

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.

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлением 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 1 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.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы  
Инструкция № 39 - X

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 - X рассмотрена и ре-  
комендована Научным Советом по аналитическим методам к  
применению для анализа рядовых проб (Ш категория)

( Протокол № 6 от 1.п.66 г. )

Председатель НСАМ

В.Г.Сочеванов

Председатель секции  
химико-аналитических методов

К.С.Пахомова

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 39 - X рассмотрена  
в соответствии с приказом Госу-  
дарственного геологического ко-  
митета СССР № 229 от 18 мая 1964г.  
Научным Советом по аналитическим  
методам (протокол № 6 от 1.11.66г.)  
и утверждена ВИМСом с введением  
в действие с 1.VI-1966 г.

## ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С НИТРОЗО- Р-СОЛЬЮ X/

### Сущность метода

Ионы кобальта II в присутствии нитрозо-Р-соли в аце-  
татной среде ( $\text{pH} = 5-6,5$ ) окисляются кислородом воздуха  
при нагревании. При этом образуется прочное комплексное  
соединение кобальта III с нитрозо-Р-солью, окрашивающее  
раствор в красный цвет.

Д.П.Щербов на основании этой колориметрической ре-  
акции разработал фотоколориметрический метод определения  
кобальта в минеральном сырье<sup>6</sup>.

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

Применением светофильтра с максимумом пропускания  
в интервале 520-530 мкм устраивается поглощение света из-  
быtkом реагента. Поэтому при работе на фотоколориметре  
ФЭКМ оптическую плотность измеряют с зеленым светофильт-  
ром; 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 10 мм).

<sup>6</sup>) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа,  
1966 г.

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

С нитрозо-Р-солью образуют окрашенные соединения также медь, никель и железо II. Однако, в отличие от соединений кобальта, соединения меди и никеля с нитрозо-Р-солью разрушаются при кипячении с азотной кислотой<sup>3</sup>, а железо II окисляется до железа III.

Д.П.Малюга<sup>2</sup> 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<sup>5</sup>.

При более высоком содержании меди большую часть ее отделяют цементацией на железе<sup>4</sup> или на свинце<sup>7</sup>.

При содержании кобальта выше 0,05% железо III не мешает его определению; при содержании ниже 0,05% содержание железа III 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 марганцовистая кислота. Чтобы предупредить ее выделение, к аликовотной части раствора перед нейтрализацией аммиаком прибавляют 1 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 0,01 до 0,5% в материалах, содержащих не более 10% железа (при минимальном содержании кобальта), 5% меди и 5% никеля.

Допустимые расходования<sup>I</sup>

Содержание кобальта, %	Допустимые расходования, отн. %
0,1 - 0,5	10 - 6
0,05 - 0,1	20 - 10
0,01 - 0,05	40 - 20

## Реактивы и материалы

- I. Кислота азотная,  $d\ 1,40^{x/1}$  и разбавленная 1:1
2. Кислота серная, разбавленная 1:1.
3. Кислота соляная,  $d\ 1,19$
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.
10. Нитрозо-Р-соль, 0,1%-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 1 л.  
1 мл раствора А содержит 0,1 мг кобальта.
- Раствор Б. 100 мл раствора А разбавляют водой до 1 л.  
1 мл раствора Б содержит 0,01 мг кобальта.

## Ход анализа

Разложение смесью кислот. Навеску 0,2 г тонкоизмельченной руды помещают в стакан емкостью 100 мл, приливают

<sup>x/1</sup> - 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, смыают стекли 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 250 мл. Разбавляют горячей водой приблизительно до 100 мл, дают осадку осесть и фильтруют. Смывают стекли 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, смыают стекли 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 аликовотную 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 уксусно-кислого 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 воду до объема 20 мл, 5 мл 50%-ного раствора уксусно-кислого 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-

лашдают, 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; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0 мл стандартного раствора Б, содержащего 0,01 мг кобальта в 1 мл, и далее поступают, как указано выше. Оптическую плотность растворов измеряют в кюветах с толщиной слоя 10 мм.

По полученным данным строят графики, откладывая по оси абсцисс 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 аликовой части раствора, взятой для определения, мл;

H - навеска, г.

#### Литература

1. Изменения и дополнения к временной инструкции по внутривидораторному контролю МГ и ОН СССР, 1962.

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.Н.Хоромева  
Корректор Н.Т.Осипенко

---

Сдано в печать 21.УП.66г. Подписано к печати 31.УП.66г.  
Заказ № 108 Л81547 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 анализа.	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 в "элементов-спутников" при близких к клараковым 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 орнентировочными указаниями содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения нормируется	