

ГИДРОХИМИЯ

Э. А. КЮРЕГЯН

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА
С. Д. ГРИЦЮТЫ К ПРИРОДНЫМ ВОДАМ И ВОДНЫМ
ВЫТЯЖКАМ ИЗ ПОЧВ

При гидрохимических исследованиях, связанных с обнаружением в природных водах и в водных вытяжках кобальта, нужен чувствительный аналитический метод анализа определения его в микрограммовых количествах.

Колориметрические методы определения Co в рудах не могут быть применимы при гидрохимических исследованиях, т. к. недостаточно чувствительны и требуют много аналитических операций.

Д. П. Малюгой [3] описан довольно чувствительный колориметрический метод определения кобальта ($1,0 \cdot 10^{-5}\%$ Co в 5 г золы растения или в навеске почвы), с помощью нитрозо-Р-соли; для отделения сопутствующих элементов— Fe , Mn , Cu , Zn и других им предлагается вносить рубеоановую кислоту. Мешающее действие Ni и Cu устраняется прибавлением HNO_3 (1 : 1).

Предложенный метод был нами применен к водам и к водным вытяжкам, но не дал желательной окраски растворов, не говоря о том, что на каждое определение затрачивается много времени.

С. Д. Грицюта [1] предложил метод определения кобальта также с помощью нитрозо-Р-соли с той разницей, что мешающие элементы связываются органическими кислотами, образуя с ними прочные и устойчивые комплексные соединения. В исследуемый раствор вводятся 2н растворы малоновой и винной кислот.

Преимуществом метода является его чрезвычайная простота и быстрота определения (на одно определение затрачивается 10 минут).

Для наших работ мы избрали этот метод. По данным автора [1] метод проверен на растворе чистой соли Co , содержащем в 1 мл—0,00983 г Co ; относительная ошибка составляет $\pm 0,4—0,7\%$. Проверка метода на растворе с такой высокой концентрацией кобальт-иона не может быть показателем той чувствительности метода, которая интересует нас при аналитическом определении Co в водах и в водных вытяжках.

Наши работы были направлены в первую очередь на установление чувствительности указанного метода, с таким расчетом, чтобы этим методом можно было бы пользоваться при гидрохимических исследованиях, связанных с обнаружением кобальт-иона в микрограммах.

Чувствительность метода проверялась нами на стандартном растворе соли кобальта. Для этого был приготовлен раствор $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на 0,05н растворе H_2SO_4 (во избежание гидролиза), содержащий в 1 мл — 1 мкг Со-иона.

В семь мерных пробирок (на 20 мл) микробюреткой отмеряется по 1—2—3—4—5—7—9 мл стандартного раствора $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, соответственно содержащего по 1—2—3—4—5—7—9 мкг Со-иона. Сюда приливаются по 1 мл 2н растворы винной и малоновой кислот, 1 мл насыщенного CH_3COONa и 1—2 капли 1н раствора NaOH . Пробирки нагреваются 1—2 минуты; к нагретым растворам приливается 1 мл 0,2% раствор нитрозо-Р-соли. После охлаждения растворов, когда наступает максимум окраски, объемы уравниваются безметальной водой и пробирки колориметрируются.

Параллельно с пробами готовится холостая проба для проверки чистоты реактивов.

Проведенные опыты показали, что 1 мкг Со-иона дает слабо заметный (в желтом растворе нитрозо-Р-соли) — розовато-оранжевый оттенок, хорошо улавливаемый простым глазом.

Таким образом метод достаточно чувствителен.

Затем метод проверялся на стандартном растворе кобальта в смеси с другими мешающими элементами: железом, хромом, никелем.

Для установления нижнего и верхнего предела мешающих элементов в стандартный раствор кобальта вносились растворы FeCl_3 , K_2CrO_4 и NiSO_4 , определенной концентрации в различных количествах.

Для связывания Fe^{+++} и Fe^{++} , Cr и Ni, прибавлялись растворы малоновой и винной кислот (по 3 мл) в щелочной среде, создаваемой внесением 1н раствора NaOH .

Проведенные опыты показали, что определению Со не мешает наличие в исследуемых растворах до:

Fe^{+++}	Fe^{++}	Cr^{+6}	Ni^{++}	Cu^{++}
2,0 мг/л	1,5 мг/л	1,7 мг/л	0,025 мг/л	1,0 мг/л

Описанным выше методом мы пользовались при гидрохимических исследованиях.

Аналізу были подвергнуты пробы вод, отобранные с Шоржинского хромитового месторождения Армении; с этого же месторождения были взяты пробы почв и приготовлены водные вытяжки из них; последние готовились с соотношением Т : Ж = 1 : 5.

Всего было проанализировано 150 проб воды и 35 проб водных вытяжек.

Данные анализа контролировались методом, предложенным Е. П. Муликовской [4], с применением нитрозо-Р-соли; мешающие определению соли железа выделяются из раствора, а другие элементы разрушаются кипячением исследуемого раствора с HNO_3 . По заключению автора, соединение Со-иона с нитрозо-Р-солью настолько устойчиво, что

даже кипячением с HNO_3 , когда разрушаются все окрашенные соединения, это соединение остается без изменения.

Недостатком метода является его длительность, а также и то обстоятельство, что при содержании Со-иона менее 5 мкг/л необходимо увеличить концентрацию последнего, соосаждая его с углекислым кальцием; кроме того необходимо выделение железа из раствора (при содержании 1 мг/л). Тем не менее мы отдали предпочтение этому методу, чтобы проконтролировать некоторое количество проб (30 шт.), в которых Со-ион был определен методом Грицюты, с применением малоновой кислоты.

В следующей таблице приводятся данные определения Со-иона в водах, полученные двумя методами.

Таблица 1
Определение Со-иона в водах

№ № проб	Содержание Со ⁺⁺ в микрограммах/л	
	с малонов. к-той	кипяч. с HNO_3
1	5,0	5,5
2	7,0	7,0
3	2,5	2,0
4	3,5	3,5
5	8,0	8,0
6	6,0	6,0
7	сл. следы	сл. следы
8	4,0	4,5
9	4,0	4,5
10	5,0	5,5
11	6,0	6,0
12	не обн.	не обн.

Как показывают данные таблицы, для проб вод метод вполне применим.

В водных вытяжках определение кобальт-иона необходимо вести в предварительно обесцвеченных вытяжках.

Экстракция органических веществ с помощью четыреххлористого углерода из подкисленного раствора не дала положительного результата, растворы вытяжек попрежнему оставались сильно окрашенными.

Поэтому мы применили предложенный нами [2] метод обесцвечивания водных вытяжек: аликвотная часть вытяжки обесцвечивается прибавлением к горячему раствору нескольких кристалликов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или 5 мл 30% раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$; при этом растворы делаются совершенно прозрачными и определение Со-иона ведется так, как это описано для проб воды.

Результаты определения Со-иона, полученные в водных вытяжках (после обесцвечивания), также контролировались методом Муликовской.

Данные сведены в табл. 2.

Как показывают данные таблицы, полученные результаты вполне удовлетворительны, и таким образом описанным методом можно пользоваться при определении Со-иона в водных вытяжках.

Таблица 2

Определение Со-иона в водных вытяжках

№№ проб	Содержание Со ⁺⁺ в микрограммах/100 г почвы	
	с малонов. к-той	кипяч. с HNO ₃
1	2,5	2,5
2	3,0	3,0
3	7,5	7,0
4	4,0	4,0
5	не обн.	не обн.
6	4,0	4,0
7	2,0	2,5
8	3,5	3,5
9	7,0	7,0
10	8,0	8,0
11	9,0	9,0
12	8,5	8,0

Определение кобальт-иона в водах и в водных вытяжках ведется, следовательно, так: объем испытуемого раствора (500—1000 мл) в зависимости от ожидаемого количества кобальта, выпаривается в стакане до 10—15 мл. По охлаждении сюда приливаются по 3 мл 2н растворы винной и малоновой кислот, 2 мл насыщенного раствора CH₃COONa, несколько капель 1н раствора NaOH. После перемешивания, растворы нагреваются, и к горячим растворам прибавляют 2 мл 0,2% водный раствор нитрозо-Р-соли. После этого растворы переносят в пробирки на 25 мл, уравнивают объемы безметальной водой до 20 мл и приступают к колориметрированию.

Колориметрирование проводят сравнивая со шкалой стандартных растворов, приготовленных как и пробы.

В случае появления осадка или мути, мешающих определению, необходимо произвести фильтрование их.

Одновременно готовят холостую пробу для контроля чистоты реактивов.

В Ы В О Д Ы:

1. Показана возможность применения метода определения кобальт-иона с помощью малоновой кислоты для анализа вод и водных вытяжек.
2. Установлена чувствительность метода, позволяющая определять кобальт-ион в микрограммах.
3. Для связывания сопутствующих элементов предлагается увеличить количество прибавляемых растворов малоновой и винной кислот.
4. Установлено количество мешающих элементов, препятствующее определению кобальт-иона.
5. Метод успешно применяется нами при гидрохимических исследованиях на поиски кобальта, когда требуется массовое аналитическое определение его.

է. Ա. ԿՅՈՒՐԵՂՅԱՆ

ԿՈՐԱՆՏԻ ՈՐՈՇՄԱՆ Ս. Գ. ԳՐԻՑՅՈՒՏԱՅԻ ՄԵԹՈՂԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ
ԲՆԱԿԱՆ ԶՐԵՐՈՒՄ ԵՎ ՀՈՂԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ ՔԱՇՎԱԾՔՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Տվյալ հողվածում առաջարկվում է Գրիցյուտայի մեթոդը կիրառել ջրերում և հողերի ջրային քաշվածքներում կորալտի փոքր քանակությունները որոշելու համար:

Գրիցյուտայի մեթոդով, նրա ոչ զգայուն լինելու հետևանքով հնարավոր է որոշել միայն կորալտի մեծ քանակությունները: Հողվածում առաջարկվում է կիրառել վերոհիշյալ մեթոդը ջրերում և հողերի ջրային քաշվածքներում կորալտը միկրոգրամներով հայտնաբերելու համար:

Այդ նպատակի համար հողվածի հեղինակը փորձարկել է ստանդարտ լուծույթը, որով որոշել է մեթոդի զգայունությունը: Ինչպես ցույց են տվել մի շարք փորձարկումների արդյունքները, այս մեթոդով հնարավոր է հայտնաբերել կորալտի մեկ միկրոգրամը:

Նշված մեթոդը ստուգվել է նաև այն դեպքերի համար, երբ հետազոտվող ջրերում և հողերի ջրային քաշվածքներում առկա են որոշմանը խանգարող տարրեր՝ երկաթ, քրոմ, նիկել: Այս խանգարող տարրերի վերին և ստորին սահմանը որոշելու համար $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ստանդարտ լուծույթին ավելացվում է FeCl_3 -ի, K_2CrO_4 -ի և NiSO_4 -ի որոշակի կոնցենտրացիայի տարրեր քանակություններ: Խանգարող տարրերի՝ Fe^{+++} , Fe^{++} , Ni^{++} և Cr^{+6} իոնները կապելու համար ավելացվում են մալոնաթթվի և գինեթթվի լուծույթներ: Այս փորձարկումների արդյունքները ցույց են տվել, որ կորալտի որոշմանը ջրերում և հողերի ջրային քաշվածքներում մինչև 2 մգ/լ Fe^{+++} , 1,5 մգ/լ Fe^{++} , 1,7 մգ/լ Cr^{+6} , 0,025 մգ/լ Ni^{++} և մինչև 1 մգ/լ Cu^{++} չեն խանգարում:

Կորալտի որոշումը կատարվել է Հայաստանի Շորժայի քրոմիտի հանքավայրերից վերցրած 150 ջրի և 35 հողերի ջրային քաշվածքների նմուշներում:

Անալիզից ստացված արդյունքները ստուգվել են Մոսկվայի կոմսոկայայի առաջարկած մեթոդով:

Հողվածում բերված աղյուսակների տվյալները ցույց են տալիս անալիզի լավ համընկնումը: Այս հանգամանքը հնարավորություն է տալիս Գրիցյուտայի մեթոդը կիրառել ջրերում և հողերի ջրային քաշվածքներում կորալտի միկրոգրամները հայտնաբերելու համար:

Անհրաժեշտ է նշել, որ ջրային քաշվածքների լուծույթները հարկավոր է անգունացնել հեղինակի կողմից առաջարկված մեթոդով (տես գրականության ցանկը):

Հողվածում նկարագրված է նաև կորալտի որոշման անալիզի ընթացքը ջրերում և հողերի ջրային քաշվածքներում: Հեղինակը առաջարկում է այս մեթոդը կիրառել կորալտի հիդրոքսիմիական հետազոտությունների ժամանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Грицюта С. Д. Ускоренный метод определения кобальта. Журн. „Заводская лаборатория“, № 6, 1952.
2. Кюрегян Э. А. К вопросу обесцвечивания водных вытяжек из почв с целью определения в них молибдена колориметрическим методом. Журн. „Известия“ АН АрмССР, том IX, № 10, 1956.
3. Малуга П. П. Определение малых количеств кобальта в почвах, растительных и животных организмах. Методы определения микроэлементов. Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.