

## SDBS-DAAB 体系光度法同时测定矿石中的钴镍

刘玉茹 陈明德 易义德\*

成都地质学院应化系

**摘要** 本文在pH8.5  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中,考查了Co-DAAB-SDBS和Ni-DAAB-SDBS二体系吸收光谱的特点,系统地研究了两体系在波长610nm处吸光度的加和性,在波长700nm处测定钴络合物的吸光度,镍不干扰的允许范围及其实验条件。提出了在610nm处测定钴镍含量,700nm处测定钴量,差减法计算出镍量,在同一试液中完成钴镍同时测定的一种简便、快速、准确可行的光度测定法。

已有的资料介绍<sup>[1]</sup>,在pH8.5氨-氯化铵缓冲溶液中,在阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)存在下,钴、镍和邻、邻'-二氨基偶氮苯(DAAB)显色反应生成的有色络合物,最大吸收峰波长均在610nm处,摩尔吸光系数为, $\epsilon_{\text{Ni}}^{610} = 7.26 \times 10^3$ ,  $\epsilon_{\text{Co}}^{610} = 1.20 \times 10^4$ ,在选定浓度范围内服从比尔定律。钴、镍二络合物的吸光度具有加和性,故导出方程:

$$A_{\text{d}}^{610} = \epsilon_{\text{Co}}^{610} C_{\text{Co}} L + \epsilon_{\text{Ni}}^{610} C_{\text{Ni}} L \quad (1)$$

当用1cm比色皿时,(1)式改写为

$$A_{\text{d}}^{610} = \epsilon_{\text{Co}}^{610} C_{\text{Co}} + \epsilon_{\text{Ni}}^{610} C_{\text{Ni}} \quad (2)$$

又从Co-DAAB-SDBS和Ni-DAAB-SDBS二体系吸收光谱发现,镍量 $\leq 50\mu\text{g}/25\text{ml}$ 时,Ni-DAAB-SDBS在波长700nm处吸光度为零,而Co-DAAB-SDBS在此波长处还有较大的吸光度,且有良好的线性关系,可以使钴、镍同时显色。在700nm处测得钴量,在610nm处测得钴、镍络合物的总吸光度,再用方程(2)计算镍量,从而在同一

试液中完成钴镍的同时测定。

### 实验部分

#### 一、主要试剂及仪器

1. 钴(镍)标准溶液:将光谱纯 $\text{Co}_3\text{O}_4$ (NiO)溶于 $\text{HNO}_3$ 中,加HCl除尽 $\text{HNO}_3$ ,配制成 $50\mu\text{gCo(Ni)}/\text{ml}$ 工作溶液。

2. 氨-氯化铵缓冲溶液(pH 8.5):取53.5g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶于水,加入10ml氨水,用水稀释至2升,并在pH计上校正。

3. 721型分光光度计(上海第三分析仪器厂)。

4. pHs-2型酸度计(上海第二分析仪器厂)。

#### 二、实验方法

吸取钴、镍标准溶液(总量 $50\mu\text{g}$ )于25ml比色管中,依次加入pH8.5缓冲溶液5ml,0.5M酒石酸钾钠溶液6ml,10%硫脲溶液2ml,0.5%SDBS溶液1.5ml,0.04%

\* 现在四川彭县铜矿厂实验室工作。

DAAB 乙醇溶液 2.5ml, 用水稀释至刻度, 摇匀。放置 30 分钟, 用 1 (或 2) cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 分别在波长 610 和 700nm 处测量显色溶液的吸光度。

### 三、吸收光谱

在 pH8.5 氨-氯化铵介质中, 分别取 30、50、80 $\mu\text{gNi}^{2+}$  和 50 $\mu\text{gCo}^{2+}$  标准溶液于 5 支 25ml 比色管中, 按实验方法测绘了 Ni-DAAB-SDBS 和 Co-DAAB-SDBS 两体系及试剂空白的吸收光谱 (图 1)。

图 1 表明, 试剂空白的最大吸收在

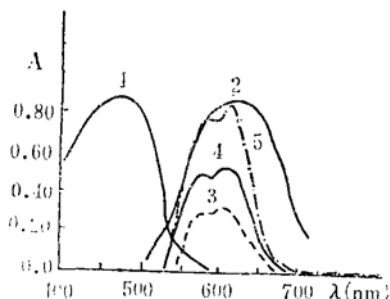


图 1 吸收光谱

1. DAAB-SDBS 水参比  $L=0.5\text{cm}$ ;
  2.  $\text{Co}(50\mu\text{g})$ -DAAB-SDBS;
  3. 4. 5.  $\text{Ni}(30, 50, 80\mu\text{g})$ -DAAB-SDBS (试剂空白参比,  $L=2\text{cm}$ ).
- $[\text{DAAB}]=1.89\times 10^{-4}\text{M}$   $[\text{SDBS}]=8.64\times 10^{-4}\text{M}$

470nm 处 (曲线 1)。Ni-DAAB-SDBS 和 Co-DAAB-SDBS 体系的最大吸收都在 610nm 处 (曲线 2, 3, 4, 5)。前者镍量  $\leq 50\mu\text{g}$  时, 在 700nm 处吸光度为零 (曲线 3, 4); 镍量  $> 50\mu\text{g}$  时, 吸光度开始增加, 并随镍量的增加而逐渐变大 (曲线 5)。后者在 700nm 处还有较大的吸收 (曲线 2)。本文以此为依据, 在 610nm 处测定钴镍含量, 在 700nm 处单独测定钴量, 从而实现同一试液中钴镍的同时测定。

### 四、条件试验

1. pH 值和温度的影响: 在 pH8.5 氨-氯化铵缓冲溶液中, 钴、镍与 DAAB 显色反应在温度 10—40 $^{\circ}\text{C}$  范围内无影响。

2. 试剂用量的影响: 取三组不同量 (总

量为 50 $\mu\text{g}$ ) 的钴、镍标准溶液, 即 (1) 40 $\mu\text{gCo}^{2+}+10\mu\text{gNi}^{2+}$ ; (2) 20 $\mu\text{gCo}^{2+}+30\mu\text{gNi}^{2+}$ ; (3) 10 $\mu\text{gCo}^{2+}+40\mu\text{gNi}^{2+}$  于 3 支 25ml 比色管中, 按实验方法分别对各种试剂的用量进行了试验, 显色溶液均用 1cm 比色皿, 在 610nm 处测量其吸光度。实验证明, 各试剂的用量范围分别为: 0.04% DAAB 乙醇溶液 1—3ml, 0.5% SDBS 溶液 1—3ml, pH8.5 氨-氯化铵缓冲溶液 1—7ml, 0.5M 酒石酸钾钠溶液 1—7ml, 10% 硫脲溶液 2—5ml 内吸光度最大, 且稳定。本实验选用 0.04% DAAB 乙醇溶液 2.5ml, 0.5% SDBS 溶液 1.5ml, pH8.5 氨性缓冲溶液 5ml, 0.5mol/L 酒石酸钾钠溶液 6ml, 10% 硫脲溶液 2ml 进行试验。

### 五、工作曲线

取不同量钴、镍标准溶液分别置于 25ml 比色管中, 按实验方法测得的吸光度, 绘制钴、镍在 610nm 处和钴在 700nm 处的工作曲线 (图 2)。

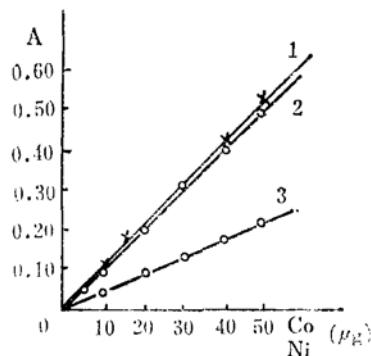


图 2 工作曲线

1. 镍 (610nm,  $L=2\text{cm}$ );
2. 钴 (610nm,  $L=1\text{cm}$ );
3. 钴 (700nm,  $L=2\text{cm}$ ).

图 2 表明, 在试验范围内, 钴在 610nm (曲线 2) 700nm (曲线 3) 两处的吸光度与镍在 610nm (曲线 1) 处的吸光度, 都服从比尔定律。因此, 可用光度法测定钴和镍。

### 六、钴、镍络合物吸光度的加和性

1. 固定钴 (镍) 50 $\mu\text{g}$ , 再加入不同量

的镍（钴）标准溶液，按实验方法测量镍（钴）显色溶液的吸光度，绘制工作曲线（图3、4）。

从图3、4看出，在610nm处，50μg钴存在对镍工作曲线（图3，曲线1）的线性无影响，且镍络合物的吸光度迭加在钴络合物的吸光度上。同样，50μg镍存在，对钴工作曲线（图4，曲线1）的线性无影响，钴络合物的吸光度迭加在镍络合物的吸光度上，因此说明钴、镍络合物的吸光度在610nm处具有加和性。

从图3曲线2知，在700nm处，50μg钴存在下，镍量在50μg以内，吸光度为零，此时的吸光度是50μg钴存在时络合物的吸光度。镍量在50μg以上时，吸光度开始增加，表明这时镍络合物有吸收。而在700nm处钴工作曲线图4曲线2有良好的线性，故可单独测定钴。

2. 进一步证明钴、镍络合物吸光度的加和性。在610nm处测量有不同量钴镍存在时，钴、镍络合物的吸光度。然后按公式：

$$A_{\text{总}}^{610} = W_{\text{总Co}} A_{\text{镍Co}}^{610} + W_{\text{总Ni}} A_{\text{钴Ni}}^{610}$$

求得络合物的理论吸光度，与3次实测的吸

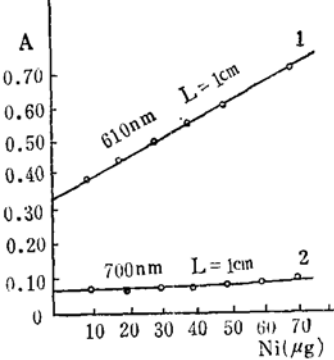


图3 镍工作曲线  
(有50μg钴存在下)

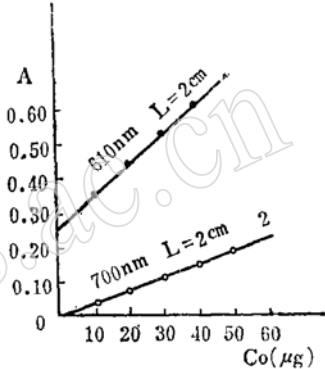


图4 钴工作曲线  
(有50μg镍存在下)

表1 钴、镍加和性实验结果

| A 次数        |   | Co+Ni<br>(μg) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|---|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|             |   | 50+0          | 45+5  | 40+10 | 35+15 | 30+20 | 25+25 | 20+30 | 15+35 | 10+40 | 5+45  | 0+50  |
| A 测         | 1 | 0.500         | 0.465 | 0.445 | 0.406 | 0.391 | 0.375 | 0.367 | 0.330 | 0.309 | 0.290 | 0.255 |
|             | 2 | 0.470         | 0.455 | 0.430 | 0.410 | 0.400 | 0.375 | 0.362 | 0.330 | 0.315 | 0.285 | 0.265 |
|             | 3 | 0.470         | 0.450 | 0.430 | 0.415 | 0.395 | 0.370 | 0.360 | 0.330 | 0.305 | 0.295 | 0.260 |
| A 理         | 1 |               | 0.470 | 0.451 | 0.427 | 0.402 | 0.378 | 0.353 | 0.329 | 0.304 | 0.280 |       |
|             | 2 |               | 0.450 | 0.425 | 0.409 | 0.388 | 0.368 | 0.347 | 0.327 | 0.306 | 0.286 |       |
|             | 3 |               | 0.449 | 0.428 | 0.407 | 0.385 | 0.365 | 0.344 | 0.323 | 0.302 | 0.287 |       |
| 相对误差<br>(%) | 1 |               | 2.2   | 1.3   | 4.8   | 2.7   | 0.8   | 3.9   | 0.4   | 1.6   | 3.7   |       |
|             | 2 |               | 1.2   | 0.2   | 0.4   | 3.1   | 2.0   | 4.3   | 1.1   | 2.9   | 0.2   |       |
|             | 3 |               | 0.2   | 0.2   | 2.0   | 2.3   | 1.4   | 4.7   | 2.2   | 0.9   | 4.9   |       |

光度比较，其测定相对误差均在5%以内(表1)。

表1中表明，在610nm处，钴和镍络合

物的吸光度也具有良好的加和性，故可在波长610nm处测定钴镍含量。

## 七、共存离子的影响及其消除

取 5 支 25ml 比色管分别加入不同量标准溶液, (1)  $40\mu\text{gCo}^{2+} + 10\mu\text{gNi}^{2+}$ ; (2)  $30\mu\text{gCo}^{2+} + 20\mu\text{gNi}^{2+}$ ; (3)  $25\mu\text{gCo}^{2+} + 25\mu\text{g}$

$\text{Ni}^{2+}$ ; (4)  $20\mu\text{gCo}^{2+} + 30\mu\text{gNi}^{2+}$ ; (5)  $10\mu\text{gCo}^{2+} + 40\mu\text{gNi}^{2+}$ ; 然后按实验方法依次加入各种试剂进行试验, 考查了下列离子对测定钴镍的影响, 结果见表 2。

表 2 共存离子的影响

| 共存离子             | 允许量, mg | 共存离子             | 允许量, mg | 共存离子             | 允许量, mg | 共存离子                      | 允许量, mg |
|------------------|---------|------------------|---------|------------------|---------|---------------------------|---------|
| $\text{Al}^{3+}$ | 10      | $\text{Ga}^{3+}$ | 0.8     | $\text{Pt}^{2+}$ | 0.1     | $\text{Ti}^{3+}$          | 0.015   |
| $\text{As}^{3+}$ | 5       | $\text{Ge}^{4+}$ | 0.4     | $\text{Rh}^{3+}$ | 0.01    | $\text{VO}_3^-$           | 7       |
| $\text{Bi}^{3+}$ | 10      | $\text{Hg}^{2+}$ | 1.2     | $\text{Ru}^{3+}$ | 0.1     | $\text{F}^-$              | 800     |
| $\text{Cd}^{2+}$ | 7       | $\text{Ir}^{4+}$ | 0.02    | $\text{Sn}^{2+}$ | 0.2     | $\text{Ac}^-$             | 200     |
| $\text{Fe}^{3+}$ | 10      | $\text{K}^+$     | 100     | $\text{Sn}^{4+}$ | 1.2     | $\text{NO}_3^-$           | 800     |
| $\text{Fe}^{2+}$ | 0.6     | $\text{Mg}^{2+}$ | 5       | $\text{Sb}^{3+}$ | 5       | $\text{SO}_4^{2-}$        | 500     |
| $\text{Cu}^{2+}$ | 0.06    | $\text{Mn}^{2+}$ | 0.5     | $\text{Sb}^{5+}$ | 7       | $\text{PO}_4^{3-}$        | 50      |
| $\text{Cu}^{2+}$ | 0.24a   | $\text{Pb}^{2+}$ | 7       | $\text{Te}^{4+}$ | 0.09    | $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ | 0.01    |
| $\text{Cr}^{3+}$ | 0.02    | $\text{Ca}^{2+}$ | 10      | $\text{Ti(IV)}$  | 0.25    | $\text{Cit}^-$            | 1       |
|                  |         | $\text{Pd}^{2+}$ | 0.03    | $\text{Pt}^{4+}$ | 0.15    | $\text{Tar}^-$            | 900     |
| $\text{Cr(VI)}$  | 6       | $\text{Nb(V)}$   | 0.004   | $\text{Zn}^{2+}$ | 10      | TU                        | 500     |

注: a 为加入 4ml 10% TU。

从表 2 看出, 在酒石酸钾钠存在下, 许多离子无影响。影响最大的是  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Nb(V)}$ 、 $\text{Ir}^{4+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Rh}^{3+}$ 、 $\text{Te}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$ , 但一般含钴镍的矿石中除  $\text{Cu}^{2+}$  外, 其余离子含量甚微, 对测定基本上不影响。 $\text{Cu}^{2+}$  的干扰较大, 加入硫脲(TU)可提高其允许量。对存

在量大的离子的干扰, 可在矿样分解的同时进行氨水小体积分离。

## 八、矿样分析

1. 矿样分解: 取 0.5000—1.0000g 样品于 250ml 烧杯中, 用水润湿, 加入 15ml  $\text{HCl}$ , 加热几分钟后, 再加入 5ml  $\text{HNO}_3$ , 继续加热

表 3 矿样中钴、镍分析结果对照

| 矿 样<br>名 称<br>(编号) | 推 荐 值 (%) |      | 本 法 分 析 结 果 (%) |        |        |        |      |     | 允许偶然 <sup>(2)</sup><br>相对误差 (%) |    |
|--------------------|-----------|------|-----------------|--------|--------|--------|------|-----|---------------------------------|----|
|                    |           |      | 测 得 值           |        | 平 均 值  |        | 相对误差 |     |                                 |    |
|                    | Co        | Ni   | Co              | Ni     | Co     | Ni     | Co   | Ni  | Co                              | Ni |
| 铜镍矿*               | 0.036     | 0.84 | 0.037           | 0.80   | 0.037  | 0.83   | 2.8  | 1.2 | 20                              | 15 |
|                    |           |      | 0.037           | 0.86   |        |        |      |     |                                 |    |
| 钴精矿*               | 0.252     | 0.21 | 0.240           | 0.237  | 0.240  | 0.231  | 4.8  | 3.8 | 10                              | 15 |
|                    |           |      | 0.240           | 0.224  |        |        |      |     |                                 |    |
| 820—1              | 0.0121    | 0.01 | 0.0121          | 0.0118 | 0.0126 | 0.0106 | 4.1  | 6.0 | 20                              | 20 |
|                    |           |      | 0.0131          | 0.0104 |        |        |      |     |                                 |    |
| A <sub>75</sub>    | 0.031     | 0.56 | 0.036           | 0.51   | 0.033  | 0.55   | 6.5  | 1.8 | 20                              | 15 |
|                    |           |      | 0.030           | 0.56   |        |        |      |     |                                 |    |
| A <sub>28</sub>    | 0.172     | 0.20 | 0.161           | 0.21   | 0.160  | 0.215  | 6.9  | 7.5 | 10                              | 15 |
|                    |           |      | 0.158           | 0.22   |        |        |      |     |                                 |    |
| A <sub>24</sub>    | 0.53      | 0.40 | 0.53            | 0.41   | 0.51   | 0.40   | 1.9  | 0   | 10                              | 15 |
|                    |           |      | 0.55            | 0.39   |        |        |      |     |                                 |    |

\* 部级管理样, 其余为生产样。

至试样分解完全(若取样量大,可适当增加酸量;对含硅高的试样,用 $\text{HCl} + \text{HF} + \text{HNO}_3$ 分解),并蒸至近干。加 $\text{HCl}$ 赶 $\text{HNO}_3$ ,蒸干冷却后,加入少许 $\text{HCl}$ ,微热,用水吹洗杯壁,低温使盐类溶解,移入100ml容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,澄清备用。

2. 测定方法:取1—5ml试样清液于25ml比色管中,加入酒石酸钾钠溶液6ml,1滴百里酚酞,用2mol/L $\text{NaOH}$ 溶液调至蓝色,再用2mol/L $\text{HCl}$ 调至蓝色刚好消失。加入pH8.5缓冲溶液5ml,以下步骤按实验方法进行。显色溶液在700nm处用2cm比色皿,在610nm处用1cm比色皿,以试剂空白为参比,测量溶液的吸光度。由700nm处测得的

吸光度绘制的钴工作曲线上查得钴量;在610nm处测得的吸光度按方程(2)计算镍量,测得结果见表3。

表3中测得结果符合地质上分析质量的要求<sup>[2]</sup>。本文为测定矿石中钴、镍提供了一种简便、快速、准确可行、新的光度测定法。

#### 参考文献

- [1] 陈明德、刘玉茹、韩保恒、成刚,《中国化学会第三届多元络合物学术会议论文集》A75, 1987。
  - [2] 岩石矿物编写组,《岩石矿物分析》,第1029页,地质出版社,1973。
- 〈收稿日期:1988年2月2日〉

### Simultaneous Spectrophotometric Determination of Co and Ni

LIU Yuru, CHEN Mingde and YI Yide

(Department of Applied Chemistry, Chendu College of Geology)

The absorbances of the systems  $\text{Co(II)} - o, o' - \text{diaminoazobenzene (DAAB)}$  - sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) and  $\text{Ni(II)} - \text{DAAB} - \text{SDBS}$  at 610 nm and 700nm were investigated. A new spectrophotometric method was presented in which the two metals were determined in the same solution. The absorbance at 700 nm gives the amount of Co, and the Ni content can be calculated from the absorbance at 610 by allowing for the Co contribution. The method is simple and rapid, with adequate accuracy.