

POSZUKIWANIE RUD ZA POMOCĄ CHROMATOGRAFII

Podstawę poszukiwań geochemicznych badanego obszaru stanowi wykazywanie anomalii zmienności koncentracji metalu śladowego w takim materiale, jak: skały, powierzchnia gleby, osady, woda i rośliny. Na przykład, koncentracja cynku, ołowiu, miedzi, niklu itp. na powierzchni nadkładu pokrywającego lub bezpośrednio otaczającego złoża odpowiedniej rudy jest często większa niż jego koncentracja na powierzchni sąsiadującego obszaru. Geochemik opracowując teren, analizuje próbki gleby pobrane w regularnych odstępach. Oznacza to konieczność wykonania analizy chemicznej ilościowej dużej ilości próbek w terenie w warunkach pólowych.

Klasyczne ilościowe analizy nie mogą mieć zastosowania w poszukiwaniach geochemicznych z powodu czasochłonności i dużych kosztów. Obecnie stosowane są najczęściej skrócone metody półmikro, opracowane dla warunków pólowych (patrz M. A. Popow: Polowe metody analizy chemicznej. Wyd. Geol. 1955). Zastosowanie chromatografii na bibule do szybkiego oznaczania śladowych ilości metalu w próbkach gleby stanowi dalsze uproszczenie techniki analitycznej przy geochemicznym poszukiwaniu rud. Analizy próbek metodą chromatograficzną mogą być przeprowadzane w polu przy użyciu elementarnej aparatury laboratoryjnej i minimum odczynników.

Według danych Laboratorium Chemiczno-badawczego (CRL), w Teddington (Anglia) jeden pracownik może wykonać w polu 80 oznaczeń dziennie¹. Dokładność metody chromatograficznej jest rzędu 30%. Zdaniem CRL ta dokładność jest na ogół wystarczająca do poszukiwań geochemicznych. Mimo dużego zakresu błędu przydatność omawianej metody uzasadniona jest tym, że zmienność koncentracji śladowych metali jest szeroka. Na przykład zawartość miedzi zmienia się od 10 do 100 części na milion. W sąsiedztwie złoża rudy zawartość ta może nagle wzrosnąć ze 100 do kilku tysięcy części na milion. Opracowano metody chromatograficzne dla Cu, Co, Ni, Nb, Ta, Pb i U. Z powodzeniem zastosowano już w polu metody dla Cu, Co, Ni i Nb. W opracowaniu są metody dla innych metali, jak: Sb, Be, Bi, Cr, Hg i Sn.

TECHNIKA WYKONANIA OZNACZENIA

Przy oznaczaniu niklu, miedzi i kobaltu próbki proszkuje się, przesiewa i stapia z wodorosiarczanem potasowym. Po stopieniu rozpuszcza się w kwasie solnym. W niektórych przypadkach poprzestaje się na ekstrahowaniu próbki kwasem solnym, bez stosowania stapiania. Szczegóły postępowania zmieniają się w zależności od poszukiwanego metalu. Dąży się do wyeliminowania przyrządów delikatnych i łatwo tłuczących się. Zamiast wagi analitycznej stosuje się kalibrowane naczynia, stapia się z wodorosiarczanem potasowym w próbkach z trudnotopliwego szkła w piecu polowym. Zamiast szkła używa się polietylenowych zlewki i butelek na odczynniki.

Oddzielanie chromatograficzne wykonuje się na bibule filtracyjnej, specjalnie ciętej, aby można było analizować jednocześnie 10 próbek. W prostokątnym arkuszu bibuły wycina się równoległe szczeliny, pozostawiając 12 pasków połączonych u góry i dołu. Małe objętości badanych roztworów za pomocą kapilarnej pipety przenosi się przez zetknięcie z dolnymi końcami pasków. Dwóch końcowych pasków nie używa się. Arkusz zwija się w kształcie cylindra i spina u góry. Po wysuszeniu cylinder z plamkami próbek u dołu ustawia się prostopadle w zlewce, zawierającej około 20 ml odpowiedniego rozpuszczalnika mieszanego. Rozpuszczalnik dyfunduje w górne strefy poszczególnych pasków, powodując rozdział mieszaniny jonów metali na strefy wzdłuż pasków. Każda strefa zawiera jony tylko jednego metalu. Cylinder z bibuły wyjmuje się zanim rozpuszczalnik dojdzie do wierzchołka poszczególnych pasków (po upływie 10 do 40 minut). Do chromatograficznego rozdziału Ni, Cu i Co używano rozpuszczalnika ketonowego, zawierającego wodę i chlorowód. Cylinder po wyjęciu ze zlewki z rozpuszczalnikiem poddaje się działaniu par amoniaku w celu neutralizacji wolnego kwasu, a następnie rozpyla się odczynnik, który daje reakcję barwną z trzema metalami. Po wysuszeniu arkusza bibuły oznacza się ilości śladowego metalu na każdym pasku przez wizualne porównanie szerokości i intensywności pasków z serią wzorców. Paski wzorcowe przygotowuje się przez użycie roztworów o znanych stężeniach, zamiast roztworów próbek.

Ilość śladowego metalu, wykrywanego na każdym pasku jest rzędu 0,05 do 10,0 γ ($\gamma = 0,001$ mg). Zawartość metalu w próbce oblicza się z ilości pobranej próbki, objętości roztworu i części jego wziętej do wywołania plam na paskach.

Opracowana została również metoda wykrywania skandu i germanu za pomocą chromatografii na bibule². Jako odczynnika na skand stosuje się chinalizarynę, która daje również zabarwienie czerwono-fioletowe z torem, tytanem, cyrkonem i ziemiami rzadkimi. Rozdzielenia na poszczególne strefy dokonuje się za pomocą octanu metylowego, którego „ R_f ” jest dostatecznie duże. R_f — jest wartością charakterystyczną dla rozpuszczalnika i oblicza się ze wzoru³:

$$R_f = \frac{\text{Przesunięcie strefy jonu metalu}}{\text{Przesunięcie czoła rozpuszczalnika}}$$

W przypadku skandu otrzymano pozytywny chromatogram przy użyciu 0,01 ml 0,005 molowego roztworu skandu.

Do chromatograficznego rozdzielania na bibule czterowartościowego germanu od arsenu i innych pierwiastków zastosowano butanol nasycony normalnym roztworem kwasu solnego.

Metoda chromatograficzna dla oznaczania metali, do których jest stosowana, jest szybsza i tańsza od innych obecnie stosowanych w warunkach pólowych.

¹ Analytica Chimica Acta, vol. III, 1954, s. 128-133.

² Paper Chromatography — R. J. Block, New York 1952, s. 9.

³ Ind. Eng. Chem. Luty, 1955.