

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.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВНИИГе

Химико-аналитические методы
Инструкция № 42-Х

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В
ВИДЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДИМЕТИЛГЛИО-
КСИМОМ

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

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 42 - X рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рудовых проб (III 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 - X 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 ВИАСом с введением в действие с I/УП.66 г.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В ВИДЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДИМЕТИЛ-ГЛИОКСИМОМ^{х/}

Сущность метода

В основу метода положена реакция никеля с диметилглиоксимом, предложенная Л.А.Чугаевым⁵.

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 I.3,4.

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

х/ Внесена в ИСАМ химико-аналитической лабораторией ВИАСа, 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 IV и V 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 применить 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. Сидеритные породы, содержащие никель, разлагают фтористоводородной и серной кислотами.

Метод рекомендуется для определения никеля в рудах и торных 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 расхождения²

Содержание никеля, %	Допустимые расхождения, отн. %
I - 3	10 - 6
0,5 - I	15 - 10
0,2 - 0,5	20 - 15
0,05- 0,2	30 - 20

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная d 1,40^{x/}
2. Кислота серная, разбавленная 1:1.
3. Кислота соляная d 1,19; разбавленная 1:9; техническая (для получения сероводорода).
4. Кислота фтористоводородная, 40%-ная.
5. Кислота винная, 10%-ный раствор.
6. Кислота лимонная, 10%-ный раствор.
7. Аммиак, 25%-ный раствор, перегнанный.
8. Пергидроль или бромная вода.
9. Железо сернистое (для получения сероводорода).
10. Калий пироксернистый (пиросульфат калия).

^{x/} d - относительная плотность

- II. Натрий углекислый, безводный (сода).
 12. Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в этиловом спирте, све-
 жеприготовленный.

Ход анализа

Разложение пробы соляной и азотной кислотами. Если в руде содержатся органические вещества или большое количество сульфидов, особенно сульфида мышьяка, навеску 0,5-1 г. осторожно прокаливают, а затем разлагают 15-20 мл соляной кислоты d 1,19 при нагревании в стакане под часовым стеклом. Затем приливают 5-10 мл азотной кислоты d 1,40, кипятят минут десять, снимают часовое стекло и упаривают раствор досуха. Приливают 10 мл соляной кислоты d 1,19 и вновь упаривают досуха. Сухой остаток смачивают 5-10 мл соляной кислоты d 1,19, 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 0,5-1 г в платиновой чашке смачивают водой, прибавляют 3-5 мл серной кислоты 1:1, 10-15 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 $\text{d } 1,19$, 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 IV и V аналитических групп, их следует осадить сероводородом: в горячий раствор объемом 100-150 мл пропускают сероводород до тех пор, пока раствор не охладится. 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 уксусной 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. Образовавшийся муть или осадок растворяют в нескольких каплях соляной кислоты и I, I9, прибавляют еще 5-10 мл раствора винной (лимонной) кислоты и аммиак до щелочной реакции.

Раствор подкисляют несколькими каплями соляной кислоты и I, I9, нагревают до 70-80°C и приливают при перемешивании 1%-ный свежеприготовленный спиртовой раствор диметилглиоксима (из расчета по 6-8 мл раствора на каждые 0,01 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 1-1,5 часа. При малом содержании никеля осадок выделяется только после тщательного перемешивания раствора и более продолжительного стояния (в течение ночи). Отфильтровывают осадок через высушенный при 110-120°C 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 110-120°C до постоянного веса.

Если осадок диметилглиоксимата никеля необходимо переосадить (в присутствии больших количеств железа, алюминия и марганца), его отфильтровывают через обычный бумажный фильтр, промывают 1-2 раза водой и растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте 1:9. Фильтр промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. К полученному раствору прибавляют 0,1-0,2 г винной (лимонной) кислоты, нагревают почти до кипения, приливают 5-10 мл 1%-ного спирто-

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

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

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

где: A - вес тигля с высушенным осадком, г;

B - вес пустого тигля, г;

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

H - 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. З.г. спект. спец. 46,144. (1905).

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 ВИСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИСом, 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.

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 в допусках
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 кларковому содержании.	Ошибка определения не должна превышать половины допусков; 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 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	