

文章编号: 0254-5357(2010)02-0190-03

亚硝基-R盐分光光度法测定铜镍锰矿中的钴

孟亚东, 孙洛新, 尚保忠, 傅小强
(河南省地质调查院, 河南 郑州 450007)

摘要: 利用钴与亚硝基 R 盐在 pH 5.5~7 的乙酸溶液中, 生成红色可溶性络合物, 进行光度测定。拟定了刚果(金)高铜、高镍、高锰样品中钴的测定方法。实验确定了样品的溶解方式、显色剂的浓度及用量、煮沸时间和放置时间, 并对矿样中铁、铜、镍、锰等主要干扰元素进行了试验。分析结果经标准样品验证、方法比对, 均符合分析规范要求。

关键词: 钴; 亚硝基-R盐; 分光光度法

中图分类号: O657.3; O614.812 **文献标识码:** B

Nitroso-R Salt Spectrophotometric Determination of Cobalt in Copper, Nickel and Manganese Ores

MENG Ya-dong, SUN Luo-xin, SHANG Bao-zhong, FU Xiao-qiang
(Geological Survey of Henan Province, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: The reaction that cobalt reacts with nitroso-R salt in pH 5.5 ~ 7 acetic acid solution and forms a red soluble complex was used in spectrophotometric determination of cobalt. The sample pretreatment and determination conditions, such as sample digestion method, chromogenic agent concentration and dosage, boiling time and storage time of the sample solution, etc were tested and optimized. The interference from elements of Fe, Cu, Ni and Mn on the determination of Co was also studied. The method has been applied to the determination of Co in Cu, Ni and Mn ores with satisfactory results.

Key words: cobalt; nitroso-R salt; spectrophotometry

亚硝基-R盐分光光度法测定钴量, 是一种经典的分析方法。现有方法中关于亚硝基-R盐显示剂的浓度和用量以及冒三氧化硫白烟的时间都有详尽描述。显色剂的用量如文献[1]所述, 加入 2 g/L 亚硝基 R 盐 5 mL; 文献[2]所述加入 2 g/L 亚硝基 R 盐 10 mL。本文研究发现, 对于一般的矿样, 按文献的分析方法能达到满意的分析结果; 而对于成分复杂的铜矿、镍矿、锰矿中钴量的测定, 则不能满足分析要求。为此, 在前人资料的基础上, 本文探讨并完善了一种在实际工作中行之有效的钴的分析方法, 结果令人满意; 适用于钴量在 $0.001 \times 10^{-2} \sim 1.00 \times 10^{-2}$ 的一般矿样的测定, 不适合钒钛铁矿中钴的测定。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

7200 型分光光度计[尼卡(上海)仪器有限公司]。

500 g/L NaAc 溶液, 6 g/L 亚硝基-R盐溶液, FeCl₃ 溶液(10 mg/mL), 200 g/L Na₂S₂O₃ 溶液。

HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, 硫-磷混合酸。

钴标准溶液(100 μg/mL): 准确称取 0.1407 g 光谱纯 Co₂O₃ 于 250 mL 烧杯中, 加入 5 mL HNO₃, 加热溶解, 加入 10 mL φ = 50% (体积分数, 下同)的 H₂SO₄ 蒸发至冒白烟。冷却后加入 20 mL 水加热溶解, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

1.2 实验方法

准确称取 0.1000 ~ 0.4000 g 试样于 250 mL 烧杯中, 加入少许水润湿并摇散样品。加入 15 mL HCl, 加盖表皿加热分解。加入 5 mL HNO₃, 继续加热至样品分解完全(如有黑色残渣, 可加入 0.5 g NaF 或 KF), 取下冷却, 加入 5 mL 硫-磷混合酸, 加热至刚冒 SO₃ 白烟且充满整个烧杯并保持 1 min(勿使干涸)。取下稍冷, 用少量水洗去表皿, 加入约 20 mL 热水和 30 mL 热的 500 g/L NaAc 溶液, 在电炉上加热至沸后, 立即准确加入 6 g/L 亚硝基-R盐溶液 10 mL, 继续煮沸 1 min(防止暴沸)。加 10 mL HNO₃, 煮沸 1 min, 取下冷却后移入 100 mL 容量瓶中, 以水定容, 摇匀, 放置

收稿日期: 2009-07-12; 修订日期: 2009-10-19

基金项目: 海外国家地质基金项目资助(GWGGJ200901)

作者简介: 孟亚东(1972-), 河南武陟县人, 工程师, 主要从事岩矿分析工作。E-mail: weizhi-2007@qq.com。

2 h。干过滤于 50 mL 比色管中,进行目视比色;或在 7200 型分光光度计上,用 1 cm 或 2 cm 比色皿,以试剂空白作参比,于波长 530 nm 处测量吸光度。

1.3 标准曲线的绘制

吸取 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mL 钴标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于 250 mL 烧杯中,依次加入 2 mL 10 mg/mL FeCl_3 溶液,5 mL 硫-磷混合酸。以下同样品分析手续显色。绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 冒三氧化硫白烟的时间

由于本文采用溶解能力较强的硫-磷混合酸溶矿,因此对冒 SO_3 白烟的时间进行了多次试验,固定冒 SO_3 白烟的时间为 1 min、2 min 和 3 min,以下步骤同实验方法,结果见表 1。

表 1 冒三氧化硫白烟时间对分析结果的影响

Table 1 Effect of SO_3 smoking time on analytical results of Co

样品编号	主要干扰元素 及质量分数	$w(\text{Co})/\%$			标准值 (参考值)
		1 min 测定 平均值	2 min 测定 平均值	3 min 测定 平均值	
GBW 07283	Ni(4.33%)	0.069	0.067	0.060	0.069 \pm 0.005
GBW 07295	Mn(24.70%)	0.278	0.272	0.262	0.290 \pm 0.02
实际样品	Fe(13.85%)	0.568	0.566	0.518	0.578 ^①

① 实际样品 Co 的参考值采用原子吸收分光光度法测定。

经试验及实际样品生产考验,冒 SO_3 白烟 2 min 以内结果皆符合误差要求,但 2 min 稍有结果偏低现象,3 min 极易生成难溶的焦磷酸盐,使分析结果明显偏低,因此采用冒白烟 1 min 为佳,同时磷酸的引入大大降低了大量 Fe 对 Co 比色的干扰。

2.2 亚硝基-R盐显色剂的浓度和用量

Fe、Cu、Ni、Mn 等干扰元素均能与亚硝基-R盐生成有色络合物,从而干扰 Co 的测定。三价铁与亚硝基-R盐生成暗棕色络合物,Fe 能消耗大量的亚硝基-R盐;Cu、Ni 与亚硝基-R盐生成有色络合物,且生成络合物的时间在 Co 之前,当 Cu、Ni 含量高时,会引起亚硝基-R盐过多消耗,因此必须加入过量的亚硝基-R盐^[3]。为了验证以上说法,本文选择了固定体积 10 mL 的 2 g/L、4 g/L、6 g/L 亚硝基-R盐进行试验。由表 2 结果可见,当加入 2 g/L 和 4 g/L 亚硝基-R盐,测定值低于标准值(或参考值);加入 6 g/L 亚硝基-R盐时,测定值与标准值(或参考值)基本吻合。刚果(金)科尔维兹矿区的样品,Fe 量一般在 10 mg 以上,Fe 本身能消耗掉大量的亚硝基-R盐,因此需加入过量的亚硝基-R盐。

关于 Ni 对测定的干扰,文献[2]中提到,当光度法测定溶液中 Ni 量在 5~15 mg 时,应加入 10 mL 4g/L 亚硝基-R盐溶液。由表 2 可以看出,当加入 10 mL 4 g/L 亚硝基-R盐溶液时,国家一级标准物质 GBW 07283 中 Co 的测定值

与标准值比较超出误差范围。加入 10 mL 6 g/L 亚硝基-R盐溶液,GBW 07283 中 Co 的测定值与标准值吻合。Fe 的黄色在用硫-磷混合酸冒烟后即可消除^[4]。

表 2 亚硝基-R盐的加入对 Co 分析的影响

Table 2 Effect of nitroso-R salt dosage on the determination of Co

样品编号	主要干扰元素 及质量分数	$w(\text{Co})/\%$			标准值(参考值)
		2 g/L	4 g/L	6 g/L	
GBW 07283	Ni (4.33%)	0.052	0.059	0.070	0.069 \pm 0.005
		0.055	0.060	0.069	
		0.054	0.058	0.068	
GBW 07295	Mn (24.70%)	0.244	0.265	0.278	0.290 \pm 0.02
		0.239	0.261	0.275	
		0.240	0.263	0.279	
实际样品	Fe (13.85%)	0.440	0.506	0.569	0.578 ^①
		0.443	0.516	0.566	
		0.460	0.518	0.569	

① 实际样品 Co 的参考值采用原子吸收分光光度法测定。

2.3 煮沸时间

文献[5]指出,亚硝基-R盐钴的络合物加热煮沸时间控制在 1 min 或 2 min,测定结果均相同。加 HNO_3 破坏干扰元素的影响,加热至近沸或煮沸 1 min 亦均相同,因而可不必严格控制;但亚硝基-R盐钴的颜色必须加热至沸时方能显色完全。

基于以上说法,本文采用在煮沸的状态下加入亚硝基-R盐,并控制加热煮沸时间在 1 min 内。经试验能满足 Co 的分析要求。煮沸状态下加入亚硝基-R盐,能加速 Co 的显色,使颜色迅速达到最大深度。

加入 HNO_3 后,本文选用煮沸时间仍控制在 1 min。如果煮沸时间过久,则 Co 与亚硝基-R盐络合物的颜色将被破坏,会导致 Co 的分析结果偏低。

2.4 放置时间

在实验方法选定的条件下,对成分简单的样品溶液放置 40 min 后进行测定,结果能满足分析要求;而对高 Ni、高 Mn(Mn 量大于 20 mg)、高 Fe 样品,放置 40 min 后测定,则 Co 的结果偏低。本文选用多金属结核国家一级标准物质 GBW 07295 进行试验,放置 90 min 后测定,Co 的测定值与标准值基本吻合。经多次实验,本文选择放置时间 2 h 为佳。

Mn 量高时,样品经硫-磷混合酸冒烟后,会出现明显的紫红色或绿色,在热的微酸性介质中,加入适量的无水乙醇使锰的紫色或绿色褪去,从而不干扰 Co 的测定。

2.5 铜的分离

当试样中 Cu 量大于 10 mg 时,在加热至刚冒 SO_3 白烟且充满整个烧杯并保持 1 min,冷却后可加入 8 mL 50% 的 H_2SO_4 及 10 mL 水,煮沸。滴加 200 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液至黑色硫化亚铜沉淀完全,继续煮沸至沉淀凝聚。冷却后滤入 100 mL 容量瓶中,用温水洗净沉淀冷却至室温,水稀释至刻度。澄清后移取部分溶液于 100 mL 烧杯中,以下同分析手续进行测定^[6]。

2.6 显色后浑浊状态的处理

如溶液在显色后呈现浑浊状态,可在煮沸状态下逐滴加入 HNO_3 直至溶液呈现清亮的红色。煮沸时间不超过 1 min。

2.7 铬和钒的影响

刚果(金)科尔维兹工作区的样品经光谱全分析测定, Cr 和 V 含量极低,不影响 Co 的测定。

2.8 稳定时间

Co 与亚硝基-R 盐络合物的颜色可稳定 24 h;但必须避免阳光直射,否则颜色迅速减退。放置 2 h 干过滤后测定。

2.9 样品测定

选择亚硝基-R 盐的浓度为 6 g/L,加入量 10 mL,煮沸时间 1 min,放置时间 2 h,对国家一级标准物质 GBW 07283 (镍钴矿石)、GBW 07295 (多金属结核)和 4 个实际样品进行分析,表 3 结果显示,本法测定值与标准值(或参考值)吻合,相对标准偏差(RSD)低于 1.5%。

3 结语

用亚硝基-R 盐分光光度法测定铜矿、镍矿和锰矿中的钴,通过各种条件试验,在前人资料的基础上进行了显色剂浓度、煮沸时间和放置时间的改进,并针对不同的干扰元素采取不同的措施,消除了铁、铜、镍、锰等主要干扰元素的影响。经试验证明,分析结果满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[8]的误差要求。

4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 3 版. 北京:地质出版社,1991:461.
- [2] 北京矿业研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1992:71-72.

表 3 样品中钴的测定结果^①

Table 3 Analytical results of Co in samples

样品编号	主要干扰元素 及质量分数	$w(\text{Co})/\%$				RSD/%
		本法测定值		AAS 法 ^[7] 测定值	标准值或参考 值(平均值)	
GBW 07283	Ni (4.33%)	0.070	0.071	-	0.069 (0.005)	1.24
		0.069	0.070			
GBW 07295	Mn (24.7%)	0.276	0.278	-	0.290 (0.02)	0.67
		0.281	0.279			
实际样品 1	Cu (13.05%)	0.698	0.696	0.700	0.706	0.60
		0.700	0.696	0.703		
实际样品 2	Ni (6.3%)	0.538	0.540	0.557	0.553	0.42
		0.544	0.539	0.550		
实际样品 3	Mn (12.18%)	0.790	0.786	0.780	0.780	0.46
		0.788	0.780	0.779		
实际样品 4	Fe (10.85%)	0.245	0.239	0.240	0.238	1.15
		0.244	0.240	0.236		

① 实际样品 Co 的参考值系用原子吸收分光光度法(AAS)测定。

- [3] 广东省地质局中心实验室. 矿物岩石化学分析[Z]. 1972:375.
- [4] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 3 版. 北京:地质出版社,1991:279.
- [5] 矿产综合利用研究所南京实验室. 矿物岩石分析[Z]. 1972:235.
- [6] 北京矿业研究总院测试研究所. 有色冶金分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2008:174.
- [7] DZG 9301,火焰原子吸收分光光度法测量钴量[S].
- [8] DZ/T 0130.1-0130.13-2006,地质矿产实验室测试质量管理规范[S].

《岩矿测试》感谢审稿专家的支持

《岩矿测试》在《中文核心期刊要目总览》2008年版的88种“矿业工程”类期刊中排名第一,在我国地质界特别是岩矿测试分析领域有较高的知名度。2008年以来,本刊的投稿数量、论文质量、审稿周期、影响力有了明显提升,稿件的审稿质量切实得到提高。很多专家受《岩矿测试》编辑部之邀,以严谨的治学态度和奉献精神对本刊稿件进行了认真的审查,公正无私,为保证本刊的学术水平付出了辛勤的劳动。

参加《岩矿测试》审稿工作的每位专家名单,已在我刊采编系统(<http://www.ykcs.ac.cn>)公布。《岩矿测试》编委会热忱感谢各位审稿专家的大力支持,向每位评审专家严谨、公正的治学精神和辛勤劳动致以崇高的敬意。

为答谢各位专家对本刊工作的大力支持与厚爱,本刊编辑部将通过更多举措和尝试,为广大评审专家提供专属服务。若以各位审稿专家署名的稿件投至我刊,我刊将优先处理,加快论文发表周期,及时反映学科最新成果。

《岩矿测试》编辑部