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



Научный совет по аналитическим
методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 41 - Х

НИКЕЛЬ И КОБАЛЬТ

М О С К В А - 1966 г.

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы
Инструкция № 4I - Х

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ИХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)
Москва, I966 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 41 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - II категория.

(Протокол № 6 от I.II.66г.)

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов К.С. Пахомова

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № 41 - 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 1 октября 1966 г.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ИХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ[x)]

Сущность метода

Для определения низких содержаний никеля и кобальта в минеральном сырье необходимо предварительное их концентрирование и отделение их от породообразующих и сопутствующих элементов.

К.С. Пахомова, Л.П. Волхова и В.В.Горюнов[3] использовали для этого совместное осаждение дитизонатов никеля и кобальта с 2-4-динитроанилином, рекомендованным В.И. Кузнецовым[1] в качестве индеферентного соосадителя .

Дитизонаты осаждаются из солянокислой среды при pH 6-7,5.

Для удержания в растворе железа Ш, алюминия, титана и других элементов в раствор перед осаждением дитизонатов вводят винную кислоту. Вместе с дитизонатами никеля и кобальта осаждаются дитизонаты меди, цинка, свинца и частично олова, кадмия, индия, серебра и золота[1,3]. Все эти элементы, за исключением меди, не образуют окрашенных соединений с диметилглиоксимом и не мешают определению никеля. При определении кобальта по реакции с нитрозо-Р-солью окраше-

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

ные соединения образуют только медь и никель, но их комплексные соединения, в отличие от соединений кобальта, разрушаются при кипячении с азотной кислотой.

В настоящем варианте метода описано определение никеля и кобальта из одной навески. Никель определяют фотоколориметрическим методом по реакции с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя (см. инструкцию НСАМ № 43-Х)[4,5], кобальт – фотоколориметрическим методом по реакции с нитрозо-Р-солью (см. инстр.НСАМ № 39-Х)[2].

Предварительное концентрирование элементов позволяет увеличить навеску до I г, что значительно повышает чувствительность определения никеля и кобальта[х].

Для разложения исходного материала навеску обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами.

Метод рекомендуется для определения никеля и кобальта в силикатных и карбонатных горных породах, а также в железных рудах[хх] при содержании: никеля и кобальта от 0,0005 до 0,02 %, меди не более 0,2 %, цинка и свинца в сумме не более 0,5 %.

Относительная ошибка определения для содержаний $I0^{-3}$ – $5.I0^{-4}$% никеля и кобальта не превышает 25-30 % отн

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная, разбавленная I:I.

2. Кислота серная, разбавленная I:I.

3. Кислота соляная, d I,I9[ххх] и перегнанная.

х) Определение никеля и кобальта без концентрирования обычно выполняют из навески 25-50 мг.

хх) Методом меченых атомов с применением изотопа Co^{60} доказана полнота выделения диэтилдитиокарбамата кобальта из растворов с высоким содержанием железа.

ххх) d – относительная плотность.

4. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.

5. Кислота винная, х.ч.

6. Аммиак, 25%-ный раствор, и перегнанный.

7. Натр едкий, 5%-ный раствор.

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

9. Железо хлорное, I%-ный раствор.

I0. Калий-натрий виннокислый (сегнетова соль), 20%-ный раствор.

II. Натрий уксуснокислый, 50%-ный раствор.

I2. Диметилглиоксим, I%-ный раствор в 5%-ном растворе едкого натра.

I3. 2,4 - динитроанилин, 7%-ный раствор в ацетоне. Раствор фильтруют.

I4. Дитизон, 0,2%-ный раствор в ацетоне.

I5. Нитрозо-Р-соль, 0,I%-ный водный раствор.

I6. Трилон Б, I0%-ный раствор. Приготовляют из перекристаллизованной соли.

I7. Промывная жидкость: к I л воды добавляют I-2 г винной кислоты, I0-I5 мл 0,2%-ного раствора дитизона в ацетоне и I мл 7%-ного раствора 2,4-динитроанилина в ацетоне. Осадок отфильтровывают; pH раствора устанавливают в пределах 6-7,5 (по универсальной индикаторной бумаге).

I8. Стандартные растворы никеля. Раствор А. 0,I г металлического никеля растворяют в I5 мл азотной кислоты I:I, упаривают до объема 2-3 мл, добавляют 20 мл серной кислоты I:I и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Остывший раствор переносят в мерную колбу на I л и доливают до метки водой. I мл раствора А содержит 0,I мг никеля.

Раствор Б. 50 мл раствора А переносят в мерную колбу на 250 мл и доливают до метки I%-ным раствором серной кис-

лоты. I мл раствора Б содержит 20 мкг никеля.

I9. Стандартные растворы кобальта. Раствор А. 0,4770г сернокислого кобальта ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$), трижды перекристаллизованного и высушенного на воздухе, растворяют в воде в мерной колбе на Iл. I мл раствора А содержит 0,I мг кобальта.

Раствор Б. I00 мл раствора А разбавляют до I л водой. I мл раствора Б содержит I0 мкг кобальта.

20. Индикаторная бумага "конго".

2I. Индикаторная бумага " Phan "[x].

Ход анализа

Разложение пробы

Навеску материала 0,25 - I,0 г (в зависимости от предполагаемого содержания никеля и кобальта) помещают в платиновую чашку, приливают 20-30 мл фтористоводородной кислоты и 10-15 мл серной кислоты I:I[xx].

Раствор упаривают до появления паров серной кислоты и еще несколько минут. Дают остыть, смывают стенки чашки водой и снова упаривают на плитке до выделения паров серной кислоты. Обработку водой и упаривание повторяют три раза. В последний раз упаривают до прекращения выделения паров серной кислоты. Охлаждают, приливают 20 мл соляной кислоты d I,I9, нагревают и содержимое чашки переносят горячей водой в стакан емкостью 250 мл. Объем жидкости в стакане доводят водой до 75-I00 мл и кипятят до растворения солей. Если остается нерастворимый остаток, раствор фильтруют (фильтр с белой лентой) и остаток промывают водой, подкисленной соля-

---

[x] Можно пользоваться индикаторной бумагой и других марок, но следует помнить, что некоторые сорта универсальной бумаги показывают ошибочную величину pH.

[xx] Одновременно с партией проб выполняют глухой опыт, который проводят через все стадии анализа, применяя те же реактивы, что и при анализе проб.

ной кислотой. Избыток кислоты в фильтрате нейтрализуют 25%-ным аммиаком до начала выделения осадка гидроокисей, растворяют осадок в нескольких каплях перегнанной соляной кислоты и прибавляют избыток ее 3-5 капель. Раствор должен быть совершенно прозрачным.

Выделение дитизонатов

В раствор объемом 150-200 мл прибавляют 1-2 г винной кислоты, перемешивают до ее растворения и нейтрализуют перегнанным аммиаком до значения pH 6-7,5 по индикаторной бумаге "Phan". Добавляют при перемешивании 25-30 мл 0,2%-ного раствора дитизона в ацетоне и по каплям 2,5-8 мл 7%-ного раствора 2,4-динитроанилина. Через 20-30 минут осадок отфильтровывают (фильтр с белой лентой). Стенки стакана и осадок на фильтре промывают 3-5 раз промывной жидкостью.

Осадок вместе с фильтром переносят в фарфоровый тигель, подсушивают и озоляют при температуре 450-550°С. В тигель наливают 3-5 мл соляной кислоты d 1,19 для растворения осадка и переносят раствор в стакан емкостью 50 мл, смывая стенки тигля дистиллированной водой. Раствор упаривают на плитке до объема 2-3 мл, охлаждают, переносят в мерную колбу на 50 мл и доливают до метки водой.

В одной аликвотной части раствора определяют никель, в другой - кобальт.

Определение никеля

Как уже было сказано выше, дитизонаты цинка, свинца, олова, кадмия, индия, серебра и золота не мешают определению никеля.

Медь и кобальт образуют окрашенные комплексные соединения с диметилглиоксимом, интенсивность окраски которых со-

ответственно в 60 и 40 раз слабее окраски соединения никеля с диметилглиоксимом[5]. При такой малой интенсивности окраски кобальт не влияет на результаты определения никеля.

Содержание меди в колориметрируемом растворе не должно превышать 0,5 - I мг.

Аликвотную часть раствора 20 мл помещают в мерную колбу на I00 мл[x)] и нейтрализуют 5%-ным раствором едкого натра до бурого цвета бумаги конго. Затем прибавляют 3-5 капель соляной кислоты I:I, 5 мл 20%-ного раствора сегнетовой соли, I0 мл 5%-ного раствора едкого натра, I0 мл 5%-ного раствора персульфата аммония и I0 мл I%-ного раствора диметилглиоксима в 5%-ном растворе едкого натра. Раствор перемешивают после прибавления каждого реактива. Через 5 минут добавляют 20 мл I0%-ного раствора трилона Б, доливают до метки 5%-ным раствором едкого натра и перемешивают (после добавления трилона растворяются гидроокиси кальция и магния, если эти элементы содержались в породе в большом количестве и были захвачены осадком никеля и кобальта). Через 5-7 минут измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром или на ФЭКН-57 со светофильтром № 3 в кюветах с толщиной слоя 30 или I0 мм. Раствором сравнения служит равная по объему аликвотная часть раствора, полученного в глухом опыте.

Содержание никеля определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика при концентрации никеля от 4 до 60 мкг в I00 мл раствора. В мерные колбы на I00 мл отбирают микробюреткой или микропипеткой 0,0;0,2;0,4; 0,7; I,0; I,2; I,5; 2,0; 3,0 мл стандартного раствора Б,

---

x) При содержании никеля ниже 10^{-3} % аликвотную часть помещают в колбу на 50 мл и соответственно уменьшают в два раза количество прибавляемых реактивов.

содержащего 20 мкг никеля в I мл (0, 4, 8, I4, 20, 24, 30, 40, 60 мкг никеля). Добавляют по 5 мл 20%-ного раствора сегнетовой соли, I0 мл 5%-ного раствора едкого натра, I0 мл 5%-ного раствора персульфата аммония, I0 мл I%-ного раствора диметилглиоксима в 5%-ном растворе едкого натра. Через 5 мин. добавляют 20 мл I0%-ного раствора трилона Б и доливают до метки 5%-ным раствором едкого натра. Перемешивают и через 5-7 минут измеряют оптическую плотность растворов на фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром или на ФЭКН-57 со светофильтром № 3 в кювете с толщиной слоя 30 мм.

При концентрации никеля от 30 до 200 мкг в объеме I00 мл оптическую плотность растворов измеряют в кювете с толщиной слоя I0мм. В этом случае для построения графика берут I,5; 2,0; 3,0; 5,0, 7,0; I0,0 мл стандартного раствора Б, содержащего 20 мкг никеля в I мл (30, 40, 60, I00, I40, 200 мкг никеля).

Для приготовления нулевого раствора берут все реактивы (включая и диметилглиоксим) в том же объеме.

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

$$\%Ni = \frac{X \cdot V}{A \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100 = \frac{X \cdot V}{A \cdot H} \cdot 10^{-4}$$

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

V - общий объем испытуемого раствора, мл;

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

H - навеска, г.

Определение кобальта

Как уже было сказано выше, дитизонаты цинка, свинца, олова, индия, кадмия, серебра и золота не мешают определению кобальта.

При определении кобальта с нитрозо-Р-солью никель и медь также образуют окрашенные комплексные соединения, но они, в отличие от соединений кобальта, разрушаются при кипячении с азотной кислотой в процессе подготовки пробы к фотоколориметрированию и не мешают определению кобальта.

Аликвотную часть раствора 20 мл переносят в стакан емкостью 50 мл и добавляют 0,1 мл 1%-ного раствора хлорного железа. Раствор упаривают на плитке до объема 5-10 мл, нейтрализуют аммиаком до образования легкой мути, которую затем растворяют несколькими каплями разбавленной серной кислоты. Добавляют 5 мл 50%-ного раствора ацетата натрия, кипятят 1-2 минуты, добавляют 10 мл 0,1%-ного раствора нитрозо-Р-соли, снова нагревают до кипения, прибавляют 5 мл азотной кислоты 1:1 и кипятят еще 1-2 минуты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 50 мл и доливают водой до метки. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром или на ФЭКН-57 со светофильтром № 4 по отношению к раствору, полученному в глухом опыте.

Содержание кобальта находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика при концентрации кобальта от 2 до 20 мкг в объеме 50 мл. В жаростойкие стаканы емкостью 50 мл отбирают 0,0; 0,2; 0,8; 0,5; 0,7; 1,0; 1,2; 1,5; 1,7; 2,0 мл стандартного раствора Б, содержащего 10 мкг кобальта в 1 мл (0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0;

10,0; 12; 15,0; 17,0; 20,0 мкг кобальта), добавляют 3-5 мл воды, 5 мл 50%-ного (насыщенного) раствора уксуснокислого натрия и кипятят 1-2 мин. Прибавляют 10 мл 0,1 %-ного раствора нитрозо-Р-соли, снова кипятят 1-2 ми., добавляют 5 мл азотной кислоты 1:1 и кипятят 2-3 мин. Остывшие растворы переносят в мерные колбы на 50 мл и доливают водой до метки. Перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром или на ФЭКН-57 со светофильтром № 4, в кювете с толщиной слоя 30 мм по отношению к нулевому раствору. При концентрации кобальта от 15 до 200 мкг в объеме 50 мл оптическую плотность растворов измеряют в кювете с толщиной слоя 10 мм. В этом случае для построения графика берут 1,5; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20 мл стандартного раствора Б, содержащего 10 мкг кобальта в 1 мл (15, 20, 40, 80, 120, 160, 200 мкг кобальта).

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

$$\% Co = \frac{X \cdot V}{A \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100 = \frac{X \cdot V}{A \cdot H} \cdot 10^{-4}$$

где: X – содержание кобальта, найденное по калибровочному графику, мкг;

V – общий объем испытуемого раствора, мл;

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

H – навеска, г.

Литература

I. Кузнецов В.И., Горшков В.В., Орлова Л.П. Суммарное соосаждение кобальта, меди, никеля, свинца, олова, цинка при их определении в почвах. Агрохимия № 2, I964 г.

2. Малюга Д.П. Механизм химических реакций при колориметрическом определении кобальта с нитрозо-Р-солью. Ж.анал. хим.2, 6, 323 (I947).

3. Пахомова К.С., Волкова Л.П., Горшков В.В. Определение микрограммовых количеств никеля и кобальта в силикатных горных породах. Бюллетень научно-технической информации, тематический выпуск. ВИЭМС. Из-во "Недра", № I (56) стр. 3, I965г.

4. Финкельштейн Д.Н., Борецкая В.А. Методы анализа минерального сырья.М., Госгеолтехиздат, I958, стр. 98,I23.

5. Щербов Д.П., Чехович М.Д. Фотоколориметрическое определение никеля в рудах. Зав. лаб. I6, 4, 405 (I950).

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Л.Д. Шалина

Сдано в печать 10/IX-66г. Подписано к печати 20/XI-66г.
Л81774 Заказ № 129 Уч.изд.л.0,58 Тираж 900

Москва , Старомонетный пер.,29. ОЭП ВИМСа

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 I 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.

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
IV.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
V.	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
VI.	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
VII.	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.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru