МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химические методы

Инструкция № 124-Х

КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ

МОСКВА
1974

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7.Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химические методы
Инструкция № 124-Х

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С НИТРОЗО-Р-СОЛЬЮ В РУДАХ И МИНЕРАЛАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, НИКЕЛЯ И МАРГАНЦА

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С 1-НИТРОЗО-2-НАФТОЛОМ И НИКЕЛЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ В ЖЕЛЕЗНЫХ И МЕДНЫХ РУДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва, 1974

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 124-Х рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 22 от 15.III.73г.)

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции химических методов К.С.Пахомова

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № I24-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от I8 мая I964 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 22 от I5.Ш.73г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I ноября I973 г.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С НИТРОЗО-Р-СОЛЬЮ В РУДАХ И МИНЕРАЛАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, НИКЕЛЯ И МАРГАНЦА

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С I-НИТРОЗО-2-НАФТОЛОМ И НИКЕЛЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ В ЖЕЛЕЗНЫХ И МЕДНЫХ РУДАХ

Рекомендации по применению инструкций

В инструкции № I24-Х дано описание метода определения кобальта в сложных объектах, а также метода определения кобальта и никеля при низких их содержаниях.

Оба метода по точности и правильности результатов относятся к Ш категории классификации.

В зависимости от требований к чувствительности определения и от состава анализируемого материала рекомендуется применение того или иного метода.

Первый метод позволяет определять кобальт при содержании его от 0,004 до 0,5% в объектах с высоким содержанием железа, меди, марганца.

Второй метод рекомендуется для определения кобальта и никеля из одной навески при их содержании от 0,00I до 0,5%. Для отделения от мешающих элементов и для концентрирования кобальта и никеля применяется экстракция.

№ I24-X

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С НИТРОЗО-Р-СОЛЬЮ В РУДАХ И МИНЕРАЛАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, НИКЕЛЯ И МАРГАНЦА[x)]

Сущность метода

Ионы кобальта образуют с нитрозо-Р-солью в слабокислой среде прочное комплексное соединение красного цвета [7,8].

Максимум светопоглощения раствора комплекса кобальта с нитрозо-Р-солью лежит в фиолетовой части спектра. Оптическую плотность раствора измеряют при 490-5I0 нм[2]. Изменение оптической плотности раствора подчиняется закону Беера в узких пределах концентраций кобальта (от 0,0I до 0,3 мг кобальта в объеме 50 мл при толщине слоя I0 мм). Окраска раствора устойчива в течение нескольких часов при хранении в темном месте или при рассеянном свете. Изменение окраски становится заметным через 60-90 мин. при стоянии раствора при ярком свете.

Окрашенное соединение с нитрозо-Р-солью в слабокислой среде образуют также медь, никель, железо II и палладий[9]. Комплексные соединения меди и никеля с нитрозо-Р-солью образуются раньше, чем комплексное соединение кобальта. Поэтому в присутствии повышенных количеств меди или никеля нитрозо-Р-соль расходуется на связывание этих элементов, и комплекс кобальта может вообще не образоваться. Однако, в отличие от соединений кобальта, эти соединения разрушаются при кипячении с азотной кислотой. Влияние меди и никеля при их суммарном содержании до 50 мг устраняют по ходу анализа добавлением лимоннокислого натрия[2], связывающего эти металлы в растворимые комплексные соединения[8].

Железо III мешает определению собственной окраской: I00 мг окиси железа могут быть приняты за 0,5-I,0 мкг кобальта[2]. По ходу анализа железо связывают в слабо окрашенный фосфатный комплекс. Кроме того, в присутствии фос-

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией КИМСа, 1971 г.

фатов[1] медь и никель при их суммарном содержании до 8 мг не мешают определению кобальта.

Хром УI занижает результаты определения кобальта. Присутствие в колориметрируемом растворе I мг хрома УI вызывает занижение результатов определения кобальта на 7-15% отн.[2].

Ионы хрома Ш вследствие своей окраски завышают результаты определения кобальта: I мг хрома Ш может быть принят за I,0 - I,5 мкг кобальта[2]. После разложения навески кислотами хром находится в растворе главным образом в виде хрома Ш.

Ионы ванадия У, обладая собственной окраской, также завышают результаты определения кобальта, а ванадий IУ, образующийся при упаривании кислого раствора ванадия У, разрушает окрашенное соединение кобальта [9]. Присутствие в аликвотной части раствора 0,2-0,3 мг ванадия не влияет на результаты анализа. 0,5-I,0 мг ванадия при повышенном содержании железа (20 мг) или меди (I0 мг) могут быть приняты приблизительно за I мкг кобальта[2]. При разложении пробы сплавлением влияние хрома и ванадия устраняется.

Титан IУ и вольфрам УI в слабокислом растворе подвергаются гидролизу. Вследствие этого в присутствии более чем 2 мг титана или I мг вольфрама конечный раствор получается мутным. При разложении навески кислотами вольфрам практически полностью выделяется в виде вольфрамовой кислоты, которую вместе с нерастворимым остатком отделяют от кобальта фильтрованием. С нерастворимым остатком отделяется и бóльшая часть титана. Однако при анализе материалов, богатых титаном (> 5% TiO_2), продукты гидролиза титана могут образовать муть в конечном растворе. В таком случае перед фотометрированием раствор надо профильтровать.

Молибден УI при содержании его в колориметрируемом растворе более 3 мг занижает результаты определения кобальта[1].

Марганец П при содержании его до 50-60 мг в колориметрируемом растворе в присутствии фосфатов[1] не мешает определению кобальта. В присутствии цитратов марганец П при содержании его 5 мг вызывает занижение результатов на 7-15% отн., если в колориметрируемом растворе нет ионов железа Ш и меди. На результаты определения 5-40 мкг кобальта мар-

ганец при содержании его до 5 мг не влияет, если в колориметрируемом растворе присутствуют 50 мг железа или 20 мг железа и более 5 мг меди[2].

В описываемом методе окрашенное соединение кобальта получают при pH 5,3–6,0 в присутствии ацетатного буферного раствора. После добавления нитрозо-Р-соли раствор не кипятят, а нагревают на водяной бане 25–30 минут[2]. В таких условиях кобальт количественно реагирует с нитрозо-Р-солью даже при высоком содержании железа и других элементов, образующих осадки в слабокислой среде[I]. При этом получаются более правильные и воспроизводимые результаты, чем при кратковременном кипячении, а осадок фосфата железа никаких затруднений не создает.

Оптическая плотность фотометрируемого раствора зависит от кислотности раствора и продолжительности кипячения после добавления азотной кислоты. Для того, чтобы кислотность конечного раствора оставалась в допустимых пределах, растворы ацетата натрия и азотной кислоты необходимо отмеривать хотя бы мерным цилиндром. После добавления азотной кислоты раствор кипятят I–I,5 мин., чтобы разрушить окрашенные соединения железа II, меди, никеля и перевести избыток нитрозо-Р-соли в слабоокрашенную нитрокислоту[5]. Более длительное кипячение вызывает занижение результатов.

Анализируемый материал разлагают последовательной обработкой соляной, азотной и серной кислотами. Если кобальт входит в состав силикатной части, то пробу дополнительно обрабатывают фтористоводородной кислотой или фторидом аммония.

Материалы, содержащие более 0,5% ванадия, I% хрома и 3% молибдена, разлагают сплавлением с перекисью натрия[6].

В зависимости от предполагаемого содержания меди, никеля и марганца для определения кобальта выбирают один из двух вариантов метода.

Вариант метода, в котором влияние мешающих элементов устраняют добавлением фосфорной кислоты, рекомендуется

для материалов, содержащих любые количества железа и марганца, но не более 8% меди и никеля (в сумме) при максимальной навеске в аликвотной части раствора I00 мг.

Вариант метода, в котором влияние мешающих элементов устраняют добавлением фосфорной кислоты и лимоннокислого натрия, рекомендуется для материалов, содержащих любые количества железа, до 50% меди и никеля (в сумме) и не более 5% марганца при максимальной навеске в аликвотной части раствора I00 мг.

Оба варианта рекомендуются для определения кобальта при его содержании от 0,004 до 0,5%.

По данным лаборатории КИМСа расхождения между результатами повторных определений при содержании кобальта 0,0I-0,2% не превышают 20-I0% отн.

Таблица I

Допустимые расхождения[4]

Содержание Co,%	Допустимые расхождения отн.%
0,2 - 0,499	I2
0,I - 0,I99	I5
0,05- 0,099	23
0,02- 0,049	4I
0,0I -0,0I9	56
0,005-0,0099	83

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная d [x] I,40.

2. Кислота серная, разбавленная I:I.

3. Кислота соляная d I,I9.

x) d -относительная плотность.

4. Кислота фосфорная, разбавленная 1:9.

5. Кислота фтористоводородная или фтористый аммоний.

6. Аммиак, разбавленный 1:1.

7. Натрий лимоннокислый, 20%-ный раствор.

8. Натрий углекислый, 2%-ный раствор.

9. Натрий уксуснокислый, 50%-ный раствор. Навеску уксуснокислого натрия 500г растворяют в воде, фильтруют и доводят объем раствора до 1 л.

10. Перекись натрия.

11. Нитрозо-Р-соль, 0,2%-ный раствор. Навеску реактива 0,2 г растворяют в 100 мл воды и фильтруют. Раствор сохраняют в темном месте.

12. Раствор, содержащий 2 мг Fe_2O_3 в 1 мл. Навеску $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 12 г растворяют в 100 мл воды, в которую добавлено 1 мл серной кислоты 1:1.

13. Стандартный раствор кобальта. Раствор А. Навеску электролитического кобальта 0,2000 г помещают в колбу, накрытую воронкой, и растворяют при нагревании в 10 мл азотной кислоты 1:1. Раствор переносят в мерную колбу на 1 л, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора А содержит 0,2 мг кобальта. Раствор Б. 50 мл раствора А доливают 0,02 н. раствором H_2SO_4 до 1 л. 1 мл раствора Б содержит 0,01 мг кобальта.

Ход анализа

Разложение пробы

Разложение смесью кислот. Навеску 0,2–0,5 г[x)] тонкоизмельченного материала помещают в стакан емкостью 100мл, приливают 10–15 мл соляной кислоты d 1,19 и слабо кипятят в течение 15–20 минут. Если материал содержит силикатную часть, в которой может содержаться кобальт, приливают около 2 мл фтористоводородной кислоты или добавляют 0,5г фтористого аммония и кипятят еще 10 минут. Прибавляют 5–10 мл азотной кислоты d 1,40, 10–15 мл серной кислоты 1:1 и упаривают до появления густых паров серной кислоты. Охлаж-

x) Одновременно с партией проб ведут холостой опыт со всеми реактивами.

дают, смывают стенки стакана водой и снова упаривают до появления паров. По охлаждении приливают 10-15 мл воды, нагревают до растворения солей, переносят раствор с осадком в мерную колбу на 100мл и доливают до метки водой.

Разложение сплавлением с перекисью натрия. Навеску 0,2-0,5 г[x] тонкоизмельченного материала сплавляют с 2-5 г перекиси натрия в фарфоровом тигле. Сплав выщелачивают водой при нагревании в течение 10-15 минут в стакане емкостью 250 мл. Разбавляют горячей водой приблизительно до 100 мл, дают осадку осесть и фильтруют. Смывают стенки стакана водой и промывают осадок на фильтре 2-3 раза горячим 2%-ным раствором углекислого натрия. Осадок смывают с фильтра струей воды в тот же стакан, приливают 10 мл соляной кислоты d 1,19 для растворения осадка и выпаривают почти досуха. Затем прибавляют 5 мл серной кислоты 1:1 и упаривают до появления густых паров серной кислоты. Охлаждают, смывают стенки стакана водой и снова упаривают до появления паров серной кислоты. По охлаждении приливают 10-15 мл воды, нагревают до растворения солей, переносят раствор с осадком в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор, полученный одним из указанных способов, фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан. Аликвотную часть раствора[xx] помещают в стакан емкостью 100 мл. Дальнейший ход анализа зависит от предполагаемого содержания в анализируемом материале меди, никеля и марганца.

---

[x] Одновременно с партией проб ведут холостой опыт со всеми реактивами.

[xx] Для определения 0,004-0,08% кобальта отбирают аликвотную часть, соответствующую навеске 100 мг.

I. Руды и минералы, содержащие любые количества железа и марганца, но не более 8% меди и никеля в сумме при максимальной навеске в аликвотной части раствора I00 мг

Аликвотную часть раствора упаривают до I0 мл, прибавляют 5 мл фосфорной кислоты I:9, осторожно нейтрализуют аммиаком I:I до образования легкой мути и прибавляют еще I мл аммиака I:I. Приливают I5 мл 50%-ного раствора ацетата натрия, затем из бюретки I0 мл 0,2%-ного раствора нитрозо-Р-соли. Стакан с раствором помещают на 25-30 минут в кипящую водяную баню. Стакан вынимают из бани, приливают I0 мл азотной кислоты d I,40 и кипятят раствор I-I,5 минуты (но не более) на электрической плитке. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 50 мл и доливают водой до метки.

Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют по отношению к раствору холостого опыта на спектрофотометре при 500 нм., на фотоколориметре ФЭК-56 со светофильтром № 5 (λ = 490 ммк) или на фотоколориметре ФЭКН-57 со светофильтром № 4 (λ = 508 ммк) в кювете с толщиной слоя 50 мм или I0 мм.

Содержание кобальта определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочных графиков.

График I. В жаростойкие стаканы емкостью I00 мл отбирают 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; I,0; I,2; I,4; I,6; I,8 мл стандартного раствора Б, содержащего 0,0I мг кобальта в I мл (0; 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,0I; 0,0I2; 0,0I4; 0,0I6; 0,0I8 мг кобальта). Приливают I мл раствора железа (2 мг окиси железа), доливают водой до I0 мл и прибавляют 5 мл фосфорной кислоты I:9. Осторожно нейтрализуют раствор аммиаком I:I до образования легкой мути и прибавляют еще I мл аммиака. Приливают I5 мл 50%-ного раствора ацетата натрия, затем из бюретки I0 мл 0,2%-ного раствора

нитрозо-Р-соли. Стакан с раствором помещают на 25-30 мин. в кипящую водяную баню. Стакан вынимают, прибавляют I0 мл азотной кислоты d I,40 и кипятят раствор I-I,5 мин (но не более). Остывший раствор переносят в мерную колбу на 50 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре при 500 нм, на фотоколориметре ФЭК-56 со светофильтром № 5 или на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 4 в кювете с толщиной слоя 50 мм по отношению к нулевому раствору.

График 2. В стаканы емкостью I00 мл отбирают 0; I,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; I0,0; I2,0 мл стандартного раствора Б, содержащего 0,0I мг кобальта в I мл (0; 0,0I; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,I0; 0,I2 мг кобальта), и далее поступают, как при построении графика I. Оптическую плотность растворов измеряют в кювете с толщиной слоя I0 мм по отношению к нулевому раствору.

По полученным данным строят графики, откладывая по оси абсцисс содержание кобальта в мг в 50 мл раствора, по оси ординат - величину оптической плотности.

II. Руды и минералы, содержащие до 50% меди и никеля в сумме и не более 5% марганца при максимальной навеске в аликвотной части раствора I00 мг

Аликвотную часть раствора упаривают до I0 мл, приливают 5 мл фосфорной кислоты I:9, осторожно нейтрализуют аммиаком I:I до образования легкой мути и добавляют еще I мл аммиака I:I. Приливают 4 мл 20%-ного раствора лимоннокислого натрия, I5 мл 50%-ного раствора ацетата натрия, затем из бюретки I0 мл 0,2%-ного раствора нитрозо-Р-соли. Стакан с раствором помещают на 25-30 мин. в кипящую водяную баню. Стакан вынимают из бани, прибавляют I0 мл азотной кислоты d I,40 и кипятят раствор I-I,5 мин. (но не более). Остывший раствор переносят в мерную колбу на 50 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют по отношению к раствору холостого опыта в кюветах с толщиной слоя 50 мм или I0 мм. Для расчета содержания кобальта пользуются тем же графиком, что и при анализе материалов, содержащих большие количества железа и марганца, но не более 5–8 мг меди и никеля.

Вычисление результатов анализа

Содержание кобальта вычисляют по формуле:

$$\% \ Co = \frac{X \cdot V}{A \cdot H \cdot I0^3} \cdot I00,$$

где X – количество кобальта, найденное по калибровочному графику, мг;

V – общий объем анализируемого раствора, мл;

A– объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

H – навеска, г.

Если содержание олова должно быть пересчитано на абсолютно сухое вещество, то полученный результат (%) умножают на величину $\frac{I00}{I00-a}$, где a – содержание гигроскопической воды (%), определенное высушиванием отдельной навески при I05–II0°C.

Литература

I.Джалиашвили А.Г., Долаберидзе Л.Д. Определение кобальта нитрозо-Р-солью в железных и марганцевых рудах. Материалы КИМСа, вып. X(I2), стр.I05, I972 г.

2. Долаберидзе Л.Д., Джалиашвили А.Г. Фотометрическое определение кобальта в рудах и продуктах обогащения с высоким содержанием меди, никеля и железа. Труды КИМСа, вып. IX(II), стр.389, серия "Геология и технология", I970 г.

3. Малюга Д.П. Колориметрическое определение кобальта в металлах, сплавах и солях. ЖАХ т.I, 3, I76 (I946).

4. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Москва, ВИМС, I973 г.

5. Сендел Е.Н. Колориметрические методы определения следов металлов, стр. 366, 37I, 374, изд."Мир", I964 г.

6. Фотоколориметрическое определение кобальта с нитрозо-Р-солью . Инструкция № 39-Х НСАМ. Москва, I966г.

7. Koch K.H., Ohls K., Sebastiani E., Riemer G. Directe photometrishe Bestimmung von Kobalt in Eisen, Stählen, Erzen und Schlacken mit Nitroso-R-Salz. Z. anal. Chemie 249, 307 (1970).

8. Marston H.R. and Dency W.D. The Estimation of Cobalt in plant and animal tissues. The Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science. 18. 343(1940).

9. Shipman W.H., Toti S.C., Simon W. Nature and elimination of interferences in the determination of Cobalt with nitroso-p-solt. Analyt. Chem. 27. 1240(1955).

№ I24-Х

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С I-НИТРОЗО-2-НАФТОЛОМ И НИКЕЛЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ В ЖЕЛЕЗНЫХ И МЕДНЫХ РУДАХ [x)]

Сущность метода

Образующееся при pH 3-4 комплексное соединение кобальта с I-нитрозо-2-нафтолом экстрагируется неполярными органическими растворителями (хлороформом, бензолом, толуолом и др.) и окрашивает их в красный цвет [I,3,4]. В водной фазе комплекс образуется в течение I5-20 минут; окраска кобальтового экстракта остается неизмененной по меньшей мере в течение суток. Максимум поглощения комплекса находится при 4I6 нм; области спектра соответствует светофильтр № 3 фотоколориметра ФЭК-56 и № 2 фотоколориметра ФЭКН-57. При однократной экстракции десятью миллилитрами хлороформа или бензола (из 50-60 мл водной фазы) и колориметрировании в кювете с толщиной слоя I0 мм прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации соблюдается в пределах от 0,4 до I0 мкг кобальта. При фотометрировании в области около 530 нм со светофильтром № 5 прибора ФЭКН-57 и № 6 фотоколориметра ФЭК-56 калибровочный график прямолинеен от 5 до 30 мкг. Эту область можно использовать для определения более высоких содержаний кобальта, чем те, которые доступны измерению при 4I6 нм. Бурая окраска экстракта, вызываемая I-нитрозо-2-нафтолом, налагается на спектр кобальта: для удаления избытка реагента экстракт встряхивают с раствором едкого натра.

Определению кобальта мешают железо II и III, никель, олово II, медь, висмут, марганец, а также золото, платина и палладий.

---

x) Внесена в НСАМ химической лабораторией КазИМСа, I973г.

Железо II в виде комплекса с 1-нитрозо-2-нафтолом также экстрагируется органическими растворителями. Для устранения влияния железа II его предварительно окисляют перекисью водорода до трехвалентного состояния. Вместе с кобальтом частично извлекается железо III и небольшая доля никеля, однако меньшая устойчивость этих комплексов в кислой среде позволяет вымывать их из экстракта соляной кислотой 1:4 и определять одну часть кобальта в присутствии 60 частей никеля[3]. По оптической плотности 1 мг никеля соответствует 3-5 мкг кобальта и 3000 мкг железа III[3]. Для связывания бо́льших количеств железа в водный раствор вводят цитрат [5].

Олово II, мешающее определению, окисляется до четырехвалентного состояния при окислении железа перекисью водорода. Олово IУ при содержании до 10 мг практически не мешает определению кобальта (по оптической плотности такое количество олова IУ соответствует 1 мкг кобальта).

Медь в количестве 5 мг не мешает определению кобальта. В бо́льших количествах она связывает реагент и этим уменьшает степень извлечения кобальта[5], а поэтому при содержании меди от 5 до 10 мг следует увеличить количество реагента (для удаления его избытка необходимо добавочное промывание экстракта). При содержании меди более 10 мг ее осаждают тиосульфатом[6] после разложения навески: 10 мл 30%-ного раствора тиосульфата достаточно для осаждения до 500 мг меди.

Висмут при содержании его 10 мг и марганец при содержании 100 мг не мешают определению кобальта.

Золото, платина и палладий[5] мешают определению, но значительные количества этих элементов в обычных видах минерального сырья, как правило, очень редки.

Никель образует с диметилглиоксимом в щелочной среде осадок, который хорошо растворяется в несмешивающихся с водой органических растворителях[1]. Экстракт имеет желтую окраску. Максимум его поглощения находится в ультрафиолетовой области около 350 нм: ей соответствуют светофильтры № 1 фотоколориметра ФЭКН-57 и № 2 прибора ФЭК-56. При экс-

трагировании шестью миллилитрами хлороформа или бензола из 50-60 мл водной фазы, имеющей pH 8-9, прямолинейность калибровочного графика сохраняется в пределах от 5 до 50 мг никеля[8].

Определению никеля мешают висмут, железо Ш, золото, палладий, платина, марганец, медь и кобальт.

Влияние висмута и железа Ш, также образующих с диметилглиоксимом окрашенные соединения[5], устраняется вводимым в ходе анализа цитратом.

Присутствие значительных количеств золота, палладия и платины, как уже указывалось выше, мало вероятно.

В условиях определения никеля кобальт и медь частично извлекаются в органический слой. Марганец при содержании более 25-30 мг также может перейти в органический слой и снизить извлечение никеля в экстракт[7]. Влияние больших содержаний марганца и 20-25 мг кобальта и меди устраняют промыванием экстракта аммиаком, разбавленным водой в отношении 2:98.

Кобальт и никель определяют из одной навески.

Пробу разлагают общепринятым кислотным способом, а медь в случае больших ее количеств осаждают тиосульфатом. Фильтрат окисляют перекисью водорода и вводят цитрат. Часть раствора, содержащую 1-30 мкг кобальта, нейтрализуют до pH 3-4, прибавляют 1-нитрозо-2-нафтол и извлекают кобальт хлороформом или бензолом. Экстракт промывают разбавленной соляной кислотой, затем едким натром и фотометрируют. Другую часть исходного раствора, содержащую 5-50 мкг никеля, нейтрализуют до pH 8-9, добавляют диметилглиоксим, экстрагируют хлороформом или бензолом, промывают экстракт аммиаком и после разделения фаз фотометрируют.

Требуемый при обоих определениях pH устанавливают по универсальной индикаторной бумаге, на которую наносят стеклянной палочкой капли нейтрализуемого раствора. Если конечные окрашенные экстракты получаются мутными, то непосредственно перед измерением оптической плотности пробирки с раст-

ворами опускают на 2-3 секунды в горячую воду (~50^0), затем переливают в кюветы и измеряют оптическую плотность растворов.

Метод рекомендуется для анализа железных и медных руд, а с указанными ограничениями и для других видов минерального сырья. Из навески I,0г можно определять оба элемента при их содержании от 0,00I до 0,5%.

Расхождения между повторными определениями укладываются в допустимые расхождения инструкции по внутрилабораторному контролю[2] (см.табл. I).

Таблица I

Допустимые расхождения[2]

Содержания никеля, кобальта, %	Допустимые расхождения	
	кобальт	никель
I - I,99	6,0	I4
0,5 - 0,99	8,0	20
0,2 - 0,499	I2	27
0,I - 0,I99	I5	37
0,05 - 0,099	23	47
0,02 - 0,049	4I	55
0,0I - 0,0I9	56	65
0,005 - 0,0099	83	70
0,002 - 0,0049	83	83
0,00I - 0,00I9	83	83

Реактивы и материалы

I. Азотная кислота х.ч. d x) I,40.

2. Серная кислота d I,84, 3%-ный раствор и разбавленная I:I.

x) d - относительная плотность.

3. Соляная кислота х.ч. d 1,19 и разбавленная 1:4.

4. Аммиак х.ч., разбавленный 1:1 и 2:98.

5. Натр едкий х.ч., водный раствор. В 100 мл воды растворяют 8 г едкого натра.

6. Тиосульфат натрия, 20%-ный водный раствор.

7. Цитрат натрия, 20%-ный раствор. Растворяют 20 г соли в 50-60 мл воды и разбавляют до 100 мл.

8. Фторид аммония х.ч.

9. Хлорид железа III, солянокислый раствор. Растворяют 10 г соли в 100 мл соляной кислоты, разбавленной 1:4.

10. Перекись водорода, 3%-ный раствор: концентрированный раствор (30%-ный) разбавляют водой в десять раз.

11. Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в этаноле.

12. 1-нитрозо-2-нафтол, 0,5%-ный раствор. Растворяют 0,5г реактива в 100 мл ледяной уксусной кислоты, добавляют 1г активированного угля. Перед употреблением отфильтровывают необходимое количество реактива[5].

13. Хлороформ х.ч. или бензол х.ч.

14. Стандартный раствор кобальта. Растворяют 0,1 г металлического кобальта в 10 мл соляной кислоты d 1,19, выпаривают до влажных солей и разбавляют водой до 1 л. В день употребления этот запасной раствор, содержащий 100 мкг в 1 мл, разбавляют водой в десять раз. Полученный раствор содержит 10 мкг кобальта в 1 мл.

15. Стандартный раствор никеля. Готовят так же, как стандартный раствор кобальта.

Аппаратура

1. Фотоколориметр ФЭК-56 (для определения кобальта используют светофильтры № 3 или № 6, никеля - № 2).

2. Фотоколориметр ФЭКН-57 (для определения кобальта используют светофильтры № 2 или № 5, никеля - № 1).

Ход анализа

Разложение пробы

К навеске пробы 0,I-I,0 г приливают I5 мл соляной кислоты d I,I9 и 5 мл азотной кислоты d I,40, прибавляют около 0,2 г фторида аммония (на конце шпателя) и нагревают до разложения навески. Затем выпаривают бо́льшую часть кислот, прибавляют I0 мл разбавленной I:I серной кислоты и продолжают нагревание до обильного выделения паров серной кислоты. По охлаждении приливают 5 мл воды и снова упаривают до удаления почти всей серной кислоты. К остатку прибавляют 40-50 мл 3%-ного раствора серной кислоты, нагревают до растворения, приливают I0 мл раствора тиосульфата и кипятят до полного осаждения меди. Горячий раствор фильтруют и 3-4 раза промывают фильтр горячей водой. К фильтрату приливают I0 мл перекиси водорода, кипятят I0-I5 минут и переносят в мерную колбу на 50 мл. Если содержание меди не превышает 5 мг и раствор после разложения навески не имеет голубоватого оттенка, то остаток влажных солей растворяют в I0-I5 мл 3%-ного раствора серной кислоты.

Определение кобальта

К аликвотной части I5-20 мл полученного при разложении навески раствора добавляют 5-I0 мл (в зависимости от содержания железа) раствора цитрата натрия, нейтрализуют раствор аммиаком I:I по универсальной индикаторной бумаге до pH 3-4, добавляют I0 мл перекиси водорода и через 2-3 минуты I мл раствора I-нитрозо-2-нафтола. Через I5-20 минут раствор переносят в делительную воронку на I00 мл, приливают I0 мл хлороформа или бензола и встряхивают в течение одной минуты. Экстракт промывают последовательно по одной минуте I0-I5 мл соляной кислоты I:4 и 20 мл раствора едкого натра. Промывные жидкости отбрасывают, а органическую фазу сливают в сухую пробирку, переносят в кювету с толщиной слоя I0 мм и измеряют оптическую плотность на одном из указанных выше приборов.

Определение никеля

Другую аликвотную часть раствора, полученного при разложении навески, объемом 25 мл помещают в стакан емкостью I00 мл, нейтрализуют аммиаком I:I по универсальной индикаторной бумаре до pH 8–9, добавляют 2 мл раствора диметилглиоксима, переносят жидкость в делительную воронку, добавляют 6 мл хлороформа или бензола и встряхивают в течение двух мин. После разделения фаз органический слой промывают аммиаком 2;98, сливают в сухую пробирку, переносят в кювету с толщиной слоя I0 мм и измеряют оптическую плотность на одном из указанных выше приборов.

Построение калибровочных графиков

В стакан емкостью I00 мл помещают 0,2; 0,5; I,0; 2,0; 3,0 мл стандартного раствора, содержащего I0 мкг кобальта в I мл (2; 5; I0; 20; 30 мкг кобальта); в другой ряд стаканов помещают 0,5; I,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора, содержащего I0 мкг никеля в I мл (5; I0; 20; 30; 40; 50 мкг никеля). Доливают до I0 мл водой, добавляют I мл раствор хлорида железа, 9 мл соляной кислоты I:4 и проводят по всему ходу определения никеля и кобальта в аликвотных частях раствора, полученного после разложения навески. Экстракты эталонных растворов фотометрируют одновременно с анализируемыми растворами и по результатам измерений (за вычетом результата измерения раствора холостого опыта) строят калибровочные графики в координатах: оптическая плотность – концентрация элементов в растворе.

Вычисление результатов определения

Содержание определяемого элемента находят по формуле:

$$\%Ni \text{ , } Co = \frac{C.P.I00}{H.A.I0^{6}} = \frac{C.P.}{H.A.I0^{4}},$$

где С – найденные по калибровочному графику содержания кобальта или никеля, мкг;

Р – объем, до которого разбавляют раствор после разложения навески, мл;

А – объем взятой для определения аликвотной части раствора, мл;

Н – навеска пробы, г;

10^6 – перевод мкг в г.

Если содержание никеля или кобальта должно быть пересчитано на абсолютно сухое вещество, то полученный раствор (%) умножают на величину $\frac{100}{100-a}$, где а – содержание гигроскопической воды (%), определенное высушиванием отдельной навески при 105-110°С.

Литература

1. Анализ минерального сырья. Сб.под ред. Ю.М.Книпович и Ю.В.Морачевского. Госхимиздат, 1959, стр. 409.

2. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Москва, ВИМС, 1973.

3. Пешкова В.М., Бочкова В.М. Труды комиссии по аналитической химии, том УШ (XI). Изд.АН СССР, М.,1958, стр.125.

4. Савостина В.М., Пешкова В.М. Труды комиссии по аналитической химии, том XIУ. Изд.АН СССР, М.,1963, стр. 198.

5. Сендэл Е.Б. Колориметрические методы определения следов металлов. Изд-во "Мир", М.,1964, стр.366.

6. Файнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, М.,1963, стр. 148.

7. Щербов Д.П., Перминова Д.Н. Зав.лаб.33, № 8, 92 (1967).

9. Щербов Д.П., Перминова Д.Н. В сб. Исследование и разработка фотометрических методов для определения микроколичеств элементов в минеральном сырье.ОНТИ КазИМС, Алма-Ата, 1967, стр.75.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 - Х № 53 - Х	№ 108 - Х
№ 92 - Х	№ 118 - Х
№ 90 - Х	№ 115 - Х
№ 9 - ЯФ	№ 116 -ЯФ

Сдано в печать 31.X.73г. Подписано к печати 2.1.74г.
Л-53503 Заказ № 65/73 Тираж 1000

Ротапринт ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников"при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска;для низких содержаний,для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск;для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют,-по договоренности с заказчиком.	2
УП.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов,применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru