

Súčasn \acute{e} stanovenie niklu a kobaltu spektrálne fotometricky

J. TRÚCHLY, T. ŠRAMKO

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Vypracoval sa rýchly a jednoduchý spektrálne fotometrický spôsob stanovenia Ni^{II} a Co^{II} vedľa seba zmeraním absorpcie toho istého roztoku pri dvoch farebných filtroch alebo dvoch vlnových dĺžkach (440 a 585 nm).

Princíp metódy spočíva v tvorbe farebných komplexov príslušných kationov v amoniakovom roztoku hydrosiričitanu sodného $NaHSO_3$. Presnosť metódy je rovnaká ako presnosť ostatných fotometrických metód. Stanovenie neruší zinok, hliník, olovo, mangán a horčík. Železo a chróm pri malých množstvách stanovenie nerušia, pri väčších množstvách spôsobujú chyby adsorpciou na povrchu hydroxidov. Stanovenie ruší meď.

Na stanovenie Ni^{II} vedľa Co^{II} zatiaľ nie sú uspokojivé metódy. Co^{II} sa často stanovuje špecifickými kolorimetrickými metódami priamo bez odstránenia Ni^{II} . Pretože tieto metódy nie sú dostatočne presné, boli vyvinuté nové metódy, a to jednak elektroanalytické, jednak potenciometrické [1, 3]. Často sa používajú aj komplexometrické a gravimetrické metódy.

V literatúre sa uvádza mnoho kolorimetrických metód na stanovenie Ni^{II} alebo Co^{II} [3, 4]. Dosiaľ však nebola opísaná metóda súčasného stanovenia oboch prvkov, čo by bolo veľmi výhodné s ohľadom na obťažnosť ich oddeľovania.

Pre prevádzkové účely bolo potrebné vyvinúť rýchlu a jednoduchú metódu na stanovenie kobaltu a niklu v uhličitanoch. Pri tomto stanovení ide predovšetkým o stanovenie malých množstiev kobaltnatých iónov pri veľkom nadbytku nikelnatých iónov.

V tejto práci sme sa pokúsili riešiť uvedený problém, pričom sme brali do úvahy, aby metóda bola rýchla, jednoduchá, dostatočne presná a aby dovoľovala stanoviť vedľa seba nikel, kobalt, prípadne i železo.

Experimentálna časť a diskusia

Problematikou stanovenia kobaltu, resp. niklu vedľa medi v nevodných roztokoch (acetónových) sa na našom pracovisku zaoberali J. Gažo a Z. Arje [2]. Ich metóda však nie je vhodná pre praktické použitie. V našej práci sme sa snažili nájsť systém, v ktorom by existovali absorpčné pásy zlúčenín kobaltu a niklu v takej vzdialenosti vlnových dĺžok, aby si pri súčasnom stanovení navzájom neprekážali. Po prešetrení mnohých reakcií, najmä takých, kde obidva prvky tvoria rozdielne sfarbenie, začali sme podrobnejšie študovať reakciu siričitanu sodného s vodným roztokom kobaltnatých a nikelnatých solí v amoniakovom prostredí [5]. Zistili sme, že po pridaní väčšieho množstva siričitanu sodného do amoniakového roztoku solí Co^{II} a Ni^{II} sa roztok sfarbuje

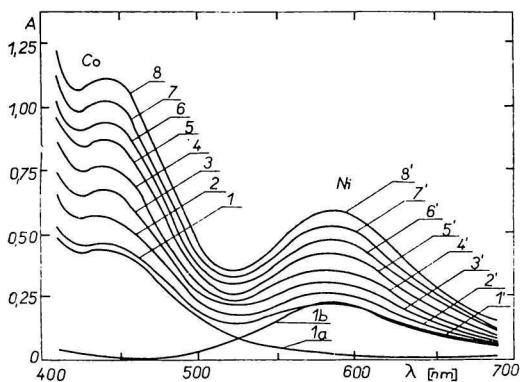
červeno až oranžovo. Po zahriatí roztoku za prítomnosti NaHSO_3 , ktorý sa získa rozpustením $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, roztok sa sfarbil podľa obsahu Co^{II} žltozeleno až tmavozeleno. Toto sfarbenie vzniklo zložením modrého sfarbenia amokomplexu nikelnatého a žltoranžového sfarbenia komplexu kobaltnatého. Absorpčná krivka má dve maximá v oblasti vlnových dĺžok 440 a 585 nm (obr. 1).

Na obr. 1 vidieť, že rozdiel v absorpcii čistých komplexov a komplexov v zmesi je v rámci experimentálnych chýb zanedbateľný.

Okrem uvedenej reakcie sme vyskúšali aj reakciu Co^{II} a Ni^{II} v amoniakovom prostredí s peroxidom vodíka. Systém sa neriadi Lambertovým—Beerovým zákonom. Pre blízkosť absorpčných oblastí komplexov kobaltu a niklu nie je možné túto reakciu použiť na súčasné stanovenie uvedených prvkov vedľa seba.

V ďalšom sme sa sústredili na stanovenie Ni^{II} a Co^{II} vedľa seba v amoniakovom roztoku hydrosiričitanu sodného. Mólové absorptivity komplexov Co^{II} a Ni^{II} : $\varepsilon_{\text{Co}} = 280 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_{\text{Ni}} = 6,52 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (merané pri vlnovej dĺžke 440 nm, resp. 585 nm na spektrálnom fotometri SF-10 pri $t = 22^\circ \text{C}$) umožňujú stanovovať malé množstvo Co^{II} vedľa Ni^{II} kvantitatívne.

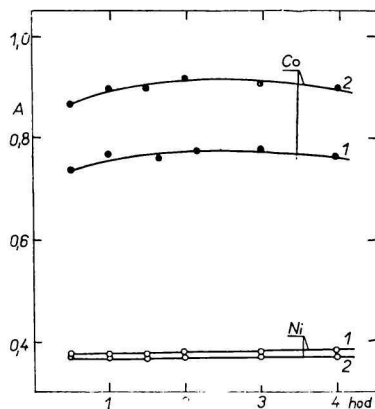
Pre vypracovanie metódy bolo potrebné prešetriť predovšetkým stálosť



Obr. 1. Absorpčné krivky síranu kobaltnatého a síranu nikelnatého v amoniakovom roztoku NaHSO_3 .

Krivky 1 až 8 zodpovedajú komplexom kobaltnatým, krivky 1' až 8' komplexom nikelnatým. Príslušná kalibračná krivka je uvedená na obr. 7 (krivka 1 a 1').

Absorpčné krivky 1a a 1b zodpovedajú roztokom samotných solí kobaltnatých, resp. nikelnatých. Merané na SF-10; hrúbka kvety 2,040 cm.



Obr. 2. Krivky závislosti absorpcie od času (starnutie vyfarbeného roztoku).

Koncentrácie: Co^{II} 0,1 mg/ml (●); Ni^{II} 1,9 mg/ml (○).

Krivka 1: absorpcia roztoku po rozpustení vzorky v H_2SO_4 ; krivka 2: absorpcia roztoku po rozpustení vzorky v HNO_3 .

Merané na FEK-3M; Co^{II} modrý filter, Ni^{II} žltý filter; hrúbka kvety 2,070 cm.

komplexu, vplyv NH_3 , NaHSO_3 , teploty a doby zahrievania. Zistili sa tieto údaje:

a) Sfarbenie roztoku je stále počas niekoľkých hodín (obr. 2).

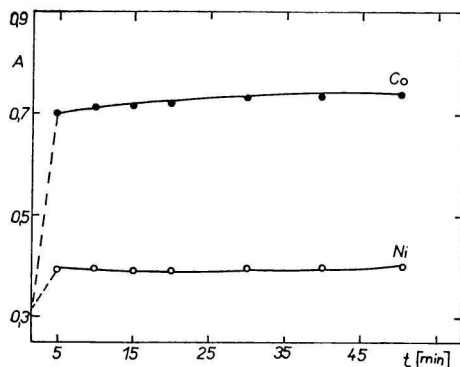
b) Optimálna doba zahrievania roztoku je 30 až 35 minút (pri menších množstvách kobaltu sa doba zahrievania môže skrátiť) pri teplote 60–80 °C v termostate (obr. 3).

c) Počiatočná koncentrácia $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ v roztoku má byť molárne viac než 20 násobná s ohľadom na obsah kobaltu, čo zodpovedá 6–10 ml 5 % roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (obr. 4). Pri tomto nadbytku je absorbancia roztoku najstálejšia.

d) Počiatočná koncentrácia NH_3 v roztoku má byť 1,6–1,9 mol/l, čo zodpovedá 5–6 ml koncentrovaného roztoku NH_3 v 50 ml roztoku (obr. 5).

Vzorky sme rozpúšťali v ~30 %-nej H_2SO_4 . Na rozpúšťanie možno použiť aj 15 %-nú HNO_3 . Pri rozpúšťaní v H_2SO_4 a HNO_3 sa nezistili podstatné rozdiely (obr. 6 a 7).

Vzhľadom na to, že vzorky niklu a kobaltu veľmi často obsahujú železo, mangán, chróm atď., ktoré sa z amoniakového roztoku zrážajú, je nevyhnutné roztok prefiltrovať, prvú časť filtrátu vyliat a len zvyšok použiť na kolorimetrické stanovenie. Z uvedeného vyplýva, že pri stanovení nebude na závalu prítomnosť kovov, ktoré sa amoniakom zrážajú. Môže sa stať, že pri väčšom



Obr. 3. Krivky závislosti absorbancie od doby zahrievania roztoku (po rozpustení vzorky v H_2SO_4).

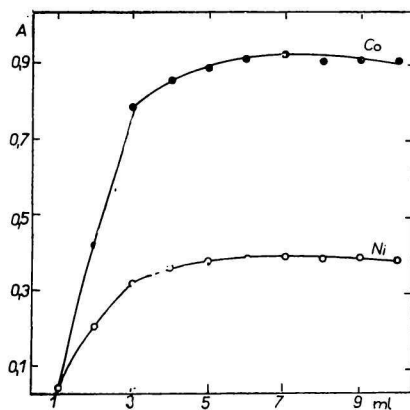
Koncentrácie: Ni^{II} 1,9 mg/ml;

Co^{II} 0,1 mg/ml; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ $5,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l;

NH_3 1,92 mol/l. Merané na FEK-3M;

Co^{II} modrý filter, Ni^{II} žltý filter.

Hrúbka kvety 2,070 cm.



Obr. 4. Krivky závislosti absorbancie od množstva pridaného 5 % roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ v ml/50 ml.

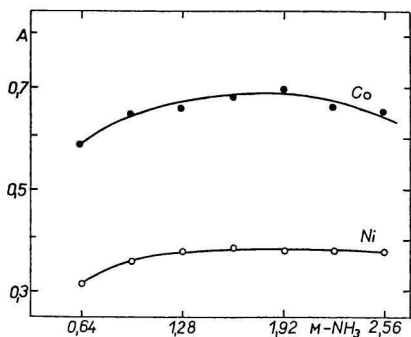
Koncentrácie: Ni^{II} 1,9 mg/ml;

Co^{II} 0,1 mg/ml; NH_3 1,92 mol/l.

Merané na FEK-3M; Co^{II} modrý

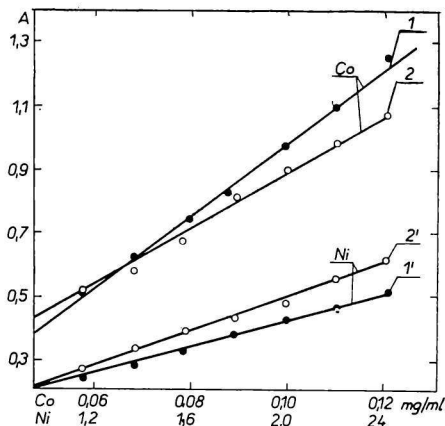
filter, Ni^{II} žltý filter; hrúbka

kvety 2,070 cm.



Obr. 5. Krivky závislosti absorbancie od koncentrácie NH_3 v roztoku.

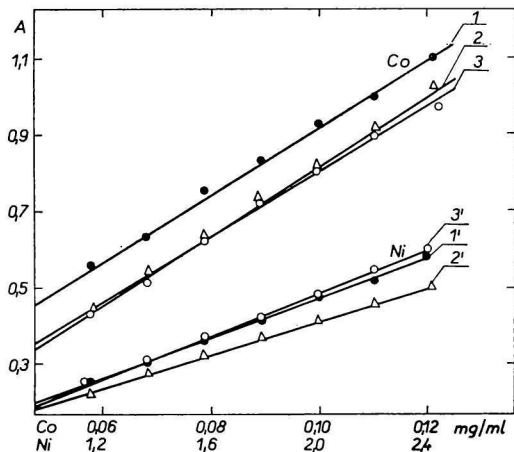
Koncentrácie: Ni^{II} 1,9 mg/ml;
 Co^{II} 0,1 mg/ml; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
 $5,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Merané na
 FEK-3M; Co^{II} modrý filter, Ni^{II}
 žltý filter; hrúbka kyvetky
 2,070 cm.



Obr. 6. Kalibračné krivky na stanovenie Ni^{II} a Co^{II} .

Vzorka sa rozpúšťala v $\sim 15\%$ -nej HNO_3 . Merané na FEK-3M (krivka 1 a 1'), hrúbka kyvetky 2,070 cm a na Pulfrichovom vizuálnom kolorimetri (krivka 2 a 2'), hrúbka kyvetky 2,002 cm. Krivka 1, 2 — Co^{II} (modrý filter), krivka 1', 2' — Ni^{II} (žltý filter).

Obr. 7. Kalibračné krivky na stanovenie Ni^{II} a Co^{II} .
 Vzorka sa rozpúšťala v $\sim 30\%$ -nej H_2SO_4 . Merané na SF-10 (krivka 1 a 1'), hrúbka kyvetky 2,040 cm, na FEK-3M (krivka 2 a 2'), hrúbka kyvetky 2,070 cm a na Pulfrichovom vizuálnom kolorimetri (krivka 3 a 3'), hrúbka kyvetky 2,002 cm. Krivka 1, 2, 3 — Co^{II} , krivka 1', 2', 3' — Ni^{II} .



množstve uvedených kovov sa časť katiónov kobaltnatých a nikelnatých adsorbujú na povrchu hydroxidov týchto kovov, prípadne že časť mangánu sa vylúči až po prefiltrovaní roztoku. Preto treba roztok pred filtráciou ochladiť a filtrovať cez hustý filter. Stanovenie môžeme robiť aj tak, že nikel a kobalt vylúčime elektroanalyticky z amoniakového prostredia [3] a po ich rozpustení

v zriedených kyselinách (H_2SO_4 alebo HNO_3) stanovíme obidva prvky spektrálne fotometricky. Chybu zapríčinenú absorpciou možno zmenšiť premývaním zrazeniny hydroxidov alebo zostrojením kalibračnej krivky.

Presnosť metódy sa overovala na vzorkách, ktoré sa pripravili z presne naváženého hydroxidouhličitanu nikelnatého (obsah Ni 45,00 %) a hydroxidouhličitanu kobaltnatého (obsah Co = 44,66 %). Nikel sa stanovil komplexometricky, kobalt vázkove ako $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Meralo sa na spektrálnom fotometri FEK-3M. Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Vzorka	Obsah Co vo vzorke (%)	Pridané (mg)		Stanovené (mg)		Absolútna chyba (mg)		Relatívna chyba (%)	
		Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co
1	2,8	562,6	16,4	515,2	18,4	-47,4	+2,0	-8,4	+12,2
2	3,4	504,8	17,6	500,3	19,0	-4,5	+1,4	-0,9	+8,0
3	3,7	466,7	17,9	450,7	17,9	-16,0	0,0	-3,4	0,0
4	4,1	550,3	23,4	524,2	24,7	-26,1	+1,3	-4,7	+5,6
5	4,5	341,5	16,0	359,2	16,7	+17,7	+0,7	+5,2	+4,4
6	4,5	643,2	30,2	644,2	31,9	+1,0	+1,7	+0,2	+5,6
7	4,6	421,2	20,5	457,0	19,7	+35,8	-0,8	+8,7	-3,9
8	5,0	433,6	22,6	443,6	21,3	+10,0	-1,3	+2,3	-5,8
9	5,3	555,1	30,8	598,1	31,9	+43,0	+1,1	+7,7	+3,6
10	6,6	439,8	30,9	482,4	28,7	+42,6	-2,2	+9,7	-7,1

Koncentrácia niklu bola $\sim 340\text{--}645$ mg, obsah kobaltu $\sim 16\text{--}31$ mg v 100 ml roztoku. Množstvo kobaltu vo vzorke bolo 2,8–6,6 %. Pravdepodobná relatívna chyba stanovenia Ni je $5,1 \pm 1,3$ %, Co je $5,6 \pm 1,4$ %; pravdepodobná absolútna chyba stanovenia Ni je $24,4 \pm 6,5$ mg, Co je $1,3 \pm 0,1$ mg.

Chemikálie a príprava činidiel

Dvojsiričitan sodný, p. a., Merck, z ktorého sa pripravil 5 % roztok v ~ 15 %-nom NH_3 . Roztok sa uchovával v hnejdej zábrusovej fľaši.

Amoniak, p. a., Lachema, ~ 25 %-ný.

Kyselina sírová, p. a., Lachema, 96 %-ná, z ktorej sa pripravil ~ 30 % roztok.

Kyselina dušičná, p. a., Lachema, 65 %-ná, z ktorej sa pripravil ~ 15 % roztok.

Stanovenie kobaltu v nikle

Vzorka, ktorá obsahovala asi 0,5 g niklu a 20 až 60 krát menšie množstvo kobaltu (pri tomto pomere sa Ni a Co stanovuje v tej istej kvete; pri inom pomere Ni a Co musíme na ich stanovenie použiť dve kvety o rozdielnej hrúbke), rozpustí sa v kadičke v 20 ml ($-$) ~ 30 % H_2SO_4 . Roztok nikelnatej a kobaltnatej soli sa preleje do 100 ml odmernej banky a doplní sa po značku. Z tohto roztoku sa pipetuje 20 ml do 50 ml odmernej banky, pridá sa 10 ml vyfarbovacieho činidla ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ v 15 %-nom NH_3) a zahrieva sa bez zátky

v termostate asi 30 minút. Dobu zahrievania pri jednotlivých stanoveniach treba čo najpresnejšie dodržať. Potom sa roztok vyberie z termostatu a nechá sa voľne ochladiť. Po ochladení a vytemperovaní sa doplní po značku destilovanou vodou a sfiltruje sa. Prvým podielom filtrátu (asi 10 ml) sa vypláchne nádoba a zvyšok sa použije na vlastné stanovenie tak, že sa zmeria absorpcia roztoku pri 440 a 585 nm alebo pri modrom a žltom filtri. Rovnako sa zostrojuje aj kalibračná krivka.

Zo zrazeniny na filtri sa môže po premytí a rozpustení v kyseline chlorovodíkovej stanoviť železo.

Na experimentálnej práci sa zúčastnila laborantka M. Belovičová.

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ И КОВАЛЬТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Й. Трухли, Т. Шрамко

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Разработан спектрофотометрический метод определения никеля и кобальта возле себя в водном растворе. Принцип метода состоит в одновременном появлении окраски соответствующих катионов в аммиачном растворе гидросернистого натрия. Метод применялся особенно для весового отношения $Ni^{II} : Co^{II} = 20 : 1$, в котором обыкновенно находятся при промышленной обработке никелевых руд.

Метод разрешает быстро, просто и с достаточной точностью определить Ni^{II} и Co^{II} возле себя в одном растворе только изменением фильтра, с применением обычных спектрофотометрических аппаратов. К работе самым удобным показался объективный спектральный фотометер минимально с четырьмя красочными фильтрами.

Продолжительность отдельного определения приблизительно один час. Целесообразной организацией проведения анализов можно этим методом определить содержание Ni^{II} и Co^{II} в 25—30 образцах (8 ч.).

Preložil M. Fedoroňko

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF NICKEL(II) AND COBALT(II) BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

J. Trúchly, T. Šramko

Department of Inorganic Chemistry, Technical University,
Bratislava

A spectrophotometric method of simultaneous determination of nickel and cobalt in aqueous solution has been developed.

The method is based on colouring the respective cations by ammoniacal solution of sodium hydrosulfite. It was applied mainly to the weight ratio of $Ni^{II} : Co^{II} = 20 : 1$ usual in industrial processing of nickel ores.

This method allows a rapid, simple and sufficiently accurate determination of Ni^{II} and Co^{II} simultaneously, in the same solution, simply by changing the filters of the usual

spectrophotometric apparatus. Most suitable for this purpose has proved a photo-cell spectrophotometer, with at least four colour filters.

The determination itself takes about one hour. The course of analysis being well arranged, this method allows to determine the Ni^{II} and Co^{II} contents of 25–30 samples in about 8 hours.

Preložil J. Mašek

LITERATÚRA

1. Carter C. D., *J. Electrodep. Techn. Soc.* **24**, 27 (1948–1949).
2. Gažo J., Arje Z., *Chem. zvesti* **16**, 553 (1962).
3. Jílek A., Kofa J., *Vážková analyza a elektroanalyza*, II. diel, 456. Technicko-vědecké vydavateľství, Praha 1951.
4. Malát M., *Kolorimetrie*, 149, 178. Nakladatelství ČSAV, Praha 1956.
5. Andrlík K., *Cvičenia v chemickom laboratóriu*, 289, 294. Slovenské pedagogické nakladateľstvo, Bratislava 1953.

Do redakcie došlo 24. 11. 1964

V revidovanej podobe 16. 6. 1965

Adresa autorov:

Inž. Jozef Trúchly, inž. Tibor Šramko, CSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.