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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 39-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 № 39 - Х

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С НИТРОЗО-Р-СОЛЬЮ

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 № 39 - 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 № 39 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 6 от I.П.66г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I.УI-1966 г.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С НИТРОЗО-Р-СОЛЬЮ [x]

Сущность метода

Ионы кобальта П в присутствии нитрозо-Р-соли в ацетатной среде (pH = 5-6,5)окисляются кислородом воздуха при нагревании. При этом образуется прочное комплексное соединение кобальта Ш с нитрозо-Р-солью, окрашивающее раствор в красный цвет.

Д.П.Щербов на основании этой колориметрической реакции разработал фотоколориметрический метод определения кобальта в минеральном сырье[6].

Максимум светопоглощения растворов комплекса кобальта с нитрозо-Р-солью лежит в фиолетовой части спектра.

Применением светофильтра с максимумом пропускания в интервале 520-530 ммк устраняется поглощение света избытком реагента. Поэтому при работе на фотоколориметре ФЭКМ оптическую плотность измеряют с зеленым светофильтром; на фотоколориметре ФЭКН-57 - со светофильтром 4 или 5. Изменение оптической плотности раствора подчиняется закону Беера в узких пределах концентраций кобальта (до 0,3 мг кобальта в объеме 50 мл при толщине слоя I0 мм).

---

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

Окраска раствора устойчива при хранении в закрытом сосуде в темноте или на рассеянном свету.

С нитрозо-Р-солью образуют окрашенные соединения также медь, никель и железо П. Однако, в отличие от соединений кобальта, соединения меди и никеля с нитрозо-Р-солью разрушаются при кипячении с азотной кислотой[3], а железо П окисляется до железа Ш.

Д.П.Малюга[2] установил, что комплексные соединения меди и никеля с нитрозо-Р-солью образуются раньше, чем комплексное соединение с кобальтом, вследствие чего в их присутствии значительно повышается расход нитрозо-Р-соли. При недостаточном ее количестве комплекс с кобальтом может вообще не образоваться.

Поэтому в присутствии меди и никеля количество вводимой нитрозо-Р-соли увеличивают до 10 мл 0,2%-ного раствора при конечном объеме раствора 50 мл. В этом случае определению кобальта при его концентрации 0,25 мг в 50 мл не мешает медь в количестве 5 мг или никель в количестве 3,5 мг. При минимальном содержании кобальта 0,005 мг (0,01% из навески 50 мг) в том же объеме не оказывает влияние 7,5 мг меди или 5 мг никеля[5].

При более высоком содержании меди большую часть ее отделяют цементацией на железе[4] или на свинце[7].

При содержании кобальта выше 0,05% железо Ш не мешает его определению; при содержании ниже 0,05% содержание железа Ш не должно превышать 20%, в противном случае результаты определения кобальта будут завышены.

Определению кобальта мешают большие количества хрома, ванадия, вольфрама и молибдена (выше 5-10%), растворы

солей которых имеют собственную окраску. Для их отделения материал сплавляют с перекисью натрия. При выщелачивании плава водой кобальт остается в осадке, мешающие элементы - в фильтрате.

Марганец при содержании его до 50% не влияет на величину оптической плотности раствора. Однако в ходе анализа при нейтрализации кислого раствора аммиаком следует избегать его избытка, так как вместе с гидроокисями трехвалентных металлов может частично выпасть в осадок марганцоватистая кислота. Чтобы предупредить ее выделение, к аликвотной части раствора перед нейтрализацией аммиаком прибавляют I мл 2%-ного раствора нитрита или сульфита натрия.

При определении кобальта недопустимо применение сильных окислителей, разрушающих комплекс (например, царской водки).

Материалы, содержащие кобальт, разлагают последовательной обработкой соляной, азотной и серной кислотами. Если кобальт входит в состав силикатной части, то пробу, кроме соляной кислоты, дополнительно обрабатывают фтористоводородной кислотой. Материалы, содержащие большое количество хрома, ванадия, молибдена, вольфрама, разлагают сплавлением с перекисью натрия.

Метод рекомендуется для определения кобальта при его содержании от 0,0I до 0,5% в материалах, содержащих не более I0% железа (при минимальном содержании кобальта), 5% меди и 5% никеля.

Допустимые расхождения[I]

Содержание кобальта, %	Допустимые расхождения, отн.%
0,I - 0,5	I0 - 6
0,05 - 0,I	20 - I0
0,0I - 0,05	40 - 20

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная, d I,40[x/] и разбавленная I:I

2. Кислота серная, разбавленная I:I.

3. Кислота соляная, d I,I9

4. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.

5. Аммиак, 25%-ный раствор.

6. Аммоний фтористый.

7. Натрий углекислый, 2%-ный раствор

8. Натрий уксуснокислый, 50%-ный раствор.

9. Перекись натрия.

I0. Нитрозо-Р-соль, 0,I%-ный водный раствор.

II. Стандартный раствор кобальта. Раствор А. 0,4770 г сернокислого кобальта ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$), трижды перекристаллизованного и высушенного на воздухе, растворяют в воде в мерной колбе на I л.

I мл раствора А содержит 0,I мг кобальта.

Раствор Б. I00 мл раствора А разбавляют водой до I л.

I мл раствора Б содержит 0,0I мг кобальта.

Ход анализа

Разложение смесью кислот. Навеску 0,2 г тонкоизмельченной руды помещают в стакан емкостью I00 мл, приливают

x/ d - относительная плотность

10-15 мл соляной кислоты d 1,19 и слабо кипятят в течение 15-20 минут. Если порода содержит силикатную часть, в которой может остаться кобальт, прибавляют около 2 мл фтористоводородной кислоты или 0,5 г фтористого аммония и кипятят 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. 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 и доливают до метки водой.

Разложение сплавлением с перекисью натрия. Навеску 0,2 г тонкоизмельченного материала сплавляют с 2 г перекиси натрия в фарфоровом тигле. Плав выщелачивают водой при нагревании в течение 10-15 мин. в стакане емкостью 250мл. Разбавляют горячей водой приблизительно до 100 мл, дают осадку осесть и фильтруют. Смывают стенки стакана 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, выпаривают почти досуха, 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 и доливают водой до метки.

Раствор, полученный одним из указанных способов,

фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, отбирают аликвотную часть не более 25 мл, переносят в стакан емкостью 100–150 мл, разбавляют, если нужно, водой до 25 мл и нейтрализуют аммиаком до образования легкой мути, которую растворяют несколькими каплями серной кислоты 1:1. К подготовленному таким образом раствору приливают 5 мл 50%-ного раствора уксуснокислого натрия. Раствор кипятят до полной коагуляции осадка гидроокиси железа, затем приливают 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 мин. до растворения осадка. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 50 мл и доливают водой до метки. Оптическую плотность раствора измеряют по отношению к нулевому раствору на фотоколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром или на ФЭКН-57 со светофильтром № 4 или 5 в кювете с толщиной слоя 30 мм или 10 мм . Нулевой раствор готовят так же, как нулевой раствор для построения калибровочного графика.

Содержание кобальта определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочных графиков. График 1.

В жаростойкие стаканы емкостью 50 мл отбирают 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,7 и 2,0 мл стандартного раствора Б, содержащего 0,01 мг кобальта в 1 мл, добавляют воды до объема 20 мл, 5 мл 50%-ного раствора уксуснокислого натрия и кипятят 1–2 мин. Прибавляют 10 мл 0,1%-ного раствора нитрозо-Р-соли, кипятят 1–2 мин, добавляют 5 мл азотной кислоты 1:1 и снова кипятят 2–3 мин. Растворы ох-

лаждают, переносят в мерные колбы на 50 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 30 мм по отношению к нулевому раствору.

График 2. В стаканы емкостью 50 мл отбирают 0; 0,5; I,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; I2,0; I6,0; 20,0 мл стандартного раствора Б, содержащего 0,0I мг кобальта в I мл, и далее поступают, как указано выше. Оптическую плотность растворов измеряют в кюветах с толщиной слоя I0 мм.

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

Вычисление результатов анализа. Содержание кобальта вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Co} = \frac{X \cdot V}{A \cdot H \cdot 10^3} \cdot 100$$

где: X - количество кобальта, найденное по калибровочному графику. мг;

V - общий объем испытуемого раствора, мл;

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

H - навеска, г.

Литература

I. Изменения и дополнения к временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР, I962.

2. Малюга Д.П. Механизм химических реакций при

колориметрическом определении кобальта с нитрозо-Р-солью. Ж.анал.хим. 2,6, 323 (1947).

3. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., Изд. АН СССР, 1961, стр. 304.

4. Финкельштейн Д.Н. К методике фотоколориметрического определения кобальта с нитрозо-Р-солью. Зав.лаб. 22, 6, 648, 1956.

5. Финкельштейн Д.Н., Борецкая В.А. Методы анализа минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 98.

6. Щербов Д.П. Фотоколориметрическое определение кобальта в железоникелевых рудах с применением нитрозо-Р-соли. Зав.лаб. 15, 12, 1399 (1949).

7. Щербов Д.П., Гухова Е.П..Химические и физико-химические методы анализа минерального сырья. Госгеолтехиздат. стр. 121, 1955.

Технический редактор Л.К.Хоромева
Корректор Н.Т.Осипенко

Сдано в печать 21.УП.66г. Подписано к печати 31.УШ.66г.
Заказ № 108 Л81547 Тираж 900 экз.

Москва, Старомонетный пер.,29, 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