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




Научный совет по аналитическим методам

## Химико-аналитические методы

## Инструкция № 42-Х

# НИКЕЛЬ

МОСКВА - 1966 г.

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы
Инструкция № 42-Х

# ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В ВИДЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

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

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 42 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (Ш категория).

(Протокол № 6 от I.П.66 г.)

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов К.С.Пахомова

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 42 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 6 от I.П.66г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/УП.66 г.

# ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В ВИДЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ[x/]

## Сущность метода

В основу метода положена реакция никеля с диметилглиоксимом, предложенная Л.А.Чугаевым[5].

В слабокислый раствор, содержащий никель, вводят диметилглиоксим, затем нейтрализуют раствор аммиаком до отчетливого запаха. Выпадает кристаллический осадок диметилглиоксимата никеля карминово-красного цвета. Следует избегать большого избытка аммиака, так как диметилглиоксимат никеля растворяется в нем [1,3,4].

Чтобы удержать в растворе железо, алюминий и др.элементы полуторных окислов, перед осаждением никеля прибавляют винную или лимонную кислоту. Однако при высоком содержании железа (железные руды), марганца (марганцевые руды) или алюминия эти металлы частично увлекаются осадком диметилглиоксимата никеля и осадки получаются не ярко-красные, а буроватые (за счет железа или марганца) или беловатые (за счет алюминия). В этих случаях осадок диметилглиоксимата никеля необходимо переосадить.

---

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1966 г.

Двухвалентное железо не образует осадка с диметилглиоксимом, но окрашивает раствор в красный цвет. При стоянии или нагревании растворов, содержащих диметилглиоксим, винная кислота частично восстанавливает окисное железо, и растворы окрашиваются в красный цвет, характерный для железа II.

Металлы IУ и У аналитических групп при высоком их содержании отделяют, как обычно, сероводородом.

Небольшие количества меди, мышьяка и сурьмы и большие количества молибдена и ванадия не мешают определению никеля.

Кобальт и медь образуют с диметилглиоксимом растворимые комплексные соединения. Присутствуя в растворе в больших количествах и связывая реагент, они замедляют осаждение никеля; поэтому следует прибавлять достаточный избыток осадителя и после осаждения оставлять раствор до следующего дня. Однако слишком большой избыток диметилглиоксима, вследствие плохой его растворимости, может частично выпасть в виде белых кристаллов и увеличить вес осадка.

Спирт при содержании его в растворе более 50% по объему несколько растворяет осадок диметилглиоксимата никеля, поэтому при необходимости введения большого количества диметилглиоксима следует применять более концентрированные его растворы.

Из платиновых металлов палладий, золото и платина частично осаждаются из слабоаммиачного раствора вместе с осадком диметилглиоксимата никеля.

Материалы, содержащие никель, разлагают соляной и азотной кислотами. Нерастворимый остаток сплавляют с со-

дой или пиросульфатом калия. Силикатные породы, содержащие никель, разлагают фтористоводородной и серной кислотами.

Метод рекомендуется для определения никеля в рудах и горных породах при содержании его от 0,05% и выше.

Влиянием палладия, золота и платины можно пренебречь так как содержание их в минеральном сырье незначительно.

Допустимые расхождения[2]

| Содержание никеля, % | Допустимые расхождения, отн.% |
|---|---|
| I - 8 | I0 - 6 |
| 0,5 - I | I5 - I0 |
| 0,2 - 0,5 | 20 - I5 |
| 0,05- 0,2 | 30 - 20 |

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная d I,40[x/]
2. Кислота серная, разбавленная I:I.
3. Кислота соляная d I,I9; разбавленная I:9; техническая (для получения сероводорода).
4. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.
5. Кислота винная, I0%-ный раствор.
6. Кислота лимонная, I0%-ный раствор.
7. Аммиак, 25%-ный раствор, перегнанный.
8. Пергидроль или бромная вода.
9. Железо сернистое (для получения сероводорода).
I0. Калий пиросернокислый (пиросульфат калия).

x/ d - относительная плотность

II. Натрий углекислый, безводный (сода).

I2. Диметилглиоксим, I%-ный раствор в этиловом спирте, свежеприготовленный.

Ход анализа

Разложение пробы соляной и азотной кислотами. Если в руде содержатся органические вещества или большое количество сульфидов, особенно сульфида мышьяка, навеску 0,5-I г. осторожно прокаливают, а затем разлагают I5-20 мл соляной кислоты d I,I9 при нагревании в стакане под часовым стеклом. Затем приливают 5-I0 мл азотной кислоты d I,40, кипятят минут десять, снимают часовое стекло и упаривают раствор досуха. Приливают I0 мл соляной кислоты d I,I9 и вновь упаривают досуха. Сухой остаток смачивают 5-I0 мл соляной кислоты d I,I9, через 5 мин. разбавляют 20-30 мл горячей воды, кипятят, фильтруют и промывают нерастворимый остаток горячей водой, подкисленной соляной кислотой.

Если нет уверенности в полном переведении никеля в раствор, нерастворимый остаток озоляют и разлагают фтористоводородной и серной кислотами, упаривают раствор до полного удаления серной кислоты, сухой остаток сплавляют с пиросульфатом калия, плав растворяют и раствор присоединяют к основному раствору.

Разложение пробы (силикатные породы) фтористоводородной и серной кислотами. Навеску 0,5-I г в платиновой чашке смачивают водой, прибавляют 3-5 мл серной кислоты I:I, I0-I5 мл фтористоводородной кислоты и, изредка перемешивая платиновым шпателем, выпаривают на плитке до появления густых паров серной кислоты и еще 3-5 минут. Если однократной

обработки пробы для полного разложения недостаточно, приливают еще 5-10 мл фтористоводородной кислоты и повторяют выпаривание, как в первый раз. Дают остыть, смывают стенки чашки водой и вновь выпаривают до полного удаления избытка серной кислоты. Отстаток смачивают 5-10 мл соляной кислоты d 1,19, оставляют на 5 мин., переносят содержимое чашки горячей водой в стакан, доводят объем жидкости до 75-100 мл и кипятят до растворения солей. Если остается нерастворимый остаток, то раствор фильтруют через фильтр средней плотности ( с белой лентой) и промывают осадок водой, подкисленной соляной кислотой.

Если в пробе присутствуют в большом количестве металлы IУ и У аналитических групп, их следует осадить сероводородом: в горячий раствор объемом 100-150 мл пропускают сероводород до тех пор, пока раствор не схладится. Выделившийся осадок отфильтровывают. Фильтрат кипятят для удаления сероводорода, окисляют железо и кобальт перекисью водорода или бромной водой. Избыток окислителя тщательно разрушают кипячением, так как присутствие в растворе окислителя может задерживать и даже препятствовать осаждению диметилглиоксимата никеля.

К раствору, полученному одним из указанных способов (объем 200-250 мл), приливают, в зависимости от количества присутствующих металлов аммиачной группы, от 5 до 25 мл 10%-ного раствора винной или лимонной кислоты и аммиак до слабощелочной реакции (в присутствии больших количеств кальция и магния лучше употреблять лимонную кислоту). Если раствор при прибавлении аммиака мутнеет

или выпадает осадок, это означает, что винной (лимонной) кислоты было прибавлено недостаточно. Образовавшуюся муть или осадок растворяют в нескольких каплях соляной кислоты d I,I9, прибавляют еще 5-I0 мл раствора винной (лимонной) кислоты и аммиак до щелочной реакции.

Раствор подкисляют несколькими каплями соляной кислоты d I,I9, нагревают до 70-80°С и приливают при перемешивании I%-ный свежеприготовленный спиртовой раствор диметилглиоксима (из расчета по 6-8 мл раствора на каждые 0,0I г никеля) с небольшим избытком. Затем добавляют по каплям при перемешивании перегнанный аммиак до отчетливого запаха. Раствор проверяют на полноту осаждения, прибавляя 3-5 мл раствора диметилглиоксима, затем оставляют в теплом месте на I-I,5 часа. При малом содержании никеля осадок выделяется только после тщательного перемешивания раствора и более продолжительного стояния (в течение ночи). Отфильтровывают осадок через высушенный при II0-I20°С до постоянного веса тигель с пористым дном № 3 или 4 при слабом отсасывании (на воронке Бюхнера), промывают осадок холодной водой и высушивают в сушильном шкафу при II0-I20°С до постоянного веса.

Если осадок диметилглиоксимата никеля необходимо переосадить (в присутствии больших количеств железа, алюминия и марганца), его отфильтровывают через обычный бумажный фильтр, промывают I-2 раза водой и растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте I:9. Фильтр промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. К полученному раствору прибавляют 0,I-0,2 г винной (лимонной) кислоты, нагревают почти до кипения, приливают 5-I0 мл I%-ного спирто-

вого раствора диметилглиоксима и аммиак, как указано выше. Отфильтровывают осадок через тигель с пористым дном, промывают водой и сушат при 110-120°С до постоянного веса.

Вычисление результатов анализа. Содержание никеля в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$\%\,Ni = \frac{(A - B) \cdot 0{,}2031}{H} \cdot 100,$$

где: А – вес тигля с высушенным осадком, г;

В – вес пустого тигля, г;

0,2031 – коэффициент пересчета диметилглиоксимата никеля на никель (коэффициент пересчета на NiO -0,2586 );

Н – навеска, г.

## Литература

1. Анализ минерального сырья. Госхимиздат, 1956 стр.404.

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

3. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957, стр.417.

4. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных пород. Изд.АН СССР, 1961, стр.295.

5. Чугаев Л.А. Z.f. anorg. Chem. 46:144. (1905).

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.

## 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 |
| УII. | Полуколичественный анализ | Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах | При определении содержания элемента допускается отклонения на 0,5-I порядок. | |
| УIII. | Качественный анализ | Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье. | Точность определения не нормируется | |

gost.e-ecolog.ru