

文章编号: 0254- 5357(2003) 03- 0235- 02

复杂钴物料中钴的滴定分析

袁 威, 刘维理

(昆明冶金研究院, 云南 昆明 650031)

摘要: 实验表明, 钴试样经 HCl 分解后, 在 pH 1~ 2 时, 通过硫氰酸铵- 结晶紫- H₂O 浮选将 Co²⁺ 与 Ni²⁺、Mn²⁺、Fe³⁺、Al(III) 等元素分离, 硫脲掩蔽 Cu²⁺ 以消除干扰, 用 EDTA 溶液络合滴定 Co。方法用于钴试样中 Co 的分析, 结果与铈量法相符, 对于 $w(\text{Co})$ 为 3%~ 35% 的试样, 4 次测定的相对标准偏差 < 2%。

关键词: 钴物料; 钴; 络合滴定

中图分类号: O614. 812; O652. 6; O655. 2

文献标识码: B

工业生产氧化钴所用物料为氢氧化钴、草酸钴、碳酸钴等, 其中含有大量杂质元素, 如: Cu²⁺、Ni²⁺、Mn²⁺、Fe³⁺、Cd²⁺、Al(III) 等。铈量法直接测定时, 滴定终点观察困难, 以至于引起较大误差^[1]。本文采用硫氰酸铵- 结晶紫- H₂O 浮选分离 Co²⁺, 即在水溶液中使 Co²⁺ 与硫氰酸铵- 结晶紫形成不溶于水的三元缔合物, 在 NaCl 存在下缔合物浮于水相上层与水完全分离, 即达到和其他干扰元素分离的目的^[2]。

1 实验部分

1.1 主要试剂

Co²⁺ 标准溶液: 1.0 g/L。

NaAc-HAc 缓冲溶液: pH 5~ 6, 称取 125 g 无水 NaAc 溶于热水中, 冷至室温, 加入 15 mL 冰 HAc, 以水稀释至 1 L, 混匀。

EDTA 标准溶液: 称取分析纯乙二胺四乙酸二钠盐 120 g 于 2 000 mL 烧杯中, 完全溶解后过滤于 10 L 棕色瓶中。

EDTA 对钴滴定度的标定: 吸取 1.0 g/L Co²⁺ 标准溶液 5 mL 于 250 mL 烧杯中, 用水吹洗杯壁, 加入 4 滴二甲酚橙, 加 10 mL NaAc-HAc 缓冲溶液, 加热煮沸, 加入孔雀绿 3 滴, 用 EDTA 标准溶液滴定由红紫色变亮绿色为终点。

乙酰丙酮- 磺基水杨酸混合液: 称 100 g 磺基

水杨酸溶于水中, 加入 15 mL 乙酰丙酮, 用水稀释至 500 mL。

1.2 实验方法

准确称取样品 0.1~ 0.2 g 于 300 mL 烧杯中, 用 HCl 溶解试样, 溶完后吹水冷却, 用 7 mol/L NH₃·H₂O 调至沉淀刚刚出现, 用 6 mol/L HCl 调至沉淀溶解并过量 3 滴, 此时溶液 pH 值为 1~ 2。加入 50 mL H₂O, 再加 6 mL 20 g/L NH₄SCN、10 mL 1 × 10⁻³ mol/L 结晶紫 (CV)、2 g NaCl, 充分摇动, 放置待分层后干过滤, 将沉淀用稀 HCl 洗入烧杯中, 用 HNO₃-H₂SO₄ 混酸 (V_{HNO₃}: V_{H₂SO₄} = 1: 1) 破坏, 白烟冒尽后冷却, 加 HCl 溶解, 用水吹洗杯壁, 加少许抗坏血酸 0.1~ 0.5 g 硫脲, 摇动使 Cu 充分络合, 加入 4 滴二甲酚橙, 5 mL 乙酰丙酮- 磺基水杨酸混合液, 用 HCl 及 NH₃·H₂O 调 pH 为 5~ 6, 加入 NaAc-HAc 缓冲溶液, 用水吹洗杯壁, 加热煮沸, 加入孔雀绿 3 滴, 用 EDTA 标准溶液滴定由红紫色变亮绿色为终点。

2 结果与讨论

①按实验方法, 在 pH 为 1~ 2 时进行浮选, Co²⁺ 与 Ni²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺ 等完全分离, Cu²⁺ 可在滴定时加入硫脲消除其干扰, 部分 Al(III) 则用乙酰丙酮- 磺基水杨酸掩蔽^[1]。分离实验结果如表 1 所示。

收稿日期: 2002-08-28; 修订日期: 2003-04-27

作者简介: 袁威(1968-), 男, 四川省成都市人, 工程师, 冶金分析专业。

表1 多离子混合液的分离结果

Table 1 Separation results of the method

混合离子	m_B/mg		浮选率/%
	加入量	水相中测得量	
Co^{2+}	5.0	0.13	97.4
Fe^{2+}	5.0	5.04	-0.8
Ni^{2+}	2.0	1.94	3.0
Al(III)	2.0	1.95	2.5
Mn^{2+}	5.0	5.01	-0.2

②经实验, NH_4SCN 用量为 5 mL, CV 用量为 10 mL, Co^{2+} 完全被浮选, 继续增大用量, 浮选率不变。本方法用 20 g/L NH_4SCN 溶液 6 mL, 1×10^{-3} mol/L CV 溶液 10 mL。

③滴定时加入孔雀绿后, 滴定终点从红紫色变为亮绿色, 变化非常明显, 易于观察。

④常温下 Co^{2+} 与 EDTA 络合速度较慢, 温度升高 Co^{2+} 与 EDTA 络合速度加快。实验表明, 体系温度控制在 80~90℃可使 EDTA 与 Co^{2+} 络合完全, 本文采用加热煮沸即可。

3 样品分析

应用本法分析了含钴试料样品, 分析结果如表 2 所示, 与铈量法结果相符, 4 次测定的 RSD 为 0.34%~1.94%。

表2 试样分析结果

Table 2 Analytical results of Co in samples

试样	$w(\text{Co})/10^{-2}$			RSD/%
	铈量法	本法测定值	平均值	
CoCO_3	19.31	19.84 19.35	19.66 19.17	1.55
Co(OH)_3	34.46	34.89 34.71	34.81 34.62	0.34
钴矿	2.85	3.01 2.88	2.96 2.91	1.94
镍钴矿 ^①	21.92	22.03 21.74	21.78 21.68	0.71

① 镍钴矿中 $w(\text{Ni}) = 7.18\%$ 。

4 参考文献

- [1] 昆明冶金研究院. 分析方法操作规程[R]. 1989. 175, 74.
- [2] 李全民, 赵青霞, 卫伟. 硫氰酸铵-结晶紫- H_2O 体系浮选分离钴[J]. 分析试验室. 2001, 20(3): 37-39.

Volumetric Analysis of Cobalt in Complex Cobalt Materials

YUAN Wei, LIU Wei-li

(Kunming Metallurgy Research Institute, Kunming 650031, China)

Abstract: A volumetric method for determination of cobalt in complex cobalt materials was developed. Sample was decomposed with HCl and Co^{2+} was separated from Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} and Al(III) by floatation with NH_4SCN -CV- H_2O at pH 1~2. The interference from Cu was eliminated with thiourea as a masking reagent and Co was determined by complexometric titration with EDTA. The method has been applied to the determination of cobalt in complex cobalt materials. The results are in agreement with those provided by cerimetric titration. The precision for the samples with $w(\text{Co}) = 3\% \sim 35\%$ are $< 2\%$ RSD ($n = 4$).

Key words: cobalt material; cobalt; complexometric titration