

УДК 543.054

А.В.Троеглазова<sup>1</sup>, Р.А.Аубакирова<sup>1</sup>, В.В.Маслов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, Усть-Каменогорск;

<sup>2</sup>УК МК АО «Казцинк», Усть-Каменогорск

(E-mail: troeglasovaa@mail.ru)

### **Усовершенствованная методика спектрофотометрического определения кобальта в медных концентратах**

ГОСТ 32221-2013 регламентирует фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения содержания кобальта в растворах, полученных после кислотного растворения медных концентратов в открытой системе. С целью повышения экспрессности методики и воспроизводимости результатов анализа целесообразно проводить растворение проб в закрытой системе под действием ультразвука. В статье предложена усовершенствованная методика спектрофотометрического определения содержания кобальта в растворах, полученных после разложения медных концентратов способом кислотного растворения в закрытой системе под действием ультразвука. Диапазон определяемых содержаний аналита составляет 0,0010–0,200 % масс. Показатели повторяемости и воспроизводимости не превышают  $1,65 \cdot 10^{-3}$  % масс., показатель правильности —  $1,43 \cdot 10^{-3}$  % масс. Точность предлагаемой методики составляет 0,0003–0,0075 % масс. в заданном концентрационном диапазоне.

*Ключевые слова:* медные концентраты, кобальт, кислотное растворение, ультразвуковое воздействие, точностные характеристики.

Содержание в медных концентратах сульфидов меди, никеля, железа и кобальта оказывает значительное влияние на скорость и характер процесса выщелачивания растворов, полученных после переработки исходного сульфидного сырья [1]. Поэтому контроль содержания примесных элементов, в том числе кобальта (II), в металлургическом сырье является важной технологической задачей, решаемой в соответствии с требованиями нормативных документов. Согласно литературным данным, содержание кобальта (II), в зависимости от объекта анализа и концентрации аналита, определяют различными методами: гравиметрическим, титриметрическим, фотометрическим, потенциометрическим, атомно-абсорбционным и т.д. [2–4]. Действующий на территории СНГ с 1 января 2015 г. стандарт ГОСТ 32221–2013 [4] регламентирует фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения содержания кобальта (II) в медных концентратах (табл. 1) в диапазоне концентраций 0,001–0,200 % масс.

Описанные в работе [4] методики регламентируют предварительное растворение пробы медного концентрата в смесях  $\text{NaF} + \text{HCl} + \text{HNO}_3$ ,  $\text{NaF} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ , а также щелочное досплавление нерастворившегося остатка. Длительность процесса разложения в открытой системе наряду с высоким солевым фоном полученных растворов и низкой воспроизводимостью результатов за счет невозможности обеспечения строго идентичных условий ставят перед химиками-аналитиками задачу усовершенствования существующих методик.

С целью повышения экспрессности стадии пробоподготовки, повышения степени воспроизводимости результатов анализа, повышения автоматизации процесса с учетом улучшения материально-технического обеспечения большинства лабораторий современным оборудованием для пробоподготовки целесообразно разложение медных концентратов производить в закрытой системе при ультра-

звуковым или микроволновом воздействии на систему «проба–реагент». Предварительными исследованиями установлено, что максимальная степень разложения пробы медного концентрата в закрытой системе достигается путем разложения пробы в растворе азотной кислоты (1:1) при ультразвуковом воздействии (20 Гц) в течение 30 мин.

Т а б л и ц а 1

## Обзор методов определения кобальта (II) в медных концентратах [4]

Метод анализа, реагент	Диапазон определяемых содержаний кобальта (II), %	Точность методики, %	Способ разложения	Реагент для разложения	Условия измерения аналитического сигнала
Фотометрический, нитрозо-R-соль	0,001–0,2	0,0002–0,008	Кислотное растворение	NaF+HCl+HNO <sub>3</sub>	520–540 нм, l=50 мм
Атомно-абсорбционный с пламенной атомизацией	0,005–0,2	0,0010–0,010	Кислотное растворение	NaF+HCl+HNO <sub>3</sub> +HClO <sub>4</sub>	240,7
			Щелочное досплавление нерастворившегося остатка	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	

Поэтому цель настоящей работы заключается в оценивании метрологических характеристик усовершенствованной методики спектрофотометрического определения содержания кобальта (II) в пробах медных концентратов.

*Экспериментальная часть*

Для установления градуировочных характеристик спектрофотометрического определения содержания кобальта (II) использовали государственный стандартный образец состава многокомпонентного раствора ионов Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> (KZ.03.01.00217–2010), содержащий 1 мг/мл Co (II). Рабочие растворы меньших концентраций получали последовательным разбавлением исходных растворов. Для исследований использовали только свежеприготовленные растворы.

Для проведения исследований по оцениванию метрологических характеристик предлагаемой методики выполнения измерений применяли образец медного концентрата УК МК ТОО «Казцинк». Пробу исследуемого образца предварительно измельчали в шаровой мельнице PULVERISETTE 6 (Германия), высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы в низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350 (Литва). Качественный анализ проводили с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра СРВ-1М (Техноаналит, Казахстан). В состав медного концентрата входят Cu, As, S, Pb, Sb, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn, CaO, MgO, Fe, SiO<sub>2</sub>, Cd.

Для разложения проб медных концентратов в закрытой системе применяли ультразвуковой технологический аппарат «АЛЕНА» УЗТА-0,15/22-О (Россия). Содержание кобальта (II) в растворах определяли спектрофотометрически по светопоглощению комплексного соединения кобальта (III) с нитрозо-R-солью [2–4] на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ «Спектр», Россия) при длине волны 540 нм. Для оценки показателя повторяемости предлагаемой методики проводили не менее 20 определений для каждого концентрационного поддиапазона, каждое из которых выполнено из отдельной навески исследуемого образца медного концентрата. Количество единичных определений составляло 2. Контроль правильности методики осуществляли методом варьирования навесок [5].

*Результаты и их обсуждение*

Разработка методики включала в себя следующие этапы:

- 1) приготовление градуировочных растворов для спектрофотометрического определения содержания кобальта (II), установление градуировочной характеристики и ее статистическая обработка;
- 2) описание методики спектрофотометрического определения содержания кобальта (II) в медных концентратах;
- 3) метрологическое обоснование методики с позиций концепции погрешности.

Для определения содержания кобальта (II) применяли метод внешнего стандарта. Исходные данные, необходимые для построения градуировочной характеристики в диапазоне концентраций аналита от 1,50 до 10,00 мкг/мл, представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

**Результаты спектрофотометрического определения содержания кобальта (II) в градуировочных растворах ( $l=2,0$  см,  $\lambda=540$  нм)**

№	1	2	3	4	5	6	7	8
$C_{Co^{2+}}$ , мкг/мл	1,50	2,00	2,50	3,00	4,00	6,00	8,00	10,00
$A$	0,2141	0,2775	0,2764	0,2639	0,3130	0,4678	0,7093	0,9315

Используя полученные значения, построили градуировочную характеристику, отражающую зависимость интенсивности аналитического сигнала от содержания аналита, в градуировочных растворах (см. рис.).

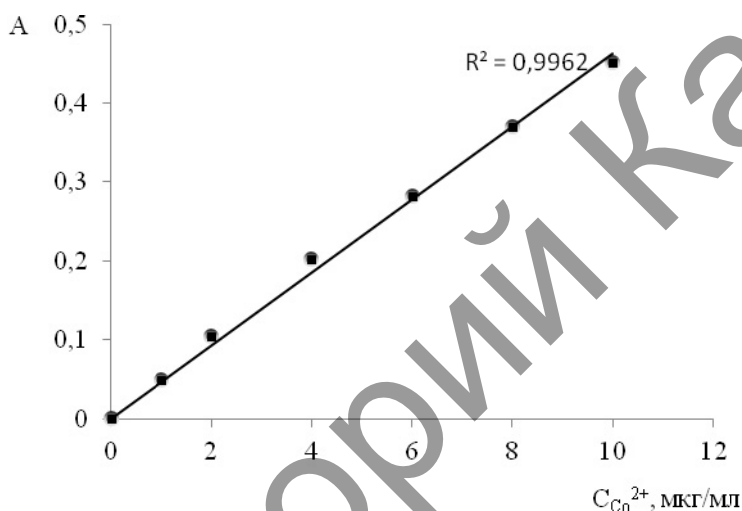


Рисунок. Зависимость оптической плотности от концентрации аналита (от 1,5 до 10,00 мкг/мл)

Рассчитанное значение коэффициента корреляции представленного на рисунке 1 градуировочного графика составляет 0,9962, что свидетельствует о жесткой корреляции между значениями концентрации аналита (мкг/мл) и оптической плотности. Статистическую обработку градуировочных графиков проводили в соответствии с РМГ 54–2002 [6]. Поскольку среднее арифметическое значение относительного стандартного отклонения  $\bar{\gamma}$  не превышает значения 0,4, то метрологическую обработку градуировочной характеристики проводили методом наименьших квадратов (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

**Результаты статистической обработки градуировочной характеристики спектрофотометрического определения содержания кобальта (II)**

$\bar{\gamma}$	$a$	$S_a$	$b$	$S_b$	$V_y$	$F(V_1, V_2)$
0,002	0,004	0,002	530,05	61,38	2,63	2,69

*Примечание.*  $\bar{\gamma}$  — среднее значение относительных стандартных отклонений;  $a$  и  $b$  — параметры регрессионной модели;  $S_a$  и  $S_b$  — стандартные отклонения коэффициентов  $a$  и  $b$ ;  $V_y$  — отношение средних квадратов отклонений;  $F(V_1, V_2)$  — табличное значение критерия Фишера с числом степеней свободы  $V_1 = N - 2$  и  $V_2 = N(J - 1)$ ;  $J$  — число параллельных измерений  $n$ -го градуировочного раствора.

Проверка адекватности математической модели сводится к проверке линейности градуировочной характеристики по критерию Фишера [6]. Полученное значение  $V_y$  (табл. 3) сравнивали с табличным значением квантиля  $F$ -распределения со степенями свободы  $V_1 = N - 2$  и  $V_2 = N(J - 1)$ . Так

как  $V_y < F(V_1, V_2)$ , то с доверительной вероятностью 0,95 можно считать, что градуировочный график линеен в диапазоне концентраций 1,50–10,00 мкг/мл.

Спектрофотометрическое определение содержания кобальта (II) в медных концентратах основано на образовании окрашенного соединения кобальта (III) с нитрозо-R-солью в растворах, полученных после разложения пробы медного концентрата в растворе азотной кислоты (1:1) при ультразвуковом воздействии. Методика состоит из следующих этапов:

- 1) разложение медных концентратов при ультразвуковом воздействии;
- 2) образование комплексного соединения кобальта (III) с нитрозо-R-солью;
- 3) приготовление градуировочных растворов и установление градуировочной характеристики определения кобальта (II);
- 4) спектрофотометрическое измерение аналитического сигнала;
- 5) метрологическое обоснование усовершенствованной методики с позиций концепции погрешности.

*Разложение пробы медного концентрата.* Навеску медного концентрата массой 0,5000 г помещали во фторопластовый стакан вместимостью 50 мл и добавляли 10 мл раствора азотной кислоты (1:1). Полученный раствор выдерживали в ультразвуковой камере при мощности ультразвукового генератора 30 Гц в течение 30 мин. По истечении указанного времени содержимое фторопластового стакана охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через фильтр «синяя лента», тщательно промывая стенки стакана и нерастворившийся остаток на фильтре дистиллированной водой, количественно переносили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали.

*Образование комплексного соединения кобальта (II) с нитрозо-R-солью.* Содержимое мерной колбы переносили в термостойкий стакан вместимостью 100 мл, добавляли 5 мл раствора нитрозо-R-соли, 5 мл раствора ацетата натрия и нагревали в течение 1–2 мин. К полученному раствору добавляли 5 мл раствора азотной кислоты (1:1), нагревали в течение 1 мин и охлаждали до комнатной температуры. Содержимое стакана количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали.

К раствору, полученному после разложения пробы медного концентрата, добавляли 25 мл дистиллированной воды и кипятили в течение 5–7 мин. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры (4–5 раз), фильтр с осадком отбрасывали.

*Спектрофотометрическое определение кобальта (II) в растворах, полученных после разложения.* Для каждого раствора пробы трижды измеряли оптическую плотность, а затем вычисляли среднее арифметическое значение оптической плотности, по которому находили концентрацию кобальта (II) в растворе (мкг/мл), используя градуировочный график (см. рис.) и уравнение.

$$C_{Co^{2+}} = \frac{\bar{A} - a}{b},$$

где  $C_{Co^{2+}}$  — массовая концентрация кобальта (II) в растворе, полученном после разложения пробы, мкг/мл;  $\bar{A}$  — среднее значение оптической плотности;  $a, b$  — параметры регрессионной модели.

Массовую долю кобальта (II) в исследуемых образцах (% масс.) вычисляли по формуле

$$\omega_{Co^{2+}} = \frac{C_{Co^{2+}} \cdot V \cdot K}{m(\text{нав.}) \cdot 10^6} \cdot 100 \%,$$

где  $\omega_{Co^{2+}}$  — массовая доля кобальта (II) в исследуемом образце, % масс.;  $V$  — вместимость мерной колбы, в которой приготовлен анализируемый раствор, мл;  $m(\text{нав.})$  — масса навески анализируемой пробы медного концентрата, г;  $K$  — фактор разбавления пробы;  $10^6$  — коэффициент пересчета [мкг] на [г].

За результат анализа принимали среднее арифметическое двух результатов единичных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески.

*Метрологическое обоснование методики спектрофотометрического определения содержания кобальта (II) в медных концентратах.* Метрологическое обоснование усовершенствованной методики определения кобальта (II) в диапазоне концентраций от 0,0010 до 0,200 % масс. проводили с позиций концепции погрешности согласно требованиям РМГ 61–2010 [5].

Показатели прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) методики анализа представлены в таблице 4. Поскольку при разработке методики не было проведено межлабораторное сравне-

ние результатов, то оценивание показателей воспроизводимости проводили расчетным путем на основании экспериментальных данных, полученных в одной лаборатории в условиях промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

**Показатели качества методики спектрофотометрического определения содержания кобальта (II) в медных концентратах**

Содержание кобальта (II), % масс.	Повторяемость		Воспроизводимость		Показатель правильности	Точность
	$S$	$r$	$S_R$	$R$	$\Delta_c$	$\pm\Delta$
0,0010–0,0060	$8,94 \cdot 10^{-5}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$3,52 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	0,0003
Св. 0,0060–0,012	$7,07 \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$3,53 \cdot 10^{-4}$	$5,57 \cdot 10^{-4}$	0,0006
Св. 0,012–0,200	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$4,60 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$3,97 \cdot 10^{-3}$	$6,92 \cdot 10^{-3}$	0,0075

*Примечание.*  $S, S_R$  — стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости;  $r, R$  — пределы повторяемости и воспроизводимости;  $\pm\Delta$  — границы интервала, в котором находится погрешность результатов анализа при  $P=0,95$ .

Показатели правильности методики анализа оценивали методом варьирования навесок. Установлено, что систематическая составляющая погрешности незначима на фоне случайного разброса, что дает основание считать ее равной нулю. Значения показателей качества методики спектрофотометрического определения кобальта (II) в медных концентратах представлены в таблице 4.

*Работа выполнена в соответствии с календарным планом госбюджетной темы № 290/2015 «Разработка аналитических средств контроля технологического процесса переработки медных концентратов».*

Список литературы

- 1 Уткин Н.И. *Металлургия цветных металлов*. — М.: *Металлургия*, 1985. — 440 с.
- 2 Пятницкий И.В. *Аналитическая химия кобальта*. — М.: *Наука*, 1965. — 261 с.
- 3 *Анализ минерального сырья* / Под ред. Ю.Н.Книпович, Ю.В.Морачевского. — Л., 1959. — 1055 с.
- 4 ГОСТ 32221–2013. *Концентраты медные. Методы анализа*. — Введ. 01.01.15. — М.: *Стандартинформ*, 2014. — 119 с.
- 5 РМГ 61–2010 ГСИ. *Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки*. — Уральск, 2010. — 58 с.
- 6 РМГ 54–2002 *Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов*. — Уральск, 2004. — 9 с.

А.В.Троеглазова, Р.А.Аубакирова, В.В.Маслов

**Мыс концентратындағы кобальты спектрофотометриялық анықтаудың жақсартылған әдістемесі**

МемСТ 32221-2013 мыс концентратын ашық жүйеде қышқылды ерігеннен кейін ерітіндідегі кобальттың құрамын фотометриялық және атомды-абсорбциялық анықтау әдістері реттелген. Талдаудың мәнерлі және өрбу әдістерін жетілдіру үшін УДЗ әсерінен жабық жүйесінде үлгілерді ерітуді жүзеге асырған жөн. Мыс концентратын жабық жүйеде УДЗ әсерімен қышқылды еру әдісі арқылы ыдыратып алынған ерітіндідегі кобальттың құрамын спектрофотометриялық анықтау жақсартылған әдістеме болып табылады. Зерттелетін аналит құрамының ауқымы 0,0010–0,200 % масс. Қайталану және жаңғыртылатын көрсеткіштер  $1,65 \cdot 10^{-3}$  % масс артық емес, дұрыс көрсеткіш  $1,43 \cdot 10^{-3}$  % масс. Алдын ала белгілі бір ауқымда ұсынылған әдіс дәлдігі 0,0003–0,0075 % масс.

A.V.Troeglazova, R.A.Aubakirova, V.V.Maslov

### Improved method of spectrophotometric determination of cobalt in copper concentrates

National State Standard 32221-2013 regulate the photometric and atomic absorption methods for determination of cobalt in solutions obtained after acid dissolution of copper concentrates in an open system. In order to increase expressivity and reproducibility of the analysis results it is reasonable to carry out the dissolution of samples in a closed system under the effect of ultrasonification. Improved methods for spectrophotometric determination of concentration of cobalt in the solutions obtained after decomposition of copper concentrates using acid dissolution method in a closed system under the effect of ultrasonification are put forward. The range of determining content of the analyte is 0,0010–0,200 % by mass. The repeatability and reproducibility do not exceed  $1,65 \cdot 10^{-3}$  % by mass, the accuracy index is  $1,43 \cdot 10^{-3}$  % by mass. The accuracy of the proposed methods is 0,0003–0,0075 % by mass in predetermined concentration range.

#### References

- 1 Utkin N.I. *Non-Ferrous Metallurgy*, Moscow: Metallurgiya, 1985, 440 p.
- 2 Piatnitskiy I.V. *Analytical chemistry of cobalt*, Moscow: Nauka, 1965, 261 p.
- 3 *Analysis of mineral raw materials*, Ed. Y.N.Knipovich, Y.V.Morachevsky, Leningrad, 1959, 1055 p.
- 4 National Standard (GOST) 32221–2013(2014). Copper concentrates. Methods of analysis [Mednie koncentraty. Metody analiza], Moscow: Standartinform, 2014, 119 p.
- 5 *RMG (recommendations on interstate standardization) 61–2010 GSI, State system for ensuring the uniformity of measurements) indicators of accuracy, correctness, precision of the quantitative chemical analysis techniques. Assessment methods*, Uralsk, 2010, 58 p.
- 6 *RMG (recommendations on interstate standardization) 54–2002 Calibration characteristics of measuring composition and properties of substances and materials*, Uralsk, 2004, 9 p.