

## К ВОПРОСУ ОТДЕЛЕНИЯ МЕШАЮЩИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ КОБАЛЬТА В РУДАХ $\beta$ -НИТРОЗО- $\alpha$ -НАФТОЛОМ

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Л. Л. СКРИПОВА

(Представлено научным семинаром кафедры аналитической химии)

Ранее нами было показано, что спиртовой раствор  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтола может быть с успехом использован для фотоколориметрического определения тысячных и десятитысячных долей процента кобальта в рудах после осаждения мешающих металлов купфером, экстрагирования купфератов хлороформом и разрушения избытка купферона выпариванием с  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  [1].

В наших опытах мы использовали данные Бойленда по спектрофотометрическому определению малых количеств кобальта в биологических материалах [2], методику Руни по спектрофотометрическому определению кобальта в чугунах и сталях [3], материалы Пешковой и Бочковой о сравнительной характеристике колориметрических методов определения кобальта  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтолом и  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом [4].

Наши опыты показали, что предварительное отделение мешающих металлов главным образом необходимо для устранения вредного влияния железа на определение малых количеств кобальта этим методом. Комплексы остальных металлов с  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтолом не мешают определению кобальта, так как они полностью разрушаются при обработке бензольного экстракта соляной кислотой (1:5) и нормальным раствором щелочи.

Неудобства, связанные с использованием хлороформа как экстрагента купфератов и с удалением избытка купферона выпариванием с  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ , при массовых анализах заставили нас продолжать свои поиски более удобного и менее длительного способа удаления мешающих металлов. Ниже приводятся результаты этих исследований.

Первые опыты нами поставлены с целью проверки возможности удаления мешающих металлов кипячением раствора с ацетатом натрия до прибавления  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтола так, как это в свое время предложил Малюга [5] при визуальном колориметрическом определении кобальта нитрозо-Р-солью и Щербов [6] при фотоколориметрическом его определении в рудах тем же реактивом.

Как известно, под действием уксуснокислого натрия при кипячении железо выпадает в виде основных солей, медь в виде окиси меди, никель в виде  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , а кобальт остается в растворе в виде комплекса  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_6]'''$  [7].

К исследуемому раствору добавлялись аммиак до появления муты гидрата окиси железа, серная кислота (1:1) по каплям до растворения осадка и затем 10 мл 50-проц. раствора ацетата натрия. Раствор нагревался, и кипячение продолжалось до полной коагуляции осадка. Дальнейшее определение кобальта продолжалось по методике, описанной нами ранее [1].

Наши опыты положительных результатов не дали как при отделении осадка фильтрованием до прибавления  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтола, так и без его отделения, подобно тому как это обычно практикуется при определении кобальта в рудах нитрозо-Р-солью [7]. В четырех параллельных определениях кобальта этим методом в 20 мл раствора руды с содержанием 15,6  $\gamma$  кобальта оптическая плотность в кювете 50 мм при зеленом светофильтре колебалась от 0,372 до 0,521 вместо 0,390, неоднократно полученных нами при построении калибровочного графика. Такой же отрицательный результат мы получили, когда пытались заменить процесс разрушения избытка купферона выпариванием с  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  окислением его персульфатом аммония по методике, предложенной Смирновым-Авериным, Кротом и Соколовым [8] для удаления из растворов этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Вполне удовлетворительные данные мы получили только тогда, когда вместо купферона применили в качестве осадителя фтористый натрий, осаждающий железо в виде белого мелкокристаллического осадка состава  $5\text{NaF} \cdot 2\text{FeF}_3$  [9] и алюминий в виде соединения  $11\text{NaF} \cdot 4\text{AlF}_3$  [10]. Такая замена значительно ускоряет, упрощает и удешевляет определение малых количеств кобальта  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтолом. В этом случае вместо 25 мл 6-проц. раствора купферона, 30 мл хлороформа, 5 мл концентрированной азотной кислоты и 3 мл концентрированной хлорной кислоты на каждое определение кобальта расходуется лишь 3—4 г фтористого натрия. Кроме этого, отпадает надобность в длительном процессе разрушения остатков купферона.

На основании наших опытов рекомендуем следующую методику определения малых количеств кобальта в рудах цветных металлов при содержании тысячных долей процента кобальта.

Навеску тонко измельченной руды в 1—2 г обрабатывают 15—20 мл концентрированной соляной кислоты в стакане емкостью 200—250 мл и нагревают на песчаной бане 5—10 минут. Затем добавляют 1—2 г фтористого натрия, тщательно перемешивают, приливают 5 мл концентрированной азотной кислоты и смесь выпаривают до густой консистенции. После этого прибавляют 10 мл серной кислоты (1:1) и выпаривают до появления густых паров серного ангидрида. По охлаждении раствора добавляют 10 мл воды и повторяют выпаривание. Затем приливают 50 мл воды, кипятят до растворения сульфатов, охлаждают и нейтрализуют аммиаком до появления бурой муты  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . После этого муть растворяют несколькими каплями соляной кислоты, нагревают и прибавляют при помешивании 70—80 мл нагретого 4-проц. раствора фтористого натрия. Спустя 8—10 минут выпавший белый осадок фильтруют и промывают водой, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу емкостью 200 или 250 мл, доводят до метки, перемешивают и отбирают пипеткой 25—50 мл для определения кобальта.

В делительную воронку емкостью 150—200 мл наливают 20 мл 2М раствора уксуснокислого натрия, 1 мл концентрированной соляной кислоты, перемешивают, приливают аликвотную часть раствора руды и 10 мл 0,5-проц. раствора  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтола в метиловом спирте. Затем тщательно перемешивают 30 сек и после пятиминутного стояния встряхивают с 20 мл бензола еще 30 сек. После расслоения фаз сливают водный раствор и промывают бензольный слой последовательно 10 мл

воды, 10 мл соляной кислоты (1:5), 10 мл воды, 10 мл нормальной NaOH и в заключение еще раз 10 мл воды. Затем фильтруют бензольный слой через сухой 5 см беззольный фильтр белой ленты в мерную колбу на 50 мл, промывают осадок на фильтре бензолом, доливают бензол до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора в кювете 50 или 30 мм при зеленом светофильтре. Раствором сравнения служит нулевой раствор, приготовленный прибавлением всех реактивов, только без кобальта.

При содержании десятых долей процента кобальта навеску руды увеличивают до 5 г и на каждое определение берут большую аликвотную часть раствора.

Предварительные опыты показали, что для осаждения можно вместо раствора фтористого натрия использовать и кристаллический фтористый натрий. В этом случае к нагретому исследуемому раствору добавляют при интенсивном перемешивании 3—4 г NaF, фильтруют через неплотный сухой фильтр и промывают осадок, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу емкостью 100 мл. Затем доводят до метки, перемешивают и на каждое определение берут 30—40 мл раствора при содержании кобальта в пределах  $10^{-4}\%$ , 10 мл при содержании кобальта в пределах  $10^{-3}\%$ . Для обработки раствора  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтолом, экстрагирования комплекса и подготовки его к фотоколориметрированию достаточна делительная воронка емкостью 100 мл.

Однако при использовании сухого фтористого натрия мы часто получали несколько пониженные результаты, а фильтрование осадка идет гораздо медленнее. Поэтому следует предпочесть осаждение железа нагретым 4-проц. раствором NaF, хотя в этом случае происходит значительное разбавление раствора.

В табл. 1 приведены данные, полученные нами при определении кобальта по вышеописанной методике в двух образцах руд Норильского комбината. В табл. 2 приведены результаты проверки точности предложенной методики методом добавок.

Таблица 1

Результаты параллельных определений кобальта в рудах Норильского комбината  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтолом

№ образца руды	Найдено кобальта нитрозо-Р-солью, $\gamma$	Найдено кобальта $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтолом					Максимальное отклонение от среднего, $\gamma$
		1 серия	2 серия	3 серия	4 серия	среднее	
6928	14,4	14,5	14,0	13,0	13,6	13,84	0,84
	14,3	14,25	13,8	13,3	14,3		
6930	6,4	7,2	6,0	7,5	6,5	6,80	0,80
	6,4	6,8	7,0	6,8	6,6		

Таблица 2

Проверка точности предложенной методики методом добавок

№ образца руды	Взято раствора руды, мл	Содержание кобальта, $\gamma$	Добавлено кобальта, $\gamma$	Всего кобальта		Ошибка, $\gamma$
				взято, $\gamma$	найденно, $\gamma$	
6930	20	6,8	10	16,8	17,6	0,8
	20	6,8	10	16,8	17,2	-0,4
	20	6,8	20	26,8	27,5	0,7
	20	6,8	20	26,8	27,4	0,6
	20	6,8	40	46,8	46,0	-0,8
	20	6,8	40	46,8	46,8	

Как видно из данных таблиц 1 и 2, сходимость параллельных определений и совпадение результатов с действительным содержанием кобальта вполне удовлетворительны.

### Выводы

Усовершенствована ранее предложенная методика определения малых количеств кобальта в рудах 3-нитрозо-2-нафтолом. По новой методике длительный и малоудобный при массовых анализах процесс удаления мешающих металлов купфером заменяется осаждением железа и алюминия фтористым натрием. В результате отпадает надобность в длительном выпаривании раствора с  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  для разрушения избытка купферона и вместо 25 мл 6-проц. раствора купферона, 30 мл хлороформа, 5 мл концентрированной азотной кислоты и 3 мл концентрированной хлорной кислоты на каждое определение расходуется лишь 3—4 г фтористого натрия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Лельчук Ю. Л., Скрипова Л. Л., Кристалёв П. В. Изв. Сиб. отдел. АН СССР, 11, 63, 1960.
2. Boyland E., The Analyst, 71, 230, 1946.
3. Rooney R. C. Metallurgia, 348, 205—208, 1958.
4. Пешкова В. М., Бочкова В. М. Труды комиссии по аналитической химии, 7, 125, 1956.
5. Мажуга Д. П. Журнал аналит. химии, 1, 176, 1946; 11, 233, 1947.
6. Щербов Д. П., Заводская лаборатория, 15, 1399, 1949.
7. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов, Госхимиздат, 360, 1953.
8. Смирнов-Аверин А. П., Крот Н. Н., Соколов А. Б. Журнал аналит. химии, 13, 280, 1958.
9. Тананаев И. В., Дейчман Э. Н. Заводская лаборатория, 12, 30, 1946.
10. Тананаев И. В., Лельчук Ю. Л. Журнал аналит. химии, 2, 94, 1947.