявка №

4896581

Приоритет изобретения 26 декабря 1990 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений СССР

9 октября 1992 г.

Действие авторского свидетельства распро-
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Расс
Григорьев



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО СССР
(ГОСПАТЕНТ СССР)

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4896581/04
(22) 26.12.90
(46) 07.03.93. Бюл. № 9
(71) Ленинградский горный институт им.
Г.В.Плеханова
(72) В.Н.Шемякин и Ю.О.Козында
(56) Авторское свидетельство СССР
№ 1608466, кл. G 01 N 1/28, 1989.
(54) СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ЛИТОХИМИ-
ЧЕСКИХ ПРОБ К РЕНТГЕНРАДИОМЕТ-
РИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ НА МЫШЬЯК
(57) Использование: полевой рентгеноради-
ометрический анализ литохимических проб
при геохимических поисках рудных место-
рождений. Сущность изобретения: навеску
пробы массой 10 г с силикатной основой

2

обрабатывают раствором серной кислоты с
добавками йодида калия, после чего через 1
сут в полученную смесь добавляют хлорид
олова (II), воду и гранулированный цинк мар-
ки "без мышьяка" при следующем соотно-
шении компонентов, мас. %: серная кислота
12,34-14,12, йодид калия 0,044-0,051, хло-
рид олова (II) 0,025-0,029, цинк (марки "без
мышьяка") 10,07-11,53, вода остальное. Вы-
делившийся при восстановлении арсин по-
глощают на бумажном фильтре заданной
площади, который предварительно обраба-
тывают перманганатом калия в количестве
4,48 мг/см². Фильтр с коллектором подвэр-
гают рентгенорадиометрическим измерени-
ям.

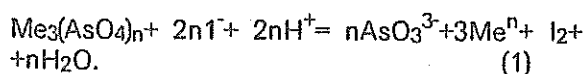
Изобретение относится к области ана-
литической химии, в частности к способам
пробоподготовки. Оно может быть исполь-
зовано для анализа литохимических проб
при геохимических поисках рудных место-
рождений.

Цель изобретения — повышение чувст-
вительности и точности определения мышь-
яка.

Цель достигается путем отбора литохи-
мических проб рыхлых отложений с силикат-
ной основой и выделения ситованием
фракции не более 1 мм; проведения кислот-
ной вытяжки с добавкой йодида калия, раз-
рушающего присутствующие арсенаты
мышьяка и переводящие его в трехвалент-
ное состояние; восстановления мышьяка
металлическим цинком до газа арсина; вы-
деления последнего с водородом и погло-
щения его на бумажном фильтре
определенной площади, пропитанном рас-
твором перманганата калия; рентгеноради-

ометрического анализа бумажного фильтра
на мышьяк.

Для кислотной вытяжки предлагается
использовать раствор серной кислоты
(12,34-14,12 мас. %) с добавками йодида ка-
лия (0,044-0,051 мас. %). Взаимодействие
соединений пентавалентного мышьяка с
йодид-ионами в кислой среде происходит в
соответствии с реакцией



Образующийся йод восстанавливается
металлическим цинком и хлоридом олова (II)
до йодид-ионов. Таким образом, реакция
восстановления арсенат-ионов идет до кон-
ца. Образовавшиеся арсенит-ионы легко
восстанавливаются металлическим цинком
до арсина AsH_3 . Двухвалентное олово под-
держивает сильновосстановительную об-
становку, создаваемую цинком, и в свою
очередь катализирует растворение цинка.

Последовательное введение серной кислоты и йодида калия обеспечивает устранение образования сероводорода за счет сульфидов, которые могут присутствовать в литохимической пробе. Выделение сероводорода нежелательно, так как он может преждевременно дезактивировать пленочный коллектор — перманганат калия. Устранение сульфидов происходит путем окисления их йодом, образующимся за счет окисляющего действия ионов железа (III), арсенат-ионов, ионов меди (II) и других окислителей, присутствующих в литохимической пробе.

Выбор серной кислоты для проведения кислотной вытяжки обусловлен следующими ее свойствами:

- устойчивостью ее водных растворов;
- низкой в отличие от азотной и соляной кислот летучестью ее при обычной температуре;

- взаимодействием разбавленных растворов с цинком с выделением в виде газа только водорода;

- отсутствием у разбавленных растворов окислительных свойств по отношению к компонентам проводимых реакций;

- однозначностью восстановления мышьяка в разбавленных водных растворах при взаимодействии с металлическим цинком до арсина AsH_3 .

Сернокислотная вытяжка производилась путем обработки 10 г литохимической пробы с силикатной основой 10 мл 12,5 н. раствора серной кислоты. Выбор количества серной кислоты (12,34-14,12 мас. %) был произведен для создания условий и последующего выделения мышьяка в виде арсина при содержании его в литохимической пробе в количестве 0,05%, так как в большинстве случаев во вторичных ореолах рассеяния содержание мышьяка не выше этой величины. Выбранное количество серной кислоты в условиях проведения пробоподготовки обеспечивает полное растворение и выделение мышьяка из реакционной среды в виде арсина. При использовании меньшего количества кислоты полного выделения мышьяка не происходит, а 20%-ный избыток кислоты не влияет на результаты анализа. Выбранное соотношение количества литохимической пробы и раствора серной кислоты отвечает оптимальным условиям выделения мышьяка из пробы на пленочный коллектор. Увеличение количества раствора серной кислоты приводит к уменьшению степени выделения мышьяка, что связано с разбавлением его в большем количестве раствора серной кислоты и уменьшением степени восстановления на металлическом цинке в связи с гетерогенностью реакции

восстановления. Использование большего количества кислоты приводит к необходимости использования большего количества металлического цинка и таким образом приводит к нерациональным перерасходам реагентов, одновременно уменьшая эффективность выделения мышьяка в виде арсина. Увеличение количества серной кислоты за счет использования растворов больших концентраций приводит к возрастанию выноса компонентов, образующих летучие кислоты (например, галогенид-ионы), которые нейтрализуют пленочный коллектор, что приводит к уменьшению степени адсорбции арсина на нем.

Количество добавляемого йодида калия (0,044-0,051 мас. %) выбрано для полного перевода мышьяка при содержании его в пробе в количестве 0,05% из арсената в арсинит при условии, что весь мышьяк в пробе находится в арсенатной форме. Для осуществления реакции (1) на 10 г пробы с содержанием мышьяка 0,05% необходимо ввести 0,022 г йодида калия. Выбранное количество йодида калия способствует повышению адсорбции мышьяка (арсина) на используемом пленочном коллекторе, так как частично переносимый с водородом, выделяющимся при взаимодействии цинка с кислотой, йодоводород окисляется перманганатом калия, импрегнированным на бумажном фильтре, до элементного йода. Последний, если присутствует в небольших количествах, способствует адсорбции мышьяка. Большие количества йодида не приводят к дополнительным положительным эффектам, а значительный избыток не только приводит к непроизводительным расходам реагентов, но и даже к отрицательным эффектам, связанным с летучестью йодоводородной кислоты и способностью ее восстанавливать используемый для адсорбции мышьяка коллектор — перманганат калия. 20%-ный избыток раствора йодида калия не снижает чувствительности анализа.

Выбор количества хлорида олова (II) (0,025-0,029 мас. %) осуществлен из расчета перевода всего элементного йода в йодид-ионы при условии, что весь введенный йодид калия в результате взаимодействия с материалом литохимической пробы перешел в элементное состояние (элементный йод). Это количество составляет 0,015-0,018 мас. % г в расчете на кристаллогидрат хлорида олова (II). Ионы олова выполняют также функцию катализатора растворения цинка в кислоте.

Количество гранулированного металлического цинка марки "без мышьяка" выбра-

но для обеспечения полного выделения мышьяка из анализируемой навески (10 г) в виде арсина. Это количество (10,07-11,53 мас.%) отвечает процессу почти полной нейтрализации серной кислоты, использованной для проведения вытяжки. Однако в связи с гетерогенностью реакции взаимодействия цинка с серной кислотой и растворенным в ней мышьяком количество металлического цинка должно быть взято в некотором избытке. Экспериментально установлено, что для полного выделения мышьяка в виде арсина из 10 г пробы, содержащей 0,05% мышьяка, предварительно обработанной 10 мл 12,5 н. раствора серной кислоты с добавкой 0,08 г йодида калия, необходимо использовать 5 г металлического цинка. Для проведения количественного выделения мышьяка из кислотной вытяжки, содержащей выбранные количества реакционных компонентов, следует использовать 5-6 г металлического гранулированного цинка марки "без мышьяка". Увеличение количества цинка приводит к нерациональным перерасходам реагента, так как избыток не участвует в процессе выделения мышьяка и вместе с остатками реакционной смеси выбрасывается. Увеличение количества цинка по сравнению с выбранным нежелательно, так как при этом возрастает количество выделяющегося водорода, что приводит к соответствующему росту скорости движения его через фильтр с адсорбентом и уменьшению адсорбции арсина коллектором.

Для равномерного растворения цинка и во избежание выделения летучих галогеноводородных кислот перед введением цинка кислотную вытяжку разбавляют добавлением 30 мл дистиллированной воды.

Йодид калия вводится в пробу после введения кислоты в количестве 1 мл водного раствора концентрации 22 г/л.

С учетом изложенного состав кислотной вытяжки до введения реагентов для восстановления мышьяка до арсина следующий, мас. %:

Серная кислота	41,88-45,84
Йодид калия	0,15-0,16
Вода	Остальное

Соотношение компонентов, вводимых для выделения мышьяка из сернокислотной вытяжки в виде арсина, следующее, мас. %:

Хлорид олова (II)	
(в расчете на безводный)	0,037-0,044
Цинк (марки "без мышьяка")	14,28-16,66
Вода	Остальное

С учетом того, что компоненты, вводимые в пробу в два этапа, составляют общую смесь в одном реакционном сосуде, состав

реакционной смеси можно представить в следующем соотношении компонентов, мас. %:

Серная кислота	12,34-14,12
Йодид калия	0,044-0,051
Хлорид олова (II)	
(в расчете на безводный)	0,025-0,029
Цинк (марки "без мышьяка")	10,07-11,53
Вода	Остальное

Поглощение арсина проводилось на фильтре "красная лента" в форме круга диаметром 1,35 см, площадью 1,43 см². Перед введением цинка в кислотную вытяжку (в смесь литохимической пробы и компонентов кислотной вытяжки) фильтр, закрепленный в пустотелой полиэтиленовой пробке реакционного сосуда (колбы), обрабатывался 0,1 мл насыщенного раствора перманганата калия (4,48 г/см²). Данное количество раствора обеспечивает полное смачивание всей поверхности фильтра, который при указанном объеме вводимого раствора не содержит свободной (гравитационной) влаги, т.е. раствор не стекает с фильтра по стенкам пробки. Для обработки фильтра использован насыщенный раствор перманганата калия. Избыток этого реагента на фильтре не влияет на точность определения мышьяка и в тоже время обеспечивает полное окисление арсина и поглощение продуктов окисления на рабочей поверхности фильтра.

Поглощение мышьяка происходит в начале процесса за счет взаимодействия арсина с перманганатом калия и диоксидом марганца, последний образуется за счет взаимодействия перманганата калия с веществом (клетчаткой) фильтра. На заключительном этапе адсорбции мышьяка весь перманганат восстанавливается газообразными веществами, выделяемыми с водородом из кислотной вытяжки, до диоксида марганца и на этом этапе пробоподготовки весь коллектор находится в форме диоксида марганца с примесями двухвалентного марганца. Важно также то, что йодид-ионы, используемые для проведения кислотной вытяжки, частично переносятся вместе с водородом в форме йодоводорода, однако, взаимодействуя с нанесенным на фильтр коллектором - окислителем (перманганатом калия и диоксидом марганца), йодоводород окисляется до элементарного йода, который не только не снижает адсорбции мышьяка, но наоборот усиливает ее. Существенно то, что положительный эффект, приносимый йодоводородом, отмечается только для вносимого в композицию кислотной вытяжки количества йодида калия. При внесении йодида калия в количествах, превышающих пределы, отмеченные в рецептуре анализа,

происходит существенное восстановление коллектора, что способствует снижению адсорбции мышьяка при высоких содержаниях его в литохимической пробе ($>0,05\%$).

Существенными преимуществами изобретения являются следующие:

выделение мышьяка на пленочном коллекторе, распределенном на поверхности определенной площади;

равномерное распределение мышьяка по поверхности пленочного коллектора;

инертность элементов коллектора к характеристическому излучению мышьяка;

перевод мышьяка из литохимической пробы на пленочный коллектор путем проведения химического процесса в специальном реакционном сосуде, что исключает необходимость проведения нескольких последовательных операций, приводящих к потере части определяемого элемента;

возможность количественного определения мышьяка с высокой чувствительностью ($10^{-4}\%$) при использовании малочувствительной полевой рентгеновской аппаратуры;

возможность высокочувствительного, малоэнергоемкого анализа на мышьяк в полевых условиях;

простота проведения пробоподготовки в полевых условиях.

Способ реализуется следующим образом.

Литохимическую пробу с силикатной основой высушивают и ситованием выделяют фракцию менее 1 мм.

Навеску отситованной фракции массой 10 г помещают в мерную колбу с притертым под пробку горлышком объемом 200 мл. Добавляют 10 мл 12,5 н. (6,25 М) (12,34-14,12 мас. %) раствора серной кислоты марки ХЧ и 1 мл раствора иодида калия концентрации 22 г/л (0,044-0,051 мас. %). Содержимое колбы тщательно перемешивают, колбу закрывают пробкой и оставляют на 1 сут. Через 1 сут в колбу вводят 0,015 г (0,025-0,029 мас. %) кристаллогидрата хлорида олова (II) и содержимое колбы тщательно перемешивают.

Подготавливают фильтр с коллектором для поглощения арсина к проведению последующих операций. Для этого квадрат фильтра марки "красная лента" с размером стороны 2 см зажимают пластиковым кольцом в пустотелой полиэтиленовой пробке колбы. Кольцо имеет внутренний диаметр 1,35 см. При помощи пипетки наносят на поверхность фильтра по центру кольца 0,1 мл насыщенного раствора перманганата калия.

После введения дихлорида олова вводят в колбу 30 мл дистиллированной воды (или в полевых условиях – пресной воды, не содержащей мышьяка). Содержимое колбы тщательно перемешивают и в нее вносят 5 г (10,07-11,53 мас. %) гранулированного металлического цинка марки "без мышьяка". Колбу быстро плотно закрывают пробкой с фильтром, обработанным перманганатом калия, и оставляют на 2,5-3 ч для выделения мышьяка в виде арсина и адсорбции его на пленочном коллекторе.

Через указанное время фильтр вынимают из пробки путем извлечения обжимного пластикового кольца, высушивают и подвергают рентгенорадиометрическому измерению.

Калибровочный график строится по стандартным образцам, содержащим различное количество мышьяка. При отсутствии стандартных образцов калибровочный график может быть построен по способу реализации, но вместо навески стандартной пробы рассчитанные количества мышьяка вводят в кислоту дозировкой стандартного раствора мышьяка. Если в процессе выделения мышьяка в виде арсина фильтр, обработанный перманганатом, обесцвечивается, то его дополнительно обрабатывают 0,05 мл насыщенного раствора перманганата калия.

Примеры реализации способа.

Пр и м е р 1. Для пробоподготовки использовали стандартный образец с силикатной основой, содержащий 0,05% мышьяка.

1. Навеску сухого образца массой 10 г поместили при помощи воронки для сыпучих веществ в сухую мерную колбу объемом на 200 мл.

2. Внесли в колбу 10 мл серной кислоты концентрации 12,5 г-экв/л (6,25 моль/л). Содержимое колбы тщательно перемешали.

3. Внесли в колбу 1 мл раствора иодида калия концентрации 22 г/л. Содержимое колбы перемешали, колбу закрыли стеклянной пробкой и оставили на 1 сут.

4. Через 1 сут в колбу ввели 0,015 г кристаллогидрата хлорида олова (II), 30 мл дистиллированной воды и содержимое колбы перемешали.

5. Произвели зарядку полиэтиленовой пробки фильтровальной бумагой, обработанной перманганатом калия: а) из фильтра "красная лента" вырезали квадрат со стороной 2 см; б) из пустотелой полиэтиленовой пробки вынули обжимное кольцо, положили центрованно на верхнюю кромку пробки приготовленный квадрат фильтра и зажали фильтр кольцом, вставив его в пробку; в)

обработали открытую поверхность фильтра в кольце пробки 0,1 мл насыщенного раствора перманганата калия, вводя раствор из пипетки так, чтобы смочить всю открытую поверхность фильтра.

6. Внесли в колбу 5 г гранулированного металлического цинка марки "без мышьяка" и колбу сразу плотно закрыли подготовленной по п.5 пробкой.

7. Колбу поставили для прохождения реакции на 3 ч.

8. Через 3 ч фильтр из пробки вынули, высушили и подвергли рентгенорадиометрическому измерению на мышьяк.

Измеренная величина спектрального отношения составила для фильтра 7,36, а для исходного порошкового стандарта — 1,05.

Увеличение спектрального отношения в 7 раз по сравнению с рентгенорадиометрическим измерением рыхлого материала привело к увеличению предела обнаружения мышьяка с 0,003 до 0,0004%.

Использованные в данном примере количества химических реагентов отвечают нижнему пределу рекомендованных соотношений, т.е. мас. %:

Серная кислота 12,34

Иодид калия 0,044

Хлорид олова (II) в расчете на безводный 0,025

Цинк "без мышьяка" 10,07

Вода Остальное

Пример 2. Пробоподготовку произвели в соответствии с примером 1, но использованные количества реагентов соответствовали следующим величинам:

Серная кислота 11 мл 12,5 н. раствора (13,08 мас. %)

Иодид калия 1,1 мл (конц. 22 г/л) (0,047 мас. %)

Дистиллированная вода 30 мл

Хлорид олова (II), кристаллогидрат 0,017 г (в расчете на безводный 0,028 мас. %)

Цинк "без мышьяка" 5,5 г (10,68 мас. %)

Перманганат калия 0,1 мл насыщенного раствора

Измеренная величина спектрального отношения составила 7,36.

Пример 3. Пробоподготовку произвели в соответствии с примером 1, но использованные количества реагентов соответствовали следующим величинам:

Серная кислота 12 мл 12,5 н. раствора (14,12 мас. %)

Иодид калия 1,2 мл (конц. 22 г/л) (0,051 мас. %)

Дистиллированная вода 28,6 мл

Хлорид олова (II), кристаллогидрат 0,018 г (в расчете на безводный 0,029 мас. %)

Цинк ("без мышьяка") 6 г (11,53 мас. %)

Перманганат калия 0,1 мл насыщенного раствора

Измеренная величина спектрального отношения составила 7,37.

Пример 4. Пробоподготовку произвели в соответствии с примером 1, но использованные количества реагентов соответствовали следующим величинам:

Серная кислота 9 мл 12,5 н. раствора (10,27 мас. %)

Иодид калия 2 мл (конц. 10 г/л) (0,037 мас. %)

Дистиллированная вода 45 мл

Хлорид олова (II), кристаллогидрат 0,010 г (в расчете на безводный 0,016 мас. %)

Цинк ("без мышьяка") 4,5 г (8,39 мас. %)

Перманганат калия 0,1 мл насыщенного раствора

Измеренная величина спектрального отношения составила 6,21.

Пример 5. Пробоподготовку произвели в соответствии с примером 1, но использованные количества реагентов соответствовали следующим величинам:

Серная кислота 14 мл 12,5 н. раствора (16,62 мас. %)

Иодид калия 1,5 мл (конц. 22 г/л) (0,063 мас. %)

Дистиллированная вода 25 мл

Хлорид олова (II), кристаллогидрат 0,025 г (в расчете на безводный 0,041 мас. %)

Цинк ("без мышьяка") 6,5 г (12,60 мас. %)

Перманганат калия 0,1 мл насыщенного раствора

Измеренная величина спектрального отношения составила 6,36.

Из приведенных примеров видно, что максимальное извлечение мышьяка из литохимической пробы и перевода его в пленочный коллектор происходит при использовании компонентов химического процесса в количествах, соответствующих рекомендуемой рецептуре. Использование реагентов в количествах, меньших и больших диапазона, рекомендуемого рецептурой, не обеспечивает полного выделения мышьяка из пробы на коллектор.

С учетом растворимости перманганата калия в воде при 20°C количество реагента, вводимое на бумажный фильтр для поглощения арсина, соответствует 4,48 мг/см². Использование двукратного (и даже трехкратного) количества вносимого на фильтр

перманганата калия не ухудшает результатов анализа.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ подготовки литохимических проб к рентгенорадиометрическому анализу на мышьяк, включающий высушивание и ситование пробы, концентрирование из нее мышьяка при добавлении к нему серной кислоты, иодида калия и воды, улавливание с помощью фильтра, о т л и ч а ю щ и с я тем, что, с целью повышения чувствительности и точности определения мышьяка, ситование пробы осуществляют до размера зерен не более 1 мм, через сутки после добавления серной кислоты и иодида калия

прибавляют хлорид олова (II) и гранулированный цинк, а воду добавляют после прибавления хлорида олова при следующем соотношении компонентов, мас. %:

5	Серная кислота	12,34-14,12
	Иодид калия	0,044-0,051
	Безводный хлорид олова (II)	0,025-0,029
	Цинк	10,07-11,53
10	Вода	Остальное

улавливание на фильтре осуществляют из выделяющейся газовой фазы, причем фильтр предварительно обрабатывают перманганатом калия в количестве 4,48 мг/см².

Редактор

Составитель В.Шемякин
Техред М.Моргентал

Корректор А.Козориз

Заказ 1158

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101