

铁氰化钾电位滴定法测定粗制氢氧化钴中钴

黎 承¹, 和黄海², 韦铭贵¹

(1. 华刚矿业股份有限公司, 北京 100039; 2. 中铁资源集团刚果金 MKM 矿业公司 刚果(金)科卢韦齐市)

摘 要: 锰会干扰电位滴定法对钴的测定, 而粗制氢氧化钴中锰含量较高(质量分数达 8%), 因此, 将电位滴定法应用于测定粗制氢氧化钴中钴时, 需要考虑锰的干扰。实验通过对 HG/T 4506—2013 工业氢氧化钴中钴标准检测方法的前处理阶段做出改进, 用盐酸溶解样品后, 在含磷酸的溶液用高氯酸将锰(II)氧化为锰(III), 再用氟化氢铵络合掩蔽锰(III)从而消除了锰的干扰。在氨性环境中, 用过量的铁氰化钾将钴(II)铵络离子氧化成钴(III)铵络离子, 再用钴标准滴定溶液返滴定过量的铁氰化钾, 最终建立了电位滴定法测定粗制氢氧化钴中钴的方法。参照粗制氢氧化钴中锰与钴的质量比, 配制锰与钴的质量比在 13.7%~52.0% 范围内的粗制氢氧化钴模拟样品, 按照实验方法进行测定, 钴的回收率在 99%~101% 之间, 这说明锰对钴测定的干扰可忽略。将方法应用于粗制氢氧化钴的检测, 相对标准偏差(RSD, $n=15$)为 0.19%~0.26%, 加标回收率为 99%~104%。采用实验方法测定粗制氢氧化钴实际样品, 测得结果与电位滴定法-电感耦合等离子原子发射光谱法相结合所测得的结果基本一致。

关键词: 粗制氢氧化钴; 钴; 锰干扰; 电位滴定法

文献标志码: A **文章编号:** 1000-7571(2018)06-0061-05

粗制氢氧化钴作为钴系列化工产品的生产原料, 可用于精制为标准工业氢氧化钴、钴锂二元电池、以及众多钴系列产品。由于其是粗制化学品, 销售时主要以钴金属量为交易依据, 钴金属价格曾一度达到 60 多万元(人民币)/t。因此准确测定粗制氢氧化钴中钴的含量对其生产工艺控制, 及交易双方计价关系重大。

钴的检测方法主要有原子吸收光谱法(AAS)^[1]、亚硝基 R 盐可见光分光光度法^[2]、Co(III)-ETDA-CPC 三元配合物体系光度法^[3]、1-亚硝基-2-萘酚沉淀重量法^[2]、电位滴定法^[4-6]。电位滴定法因具有检测速度快、干扰少、适于批量样品测定的特点受到广泛关注。国家标准 GB 5124.3—1985^[7]和行业标准 HG/T 4506—2013^[8]分别采用电位滴定法测定了硬质合金和工业氢氧化钴中的钴。张伟^[9]发现锰会干扰电位滴定法对钴的测定, 先采用电位滴定法测定钴锰含量, 再采用电感耦合等离子原子发射光谱法(ICP-AES)测得锰量, 然后将二者结果相减得到样品中钴的含量, 最终建立了电位滴定法和 ICP-AES 相结合测定钴渣中钴的方法。粗

制氢氧化钴中锰含量较高(质量分数达 8%), 因此, 将电位滴定法应用于测定粗制氢氧化钴中钴时, 需要考虑锰的干扰。本文参照行业标准 HG/T 4506—2013 用盐酸溶解样品后, 加入磷酸和高氯酸冒烟 10 min, 将锰(II)氧化为锰(III)后再用氟化氢铵掩蔽锰(III)从而消除了锰对测定的干扰, 最终实现了电位滴定法对粗制氢氧化钴中钴的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

T50 自动电位测定仪及配套 DMi140-SC 氧化还原电极(梅特勒-托利多)。

氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液: 取 100.0 g 氯化铵、100.0 g 柠檬酸铵溶解于 600 mL 水中, 加入 1000 mL 氨水, 定容于 2000 mL 棕色容量瓶中, 摇匀; 硝酸(1+1); 磷酸-高氯酸混合酸(体积比为 1:1); 氟化氢铵溶液: 200 g/L; 金属钴($w_{Co} > 99.95\%$); 钴标准滴定溶液: 2.000 mg/mL, 准确称取 2.0000 g 金属钴(钢铁研究总院, 北京纳克分析仪器有限公司, $w_{Co} \geq 99.95\%$), 加入 20 mL 硝酸(1+

收稿日期: 2017-11-03

作者简介: 黎 承(1976—), 男, 工程师, 研究方向为分析化学、生产过程控制; E-mail: chengli1168@163.com

1), 低温溶解后, 加入 10 mL 硫酸(1+1), 蒸至冒白烟, 取下冷却, 用水冲洗表面皿及杯壁, 加热溶解盐类, 冷却后移入 1000 mL 容量瓶中, 以水定容; 金属锰(钢铁研究总院, 北京纳克分析仪器有限公司, $w_{Mn} > 99.98\%$); 铁氰化钾标准溶液: 0.047 mol/L, 称取 31.00 g 铁氰化钾溶于 300 mL 水中, 用 4G 玻璃砂芯漏斗过滤后, 以水定容于 2 L 棕色容量瓶中, 摇匀, 放置 24 h 后标定, 暗处保存, 超过一周重新标定。

1.2 实验方法

1.2.1 实验机理

用盐酸溶解粗制氢氧化钴后, 加入磷酸和高氯酸, 在设置电热板温度 400 °C 下, 冒烟 10 min。在含磷酸的溶液中用高氯酸将锰(II)氧化为锰(III)。因酸性溶液中, 磷酸根和氟离子使锰(III)稳定^[10], 再加入氟化氢铵将锰(III)络合掩蔽。然后在氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液的氨性环境中, 加入铁氰化钾标准溶液将钴(II)氧化为钴(III), 过量的铁氰化钾以钴标准滴定溶液返滴定至电位突跃终点, 以此测得钴量。

1.2.2 铁氰化钾标准溶液的标定

移取 20.00 mL 铁氰化钾标准溶液置于 500 mL 高型烧杯中, 加 100 mL 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液, 在不断搅拌下加入 10.00 mL 钴标准滴定溶液, 加水至约 320 mL, 在搅拌下用钴标准滴定溶液滴定至突跃终点, 记录钴标准滴定溶液的消耗体积 V_1 (mL), 按式(1)计算 K 值。

$$20K = V_1 + 10 \quad (1)$$

式中: K 为滴定 1 mL 铁氰化钾标准溶液所消耗的钴标准滴定溶液体积, mL; V_1 表示滴定铁氰化钾标准滴定溶液所消耗钴标准滴定溶液的体积(mL)。

1.2.3 实验方法

称取 1.000 g 粗制氢氧化钴样品置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 15 mL 盐酸加热溶解后, 冷却并定容于 100 mL 容量瓶中, 摇匀, 此为溶液 A; 移取 10 mL 样液 A 置于原锥形瓶中, 加入 10.0 mL 磷酸-高氯酸混合酸, 在设置电热板温度 400 °C 下冒烟

10 min, 取下空气放置稍冷却, 加水至约 200 mL 并摇匀, 在不断搅拌下立即加入 10.0 mL 氟化氢铵溶液, 此为溶液 B(控制溶液 B 的放置时间在 1 h 之内)。

加 100 mL 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液至 500 mL 烧杯中, 并准确移取 20.00 mL 铁氰化钾标准溶液加入, 在不断搅拌下将溶液 B 全部倒入, 用水洗涤锥形瓶内壁, 将洗涤液一并倒入烧杯中, 加水至 350 mL, 开启自动电位滴定仪, 立即在搅拌下用钴标准滴定溶液滴至电位突跃终点, 记录钴标准滴定溶液的消耗体积 V_2 。

1.2.4 结果的计算

按照式(2)计算钴的质量分数。

$$w_{Co} = (20K - V_2) \times 2/m \quad (2)$$

式中: w_{Co} 为样品中钴的质量分数, %; V_2 表示滴定样品溶液所消耗钴标准滴定溶液的体积(mL); m 表示样品量, g。

2 结果与讨论

2.1 冒烟时间

考察了冒烟时间对测定的影响。称取 1.000 g 粗制氢氧化钴样品置于 250 mL 锥形瓶中, 按照实验方法, 分别在冒烟时间为 1~17 min 时试验了其钴测定结果的影响, 结果如表 1 所示。试验表明, 随着加热冒烟时间延长, 钴含量测定结果逐步降低, 在 7~12 min 时数据基本稳定, 当冒烟时间超过 12 min 后, 溶液会变成粘稠状, 加水不断摇动后溶液会浑浊, 测定结果随着冒烟时间的增加而降低。分析其原因可能是, 刚开始是冒烟时间短, 液面不平静, 氧化时间不够, 锰(II)没有完全氧化为锰(III), 后续锰(II)会参与与铁氰化钾标准溶液的氧化还原滴定, 从而使得钴测定结果偏高; 加热冒烟时间过长, 磷酸在强热时会脱水, 依次生成焦磷酸、三聚磷酸和偏磷酸^[11-12], 其与钴会反应生成难溶的焦磷酸盐, 如焦磷酸钴, 最终使得有部分钴未能参与络合滴定反应从而使得钴测定结果偏低。实验选择加热冒烟时间为 10 min。

表 1 冒烟时间对钴测定结果的影响

Table 1 Effect of smoking time on the determination result of cobalt

| 冒烟时间 Smoking time/min | 1 | 3 | 5 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 15 | 17 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 测定值 Found $w/\%$ | 35.65 | 34.38 | 32.15 | 31.82 | 31.67 | 31.70 | 31.63 | 31.60 | 31.62 | 30.71 | 29.56 | 28.70 |

2.2 氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液中氨水的体积分数

固定氯化铵和柠檬酸铵的质量浓度为 50 g/L,分别在氨水体积分数为 20%~80%范围配制了 5 种氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液。按照实验方法,称取 1.000 g 粗制氢氧化钴样品置于 250 mL 锥形瓶中,考察了 5 种氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液对滴定曲线的影响,结果见图 1。从图 1 可以看出,氨水体积分数越大,滴定突跃越明显;氨水体积分数为 50%~80%时,滴定突跃增大的趋势基本保持一致。考虑到氨水过多污染环境,实验选择氨水体积分数为 50%,即以 5g-5g-50 mL 比例配制氯化铵-柠檬酸铵-氨水混合溶液,并定容到 100 mL。

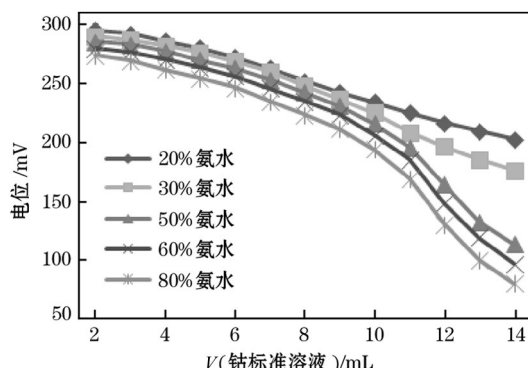


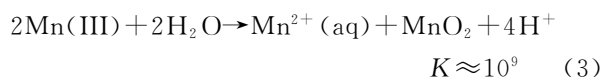
图 1 氨水体积分数对滴定曲线的影响

Fig. 1 Effect of different ammonia volumes on titration curves

2.3 溶液 B 的放置时间

按照实验方法,通过加入氰化氢铵溶液将锰(III)

络合掩蔽得到溶液 B,由于锰(III)在水溶液中会缓慢的发生歧化反应生成锰(II)(见式(3)),而锰(II)会与铁氰化钾反应从而对测定造成干扰。因此试验考察了溶液 B 的放置时间对钴测定结果的影响。



在溶液 B 的放置时间为 0.5~10.0 h 范围内进行试验,结果见表 2。表 2 数据表明,当放置时间为 1.5 h 之内时,测定结果稳定;当放置时间超过 1.5 h 后,测定结果随着放置时间的增加而逐步升高。因此,加完氰化氢铵溶液后需要尽快开始自动电位滴定,实际操作中,控制溶液 B 的放置时间在 1 h 之内。

表 2 放置时间对钴测定结果的影响

Table 2 Effect of storage time on cobalt determination results

| 试验编号 Test No. | 放置时间 Storage time/h | 测定值 Found $w/\%$ |
|------------------|------------------------|---------------------|
| 1 | 0.5 | 31.71 |
| 2 | 0.6 | 31.62 |
| 3 | 1.0 | 31.66 |
| 4 | 1.5 | 31.73 |
| 5 | 3.0 | 32.12 |
| 6 | 5.0 | 32.62 |
| 7 | 10.0 | 32.70 |

2.4 精密度试验

按照实验方法,对粗制氢氧化钴样品做精密度试验,结果如表 3 所示。

表 3 精密度试验

Table 3 Precision experiment

| 样品编号 Sample No. | 测定值 Found $w/\%$ | 平均值 Average $w/\%$ | 相对标准偏差 RSD ($n=15$)/% |
|--------------------|---|-----------------------|----------------------------|
| QC 1# | 31.65, 31.68, 31.71, 31.75, 31.61, 31.78, 31.58, 31.62, 31.56, 31.74, 31.73, 31.62, 31.51, 31.53, 31.66 | 31.65 | 0.26 |
| QC 2# | 35.23, 35.35, 36.16, 35.28, 35.30, 35.12, 35.26, 35.29, 35.20, 35.18, 35.38, 35.28, 35.22, 35.25, 35.30 | 35.25 | 0.19 |

2.5 模拟样品的测定

粗制氢氧化钴中锰的质量分数一般为 8%以内,钴约 35%,也就是粗制氢氧化钴中锰钴的质量比约为 22.8%,称量不同质量的钴金属和锰金属混合配制氢氧化钴模拟样品。由于钴金属和锰金属为颗粒状,故称量的质量不强求为整数,最终所配制

氢氧化钴模拟样品中锰与钴的质量比在 13.7%~52.0%范围内。按照实验方法对上述模拟样品进行测定,用实验方法测定值除以理论值计算得到钴的回收率,结果见表 4。由表 4 可见,钴的回收率在 99%~101%之间,这说明粗制氢氧化钴中锰对钴测定的干扰可忽略。

表 4 粗制氢氧化钴模拟样品中钴的测定结果

Table 4 Determination of cobalt in crude cobalt hydroxide simulated samples

| 样品编号 Sample No. | 样品组成 Sample composition | 锰钴质量比 Mass ratio of Mn to Co/% | 理论值 Theoretical value $\omega/\%$ | 测定值 Found $\omega/\%$ | 回收率 Recovery/% |
|--------------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------------------|
| 1 | 0.224 2 g Co-0.030 7 g Mn | 13.7 | 87.96 | 88.54 | 101 |
| 2 | 0.267 1 g Co-0.044 5 g Mn | 16.7 | 85.72 | 85.91 | 100 |
| 3 | 0.310 6 g Co-0.061 2 g Mn | 19.7 | 83.54 | 83.35 | 100 |
| 4 | 0.330 6 g Co-0.081 7 g Mn | 24.7 | 80.18 | 80.18 | 100 |
| 5 | 0.286 7 g Co-0.050 2 g Mn | 17.5 | 85.10 | 85.63 | 101 |
| 6 | 0.383 6 g Co-0.100 5 g Mn | 26.2 | 79.24 | 79.32 | 100 |
| 7 | 0.385 0 g Co-0.200 1 g Mn | 52.0 | 65.80 | 65.46 | 99 |

3 样品分析

称取 1.000 g 粗制氢氧化钴样品,按照实验方法

进行测定,并加入 2.000 mg/mL 钴标准滴定溶液做加标回收试验,同时采用文献[6]方法做方法对照试验,结果如表 5 所示。

表 5 粗制氢氧化钴样品中钴的测定结果

Table 5 Determination of cobalt in crude cobalt hydroxide samples

| 样品编号 Sample No. | 测定值 Found $\omega/\%$ | 加标量 Added $\omega/\%$ | 测得总量 Total found $\omega/\%$ | 回收率 Recovery/% | 其他方法 ^[6] 测定值 Found by other method $\omega/\%$ |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------|--|
| 1# | 31.68 | 10.0 | 42.12 | 104 | 31.80 |
| 2# | 31.71 | 15.0 | 46.52 | 99 | 31.66 |
| 3# | 31.75 | 20.0 | 52.12 | 102 | 32.02 |
| 4# | 31.61 | 25.0 | 56.35 | 99 | 31.79 |
| 5# | 31.78 | 30.0 | 62.35 | 102 | 32.04 |

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 15922—2010 钴矿石化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.

[2] 张万祥. 现代有色冶金分析、测试新工艺新技术实用手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 172-177.

[3] 王宇飞, 徐其享, 张惠萍, 等. ETDA-CPC 光度法测定常量钴[J]. 云南师范大学学报, 1998, 18(4): 83-85.
WANG Yu-fei, XU Qi-heng, ZHANG Hui-ping, et al. Spectrophotometric determination of cobalt with cobalt (III)-EDTA-CPC system[J]. Journal of Yunnan Normal University, 1998, 18(4): 83-85.

[4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 601—2016 化学试剂 标准滴定溶液的制备[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

[5] 马德起, 韩娟, 胡德新, 等. 自动电位滴定仪测定锰矿石中全锰量[J]. 冶金分析, 2012, 32(8): 70-74.
MA De-qi, HAN Juan, HU De-xin, et al. Determination of total manganese in manganese ore by automatic potentiometric

titration[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(8): 70-74.

[6] 王玉枝. 氧化还原滴定法[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2008.

[7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 5124.3—1985 硬质合金化学分析方法 电位滴定法测定钴量[S]. 北京: 中国标准出版社, 1985.

[8] 中华人民共和国工业和信息化部. HG/T 4506—2013 工业氢氧化钴[S]. 北京: 化学工业出版社, 2014.

[9] 张伟. 电位滴定法测定钴渣中钴[J]. 现代科学仪器, 2000(2): 55-56.
ZHANG Wei. Determination of cobalt in cobalt slag by potentiometric titration[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2000(2): 55-56.

[10] 赵继周. 高等无机化学[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1987.

[11] 天津大学无机化学教研室编. 无机化学[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1992.

[12] 呼世斌, 黄蕾. 无机及分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.

Determination of cobalt in crude cobalt hydroxide by potassium ferricyanide potentiometric titration

LI Cheng¹, HE Huang-hai², WEI Ming-gui¹

(1. La Sino-Congolaise Des Mines S.A., Beijing 100039, China; 2. China Railway Resources MKM Mines Co., Ltd., Kolwezi, Congo)

Abstract: Manganese could interfere with the determination of cobalt by potentiometric titration. Since the content of manganese (mass fraction up to 8%) in crude cobalt hydroxide was relatively high, the interference of manganese should be considered during the determination of cobalt in crude cobalt hydroxide by potentiometric titration. The pretreatment of standard determination method for cobalt in industrial cobalt hydroxide (HG/T 4506-2013) was modified. After dissolving the sample with hydrochloric acid, manganese (II) in solution was oxidized to manganese (III) by perchloric acid in the solution containing phosphoric acid. Manganese (III) was complexed and marked by ammonium bifluoride to eliminate the interference of manganese. In ammonia environment, cobalt (II)-ammonium complex ion was oxidized to cobalt (III)-ammonium complex ion by excessive potassium ferricyanide. Then, the excessive potassium ferricyanide was back-titrated by cobalt standard titration solution. Consequently, a determination method of cobalt in crude cobalt hydroxide by potentiometric titration was established. According to the mass ratio of manganese to cobalt in crude cobalt hydroxide, the simulated sample of crude cobalt hydroxide was prepared with the mass ratio of manganese to cobalt in range of 13.7%-52.0% and determined according to the proposed method. The recoveries of cobalt were between 99% and 101%, which indicated that the interference of manganese could be ignored. The proposed method was applied to the determination of crude cobalt hydroxide. The relative standard deviations (RSD, $n=10$) were between 0.19% and 0.26%, and the recoveries were between 99% and 104%. The actual samples of crude cobalt hydroxide were determined by the proposed method, and the results were basically consistent with those obtained by potentiometric titration combined with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

Key words: crude cobalt hydroxide; cobalt; interference of manganese; potentiometric titration

《冶金分析》入选“第4届中国精品科技期刊”通知

为了进一步推动我国科技期刊的发展,更好地宣传和利用我国的优秀学术成果,中国科学技术信息研究所在中国精品科技期刊中遴选优秀学术论文,建设了“领跑者5000—中国精品科技期刊顶尖学术论文平台(F5000)”,集中对外展示和交流我国的优秀科技论文。根据中国精品科技期刊遴选指标体系综合评价结果,《冶金分析》入选“第4届中国精品科技期刊”,即“中国精品科技期刊顶尖学术论文(F5000)”项目来源期刊。后期我刊会陆续推荐优秀论文参与F5000的评选,入选的F5000论文将与SCI被引用的数据实时链接,供国外同行检索和利用,使更多的科研成果走向世界。

欢迎积极投稿!