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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 40-Х

КОБАЛЬТ

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 № 40 - Х

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)
Москва, 1966 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г инструкция № 40-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 № 40 - 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.II. 66г) и утверждена ВИМСом с введением в действие

с 1 октября 1966 г.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ[x)]

Сущность метода

Кобальт II окисляется в аммиачной среде до Co III раствором железосинеродистого калия по реакции:

$$Co^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow Co^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Кобальт III образует устойчивый аммиачный комплекс, растворимый в избытке аммиака[4,6].

Аммиачные растворы солей кобальта III окрашены в вишнево-красный цвет, поэтому точку эквивалентности устанавливают потенциометрически, по скачку потенциала. В.М.Звенигородская[2] применила потенциометрический метод для определения кобальта в рудах. Кобальт можно определять как методом прямого, так и обратного титрования. Обратное титрование является более универсальным методом. При обратном титровании анализируемый раствор вливают в определенный объем феррицианида и избыток феррицианида титруют раствором соли кобальта II известной концентрации. В испытуемый раствор перед титрованием вводят лимоннокислые соли калия, натрия или аммония для удержания в растворе в виде раство-

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

римых комплексов железа Ш, марганца Ш, алюминия и др. ионов.

Железо Ш, никель, медь П, хром УI, цинк, ванадий У, мышьяк У, вольфрам УI, молибден УI и другие элементы, не изменяющие свою валентность в аммиачном растворе, не мешают определению кобальта.

Марганец П, как и кобальт П, окисляется феррицианидом в аммиачном растворе до трехвалентного состояния. Его предварительно определяют колориметрически в аликвотной части раствора и вносят соответствующую поправку в результаты определения кобальта. Этот прием дает вполне удовлетворительные результаты, если содержание марганца в IO раз ниже содержания кобальта.

Хром Ш окисляется феррицианидом, и в его присутствии могут получиться завышенные результаты. Однако заметные количества хрома редко встречаются в кобальтовых рудах.

Кобальтсодержащие руды и концентраты разлагают соляной и азотной кислотами.

Метод рекомендуется для определения кобальта в рудах и концентратах при содержании: кобальта - от 0,5 до 30%, хрома - меньше 0,I %, марганца - не более I0% от содержания кобальта.

Допустимые расхождения[8]

Содержание кобальта, %	Допустимые расхождения, отн.%
0,I - 0,5	I0 - 6

При содержании кобальта выше 0,5 % расхождение между параллельными определениями составляет меньше 6 %.

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная, d I,40[x)]

x) d - относительная плотность

2. Кислота серная, разбавленная 1:1.

3. Кислота соляная, d 1,19.

4. Кислота фосфорная, d 1,7 и разбавленная 1:1. Для окисления восстанавливающих веществ к 1 л раствора фосфорной кислоты 1:1 прибавляют 5 мл раствора иоднокислого калия и кипятят несколько минут. По охлаждении раствор приобретает буроватую окраску вследствие выделения иода, что, однако, не мешает выполнению анализа, так как при кипячении раствора в ходе анализа иод улетучивается.

5. Аммиак, 25%-ный раствор.

6. Аммоний хлористый, х.ч.

7. Калий железосинеродистый (феррицианид калия), 0,05н и 0,1н растворы. Готовят из перекристаллизованной из воды и высушенной при 110°С до постоянного веса соли х.ч. Соответственно 16,4630 и 32,9260 г железосинеродистого калия растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу на 1 л , доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают и хранят в темноте. Титр раствора остается постоянным в течение 3-4 недель.

1 мл 0,05 н раствора железосинеродистого калия отвечает 0,002947 г кобальта.

1 мл 0,1 н раствора железосинеродистого калия отвечает 0,005894 г кобальта.

8. Калий иоднокислый, 1,2 %-ный раствор. 12 г иоднокислого калия вносят в 1 л горячего 0,1 н. раствора серной кислоты и, накрыв колбу часовым стеклом, кипятят до полного растворения. Горячий раствор фильтруют. Так как при охлаждении часть периодата выпадает в осадок, раствор перед употреблением нагревают и пользуются горячим раствором.

9. Натрий азотистокислый (нитрит натрия).

10. Натрий (калий или аммоний) лимоннокислый, кристаллический.

II. Бром жидкий.

I2. Раствор соли кобальта (вспомогательный). Отвешивают на технических весах:

а) при работе с 0,05 н. раствором железосинеродистого калия - I4,I г сернокислого кобальта ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) или II,9 г хлористого кобальта ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$);

б) при работе с 0,I н. раствором железосинеродистого калия - 28,I г сернокислого кобальта или 28,8 г хлористого кобальта.

Соль растворяют в воде, прибавляют 50 г хлористого аммония, если нужно - фильтруют, добавляют 40 мл соляной кислоты d I,I9. Раствор переносят в мерную колбу на I л и доливают водой до метки.

Чтобы установить соотношение (коэффициент К) между растворами соли кобальта и железосинеродистого калия, в стакан емкостью 200-250 мл вводят все реактивы, которые применяют при титровании кобальта: 2-3 мл соляной кислоты d I,I9, 2 г хлористого аммония х.ч., 4-5 г лимоннокислого натрия (аммония, калия), 30 мл 25%-ного раствора аммиака, разбавляют водой до 60-70 мл, отмеривают несколько миллилитров (из микробюретки) 0,05 н раствора феррицианида, разбавляют дистиллированной водой до I00 мл , хорошо перемешивают и титруют раствором соли кобальта (из бюретки) до скачка потенциала, как это описано в ходе анализа. Титрование повторяют два - три раза, как обычно при установке титра, и вычисляют величину "К" для соли кобальта на основании среднего из полученных результатов.

$$К = \frac{А}{Б}$$

где: К- соотношение, показывающее, какому объему раствора феррицианида эквивалентен I мл раствора соли кобальта.

А - объем раствора железосинеродистого калия, взятого для титрования, мл;

Б - объем раствора соли кобальта, израсходованного на титрование, мл.

I3. Смесь кислот: серной I:I (4 части по объему) и фосфорной d I,6 - I,7 (3 части по объему). Для освобождения от восстановителей смесь кипятят в течение нескольких минут с периодатом (на I л смеси 5 мл раствора иоднокислого калия)

I4. Стандартный раствор марганца. 45,47 мл точно 0,Iн раствора марганцовокислого калия (или $\frac{3,522}{N}$ мл раствора другой нормальности) вливают из бюретки в мерную колбу на 500 мл, приливают 20 мл серной кислоты I:4 и восстанавливают марганцовую кислоту, добавляя из бюретки точно до обесцвечивания 0,3%-ный раствор перекиси водорода. Доливают водой до метки и перемешивают. I мл раствора содержит 0,I мг марганца.

Аппаратура

I. Потенциометр любого типа с гальванометром чувствительностью $I0^{-6}$ а.

2. Магнитная мешалка с держателями для электродов.

3. Индикаторный платиновый электрод - кусочек платиновой жести или сетки площадью около 0,5 $см^2$, припаянный к платиновой проволоке.

4. Электрод сравнения карандашного типа, насыщенный каломелевый.

Ход анализа

Навеску 0,I - 3,0 г (в зависимости от предполагаемого содержания кобальта) помещают в стакан емкостью I50-200 мл, добавляют I5 мл соляной кислоты d I,I9 и кипятят I5-20 минут под часовым стеклом до прекращения выделения

сероводорода. К охлажденному раствору прибавляют 15 мл азотной кислоты d 1,40, несколько капель брома и оставляют на холоду на 30-45 минут для более полного окисления выделившейся серы (в отсутствие серы бром можно не добавлять). Раствор постепенно нагревают на песчаной бане (электроплитке), затем упаривают досуха. Обработку соляной кислотой повторяют дважды. Сухой остаток смачивают 3-5 мл соляной кислоты d 1,19, разбавляют водой до 20-30 мл и нагревают под стеклом до растворения солей[x)].

Полученный раствор вместе с нерастворимым остатком переносят в мерную колбу на 100 мл, доливают до метки водой и перемешивают.

Определение марганца

Из полученного раствора берут аликвотную часть 10мл, помещают в стакан емкостью 150-250 мл, добавляют 10 мл серной кислоты 1:1 и нагревают до выделения паров серной кислоты. Дают раствору остыть, стенки стакана смывают из промывалки небольшим объемом воды и вновь упаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Разбавляют водой до 50 мл, добавляют 5 мл фосфорной кислоты 1:1 и 10 мл горячего 1,2%-ного раствора иоднокислого калия. Общий объем жидкости должен составлять 60-80 мл. Нагревают до кипения и выдерживают при температуре, близкой к кипению (не ниже 90°С), 15 - 20 мин. Обычно окраска появляется до начала кипения или 1-2 мин. спустя. Если после 5 мин. кипячения не появляется розовая окраска, то часть кислоты в растворе нейтрализуют, добавляя 2-3 мл 25%-ного аммиака, и продолжают кипячение. Остывший до комнатной температуры окрашенный раствор пере-

x) Если на дне стакана останутся частицы элементарной серы, обработку азотной кислотой и бромом следует повторить.

носят в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до метки, закрывают пробкой и перемешивают.

Не ранее, чем через 1 час измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром № 2, в кювете с толщиной слоя 50 мм, по отношению к части испытуемого раствора, в которой марганцовая кислота разрушена добавлением кристаллика нитрита натрия.

Содержание марганца в растворе определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В стакан емкостью 100 мл отбирают 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,1 мг марганца в 1 мл (0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70 мг марганца). Приливают по 7 мл смеси, состоящей из 4 частей (объемных) серной кислоты 1:1 и 3 частей фосфорной кислоты d 1,6 - 1,7[x]), прибавляют по 10 мл раствора иоднокислого калия, разбавляют водой до 60-80 мл и нагревают до кипения. Выдерживают при температуре кипения или близкой к ней 20 мин. Остывшие растворы переносят в мерные колбы на 100 мл, доливают до метки водой и перемешивают. На следующий день измеряют оптическую плотность растворов на фотоколориметре ФЭК-М с светофильтром № 2, в кювете с толщиной слоя 50 мм по отношению к нулевому раствору.

Строят график, откладывая по оси абсцисс содержание марганца в мг, по оси ординат - соответствующую величину оптической плотности.

Содержание марганца рассчитывают по формуле:

---

[x]) Эту смесь предварительно освобождают от восстановителей кипячением в течение нескольких минут с периодатом калия (на 1 л смеси 5 мл раствора иоднокислого калия).

$$\% \text{ Mn} = \frac{\text{А.Б}}{\text{Н . а . } 10^3} \text{ .100}$$

где: А – количество марганца, найденное по калибровочному графику, мг;

Б – объем исходного раствора, мл;

а – объем аликвотной части, взятой для определения марганца, мл;

Н – навеска, г.

Определение кобальта

Из раствора в колбе берут аликвотную часть 25-50 мл, переносят в стакан емкостью 100-150 мл, добавляют 5 г хлористого аммония и нагревают до его растворения.

В другой стакан емкостью 200-250 мл вносят 4-5 г лимоннокислой соли (калия, натрия или аммония), 30 мл 25%-ного раствора аммиака и точно из микробюретки 0,05 н или 0,1 н. раствор феррицианида, взятый в небольшом избытке относительно предполагаемого количества кобальта. В раствор погружают индикаторный платиновый электрод, присоединенный к клемме потенциометра со знаком плюс, каломелевый электрод сравнения (карандашного типа) и мешалку. В аммиачный раствор феррицианида вливают медленно, тонкой струей испытуемый слабокислый раствор (вместе с нерастворимым остатком). Стакан тщательно ополаскивают 2-3 раза дистиллированной водой, вливая промывную воду в тот же аммиачный раствор. Общий объем раствора перед титрованием не должен превышать 100-150 мл (сильное разбавление снижает четкость титрования). Смешав растворы, проверяют наличие в них избытка феррицианида измерением разности потенциалов.

Если в качестве вспомогательного электрода применяют

насыщенный каломелевый электрод, то разность потенциалов должна быть не менее 250 мв. Если она меньше, то в раствор немедленно добавляют несколько мл феррицианида калия. Удостоверившись в присутствии избытка феррицианида, приступают к потенциометрическому титрованию. На потенциометре устанавливают напряжение 200 мв (при нажатии на ключ потенциометра указатель гальванометра резко отклоняется от своего нулевого положения и обычно уходит за пределы шкалы). Настроив таким образом прибор, из второй бюретки струей вливают вспомогательный раствор кобальта до тех пор, пока указатель гальванометра не вернется к своему первоначальному нулевому положению. На потенциометре устанавливают новое напряжение, равное 150-160 мв, и продолжают титрование раствором кобальта, который добавляют по каплям. После прибавления приблизительно I - I,5 мл указатель гальванометра вновь возвращается в нулевое положение. Начиная с этого момента титрование ведут особенно осторожно, измеряя после прибавления каждой очередной капли величину разности потенциалов. Данные измерений записывают в виде таблицы, состоящей из двух граф. В одной графе записывают количество прибавленного раствора кобальта, в другой - измеряемую ЭДС. Конец титрования или точку эквивалентности определяют по величине наибольшего изменения ЭДС после прибавления очередной капли раствора.

Для контроля определения точки эквивалентности в раствор дополнительно прибавляют I мл раствора феррицианида и продолжают титрование до нового наибольшего изменения ЭДС.

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

$$\% \text{ Co} = \frac{T \cdot (A - Б.К) \cdot B}{a \cdot H} \cdot 100 - 1{,}078 \cdot \% \text{ Mn}$$

где: Т - титр 0,05 или 0,1 н раствора железосинеродистого калия, выраженный в граммах кобальта;

А - объем титрованного раствора железосинеродистого калия, добавленного в аммиачный раствор, мл;

Б - объем раствора соли кобальта, израсходованного на обратное титрование избытка феррицианида, мл;

К - коэффициент (см. реактивы);

В - общий объем испытуемого раствора, мл (100 мл);

а - объем аликвотной части раствора, взятой для титрования, мл;

Н - навеска, г;

1,078 - коэффициент пересчета содержания марганца в эквивалентное содержание кобальта.

Литература

1. Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гоффман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957, стр. 463.

2. Звенигородская В.М. Методы определения кобальта и марганца. М.- Л., Госгеолиздат, 1946.

3. Изменения и дополнения к временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР, 1962.

4. Dickens P., Maassen G. Die potentiometrischen Bestimmung von Kobalt und Mangan mit Ferrizyankalium in Stählen und Legierungen. Arch.f. Eisenhüttenwesen 9, 10, 487 (1935/36).

5. Hostetter J., Roberts H. Electrometric titration with special reference to the determination of ferrous

und ferric iron. J. Am. Chem. Soc. 41, 1337 (1919).

6. Tomiček O., Freiberg F. Volumetric determinations in strongly alkaline solutions 1. the titration of cobalt with ferricyanide. J. Am. Chem. Soc. 57, 5, 801 (1935).

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 анализа	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru