МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ( В И М С )

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 42-Х

# НИКЕЛЬ

МОСКВА - 1966 г.

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от I8 мая I964 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 I ноября I954 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

Химико-аналитические методы
Инструкция К 43-Х

# ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья ( В И М С )
Москва, 1966г

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 43-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (III категория).

(Протокол № 6 от I.II.66 г.)

Председатель НСАМ — В.Г.Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов — К.С.Пахомова

Ученый секретарь — Р.С.Фридман

Инструкция № 43-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от I8 мая I964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 6 от I.П.66 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/УI-66 г.

# ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ[x/]

## Сущность метода

Никель II образует с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя растворимое комплексное соединение буро-красного цвета, состав которого мало изучен[I].

На основании этой колориметрической реакции А.М.Дымов и О.А.Володина [3] разработали метод определения никеля в сталях, М.Д.Чехович и Д.П.Щербов - условия определения никеля в минеральном сырье[6].

Максимум светопоглощения окрашенного раствора комплекса лежит при длине волны 460-470 ммк. При работе на фотоколориметре ФЭК-М пользуются синим светофильтром, на ФЭКН-57 - светофильтром № 3.

Изменение оптической плотности раствора подчиняется закону Беера при концентрации никеля от 0,004 до 0,8 мг в I00 мл. Окраска растворов при соблюдении условий анализа устойчива в течение нескольких часов.

---

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа I966 г.

Большой молярный коэффициент светопогашения (около 14000) растворов окисленного комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом указывает на высокую чувствительность реакции. Это позволяет определять никель в минеральном сырье из небольшой навески, что значительно повышает избирательность метода.

Определению никеля мешают элементы, образующие осадки в щелочной среде: железо III, алюминий, титан, кальций, магний, марганец и др.

Железо III, алюминий и титан удерживают в колориметрируемом растворе введением виннокислого калия-натрия (сегнетовой соли), магний и кальций - добавлением комплексона III[4].

Марганец II окисляется в щелочной среде кислородом воздуха до марганцовистой кислоты, которая выпадает в осадок. При содержании марганца выше 4-5% он мешает определению никеля. В этом случае марганец следует предварительно осадить с гидроокисью железа из аммиачного раствора[5]. Для окисления марганца добавляют персульфат аммония.

Виннокислый комплекс железа III имеет собственную слабую окраску, которая накладывается на окраску никеля с диметилглиоксимом (6 мг железа можно принять за 4,5 мкг никеля) при содержании железа III выше 25% и содержании никеля около $10^{-2}$%. Это может привести к завышению результатов определения никеля. Для устранения влияния окраски виннокислого комплекса железа III оптическую плотность испытуемого раствора измеряют по отношению к такому же объему испытуемого раствора, в который вводят все реактивы кроме диметилглиоксима. Этот прием позволяет устранить также

влияние хрома VI и ванадия V, ионы которых окрашены в щелочных растворах в желтый цвет.

Железо II, медь и кобальт образуют с диметилглиоксимом окрашенные комплексные соединения. Железо II в ходе анализа окисляется до железа III и при указанных выше условиях не мешает определению никеля.

Окраска комплекса меди с диметилглиоксимом в 60 раз, а кобальта в 40 раз слабее окраски диметилглиоксимата никеля [5]. При высоких их содержаниях (меди более 3%, кобальта 0,5%) результаты определения никеля могут быть завышены.

Природные материалы разлагают обработкой соляной, азотной и серной кислотами.

Во избежание потерь никеля с нерастворимым остатком в раствор при разложении добавляют фтористоводородную кислоту.

Метод рекомендуется для определения никеля в минеральном сырье при содержании:

никеля - 0,02-2 %,

марганца - не более 4-5 %,

меди - не более 2-3 %,

кобальта - не более 0,5 %.

Допустимые расхождения[2]

| Содержание никеля, % | Допустимые расхождения, отн.% |
|---|---|
| I - 3 | I0 - 6 |
| 0,5 - I | I5 - I0 |
| 0,2 - 0,5 | 20 - I5 |
| 0,05- 0,2 | 30 - 20 |

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная, d 1,40[x/]

2. Кислота серная, разбавленная 1:1.

3. Кислота соляная, d 1,19.

4. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.

5. Натр едкий, 5%-ный раствор.

6. Аммоний надсернокислый (персульфат аммония), 5%-ный раствор, свежеприготовленный.

7. Калий-натрий виннокислый (сегнетова соль), 20%-ный раствор.

8. Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в 5%-ном растворе едкого натра.

9. Комплексон III, 10%-ный раствор. Приготовляется из перекристаллизованной соли.

10. Стандартный раствор никеля. Раствор А. 0,1 г металлического никеля растворяют в 15 мл азотной кислоты 1:1, упаривают до 2-3 мл, добавляют 20 мл серной кислоты 1:1 и продолжают упаривать до выделения паров серной кислоты. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 1 л и доливают водой до метки.

1 мл раствора А содержит 0,1 мг никеля.

Раствор Б. 50 мл раствора А помещают в мерную колбу на 250 мл и доливают до метки 1%-ным раствором серной кислоты.

1 мл раствора Б содержит 0,02 мг (20 мкг) никеля.

11. Бумага конго.

---

x/ d - относительная плотность

Ход анализа

Навеску 0,25-0,1 г тонкоизмельченного материала помещают в стакан емкостью 50-100 мл, приливают 20-25 мл соляной кислоты d 1,19 и кипятят 15-20 мин. Прибавляют 10 мл азотной кислоты d 1,40 и кипятят еще 15-20 мин; раствор упаривают до небольшого объема. Если предполагают, что в нерастворимом остатке содержится никель, прибавляют 1-2 мл фтористоводородной кислоты и раствор вновь кипятят. Прибавляют 10-15 мл серной кислоты 1:1 и упаривают до выделения густых паров серной кислоты. Охлаждают, смывают стенки стакана водой и снова упаривают до выделения густых паров серной кислоты. По охлаждении приливают 10-15 мл воды и нагревают до растворения солей. Раствор вместе с нерастворимым остатком переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают водой до метки.

Раствор фильтруют и отбирают пипеткой 5-10 мл в колбу на 100 мл. Нейтрализуют избыток кислоты 5%-ным раствором едкого натра (до бурого цвета бумаги конго), добавляют по каплям соляную кислоту d 1,19 до полного растворения гидроокисей, прибавляют 10 мл 20%-ного раствора сегнетовой соли, 10 мл 5%-ного раствора едкого натра, 10мл 5%-ного раствора персульфата аммония, 10 мл 1%-ного раствора диметилглиоксима и перемешивают раствор. Через 5 минут добавляют 20 мл 10%-ного раствора комплексона III, доливают до метки 5%-ным раствором едкого натра и снова перемешивают. После добавления комплексона III осадок гидроокисей кальция и магния растворяется.

Через 5-7 мин. измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром или

на ФЭКН-57 с светофильтром № 3, в кювете с толщиной слоя 30 или 10 мм, сравнивая ее с оптической плотностью такой же аликвотной части испытуемого раствора, в которую добавляют все реактивы кроме диметилглиоксима.

Одновременно с анализом выполняют глухой опыт, который проводят через все стадии анализа, пользуясь теми же реактивами.

Содержание никеля определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы на 100 мл отбирают микробюреткой или микропипеткой 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 5,0;7,0; 9,0; 11,0 мл стандартного раствора Б, содержащего 0,02 мг (20 мкг) никеля в 1 мл (0; 10; 20; 30; 40; 60; 100; 140; 180; 220 мкг никеля). Добавляют по 10 мл 20%-ного раствора сегнетовой соли, 10 мл 5%-ного раствора едкого натра, 10 мл 5%-ного раствора персульфата аммония, 10 мл 1%-ного раствора диметилглиоксима в 5%-ном растворе едкого натра. Растворы оставляют на 5 мин.и затем прибавляют по 20 мл 10%-ного раствора трилона Б. Доливают до метки раствором едкого натра, перемешивают и через 5-7 минут измеряют оптическую плотность растворов на фотоколориметре (для растворов с содержанием от 4 до 40 мкг никеля в 100 мл - в кювете с толщиной слоя 30 мм и для растворов с содержанием от 14 до 220 мкг никеля в 100 мл - в кювете с толщиной слоя 10 мм) по отношению к нулевому раствору, содержащему все реактивы, кроме диметилглиоксима.

По полученным данным строят калибровочные графики, откладывая по оси абцисс содержание никеля в мкг, по оси ординат - величину оптической плотности.

Вычисление результатов анализа. Содержание никеля вычисляют по формуле:

$$\% \ Ni = \frac{(X - X_I) \cdot V}{A \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100,$$

где: X – количество никеля, найденное по калибровочному графику, мкг;

$X_I$ – количество никеля, найденное по калибровочному графику в растворе глухого опыта, мкг;

V – общий объем испытуемого раствора, мл;

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

H – навеска, г.

Для пересчета на окись никеля ( NiO ) полученный результат умножают на коэффициент 1,2726.

## Литература

1. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Из-во АН Укр.ССР, Киев, 1955 г. стр.254.

2. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР, 1960 г.

3. Дымов А.М., Володина О.А. Фотоколориметрический метод в применении к анализу сплавов. П. Определение никеля в стали. Зав.лаб.12,6,534 (1946).

4. Тюменева А.Р. К методике фотоколориметрического определения никеля с диметилглиоксимом по М.Д.Чехович и Д.П.Щербову. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. М., ВИМС, Бюллетень 6 (170), 15 (1957).

5. Финкельштейн Д.Н., Борецкая В.А. Методы анализа минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр.128.

6. Чехович М.Д., Щербов Д.П. Фотоколориметрическое определение никеля в рудах. Зав.лаб.16, 4, 405 (1950).

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Н.Т.Синенко

Сдано в печать 2I.УП.66г. Подписано к печати 3I.УШ.66г.
Заказ № II0 Л9I643 Тираж 900 экз.

Москва, Старомонетный пер.,29 , ОЭП ВИМСа

# КЛАССИФИКАЦИЯ

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