

亚硝基 R 盐分光光度法测定合金钢中钴

姚喆 冯振华 柴成文 刘杰民

(北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083)

摘要 本文改进了亚硝基 R 盐分光光度法测定合金钢中钴的分析方法,并详细探讨了该方法中吸收波长、缓冲溶液、氧化剂、消解酸种类、加热时间、共存离子等测定条件对结果准确度和精密度的影响。结合示差光度法,在不需分离铁、铜、镍、铬等干扰元素的条件下,可适用于测定合金钢中高含量钴,相对误差在 3% 以下,相对标准偏差小于 1%。测定高含量钴标准样品时,结果令人满意。本方法线性范围宽,重现性好、分析速度快、准确度高,可满足生产分析需要。

关键词 亚硝基 R 盐;分光光度法;合金钢;钴

中图分类号: O657.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-1035(2011)01-0061-04

Nitroso-R-salt spectrophotometric determination of cobalt in alloy steel

YAO Zhe, FENG Zhenhua, CHAI Chengwen, LIU Jiemin

(College of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract A better Nitroso-R-salt spectrophotometric method was established to determine cobalt content in alloy steel. The influence of various experimental parameters, including wavelength, buffer solutions, oxidant, acid types, heating time and coexist ions, on the accuracy and precision were investigated in detail. Combining with differential photometry, the high content of cobalt in alloy steel can be determined in the presence of the interference elements such as Fe, Cu, Ni and Cr etc. The relative error is under 3% and relative standard deviation is under 1%. The test result for the cobalt standard with high content is satisfactory. It was proved that the method we developed in this paper has wide linear range, good reproducibility, fast speed and high accuracy, which is suitable for quality control in industry.

Keywords nitroso-R-salt; spectrophotometry; alloy steel; cobalt

1 引言

钴是一种软磁性金属,是钢中重要的合金元素^[1-2]。钴可以提高和改善钢的导热性、热硬性、抗氧化和耐腐蚀性等。因此,钴主要用于高速钢、耐热钢和永磁合金中。在高合金钢中的钴含量通常是 5%~10%,某些特殊合金、高温合金中高达 15%~20%,永磁合金中有的钴含量达到 20%~35%^[3]。

分光光度法测定钴的研究方法具有仪器简单,灵敏度高,选择性好等优点,但测定高含量钴时存在准确性和重现性较差的缺点,测定低含量钴时干扰元素影响很大,给该方法的实际应用带来了许多困难。

本文在亚硝基 R 盐直接比色法测定钴的基础上,深入研究了吸收波长、缓冲溶液、氧化剂、消解酸种类、加热时间、共存干扰等试验条件对结果准确度和精密度的影响。在不需分离铁、铜、镍、铬等干扰

收稿日期:2010-11-08 修回日期:2010-12-26

基金项目:国家自然科学基金资助(20877008),新世纪优秀人才支持计划(NCET-09-0218),中央高校基本科研业务费专项资金资助。

作者简介:姚喆,女,工程师,从事冶金分析和环境分析等研究工作。

通讯作者:刘杰民,男,教授。E-mail: liujm@sas.ustb.edu.cn

元素的条件下,以去离子水代替试剂空白,直接测定 0.8%~30% 钴含量的合金钢,采用差示比色法,测定含量大于 30% 的钴,方法简便、快速,准确度和灵敏度高,选择性和重现性好。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

TU-1901 型紫外可见光度计;V-1100 型分光光度计。

钴(II)标准储备液(0.1024 g/L):用光谱纯金属钴加盐酸溶解后配制而成,使用时稀释成 25.60 mg/L 的标准工作液;氨性柠檬酸铵溶液(250 g/L);亚硝基 R 盐溶液(20 g/L);亚硝酸钠溶液(5 g/L);浓硝酸;硫酸(1+1);铁标准溶液(1.0244 g/L);铜标准溶液(11.04 mg/L);镍标准溶液(0.1417 g/L);铬标准溶液(59.12 mg/L)。

2.2 实验方法

准确吸取 2.50 mL 钴标准工作液于 25 mL 比色管中,依次加入 4 mL 氨性柠檬酸铵溶液(250 g/L),2 mL 亚硝酸钠溶液(5 g/L),再加入 2.50 mL 亚硝基 R 盐溶液(20 g/L),水浴加热 4 min,然后加入 4 mL 硫酸(1+1)再次加热 4 min,冷却,超声 10 min,待溶液冷却后,稀释至刻度,摇匀。以去离子水为参比,于分光光度计波长 550 nm 处用 1 cm 比色皿测量吸光度。

3 结果与讨论

3.1 吸收波长的选择

分别以水和试剂空白为参比,采用紫外-可见分光光度计分别自 200 nm 扫描至 600 nm,绘制试剂和络合物的吸收曲线。络合物在 450~600 nm 处有吸收,在此波长下亚硝基 R 盐也有吸收,在 550 nm 之后亚硝基 R 盐基本没有吸收。

在铁干扰元素存在下,做一系列钴含量相同、铁含量不同的波长扫描曲线见图 1。可以看出,在 480~530 nm 范围内吸光度变化比较大,在 550 nm 处吸光度值变化不大,对钴测定结果稳定,有利于提高测定准确度和重复性,选择测定波长为 550 nm。

3.2 显色 pH 范围及缓冲溶液选择

以试剂空白为参比,测定了 pH2~10 之间钴与亚硝基 R 盐形成络合物的吸光度变化如图 2,介质 pH 值在 6~9 的范围内吸光度基本保持不变。

亚硝基 R 盐分光光度法测定钴常用的缓冲溶液主要有氨性柠檬酸铵、乙酸钠^[4]和六次甲基四胺

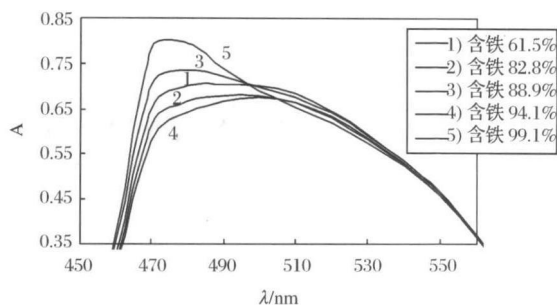


图 1 不同铁浓度下钴的吸收曲线

Fig. 1 Absorption curves of cobalt at different concentrations of iron

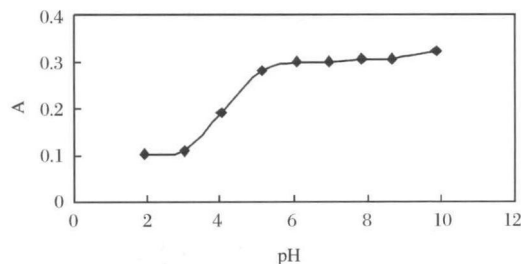


图 2 介质 pH 值的影响

Fig. 2 The effect of the pH of medium

等。本试验结果表明选择氨性柠檬酸铵时,在铁、镍、铬和铜等干扰元素存在情况下,不产生沉淀,可有效减少干扰,加入量以 4 mL 为宜。

3.3 亚硝酸钠的影响及显色剂用量

亚硝酸钠^[5]有两个作用:1)在氨性柠檬酸铵存在下,将二价钴氧化为三价钴;2)将二价铁氧化为三价铁,减少铁的干扰。本实验对加不加入亚硝酸钠进行了试验,在钴含量低于 1 mg/200mL 时,影响不明显,钴含量高于 1 mg/200mL 时未加入亚硝酸钠的吸光度小于加入亚硝酸钠的吸光度见图 3。

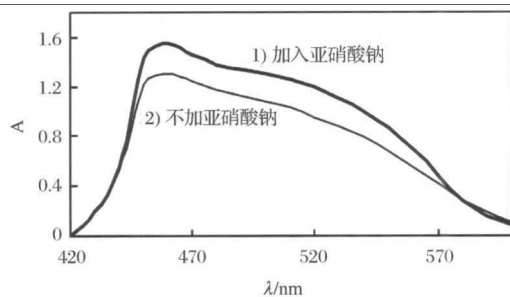


图 3 亚硝酸钠对吸光度的影响

Fig. 3 The effect of sodium nitrite on absorbance

以试剂空白做参比,测定了纯钴样品和模拟样品(即纯钴样品中加入干扰元素铁、镍、铬和铜),亚硝酸钠加入量在 1~5 mL 范围内吸光度稳定。同

时本实验结果发现,不加入亚硝酸钠会增大试剂空白,选择加入量为 2 mL。

显色剂亚硝基 R 盐加入量在 0.5~4 mL 范围内吸光光度稳定。考虑到试样中存在铁镍铜等元素的干扰,亚硝基 R 盐用量选择 2.5 mL。

3.4 消解酸种类选择

使用硝酸^[6]和硫酸^[7]消解试样文献都有报道,实验结果表明,对于高含量的钴,两种酸消解效果相差不大,但从钴含量小于 5% 开始,硝酸不能破坏铁元素的干扰,如图 4 所示:

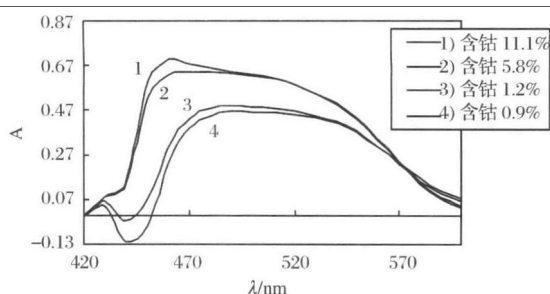


图 4 使用硝酸消解铁与亚硝基 R 盐络合物的吸收曲线

Fig. 4 Absorption curves of Fe-nitroso-R-salt complex digested by nitric acid

取纯铁标准溶液,与亚硝基 R 盐络合,加 3 mL 硝酸消解,吸收曲线如图 5 所示,为一条吸收峰为负的曲线;如果加 4 mL 硫酸(1+1)消解,铁与亚硝基 R 盐的吸收曲线则为一条直线。

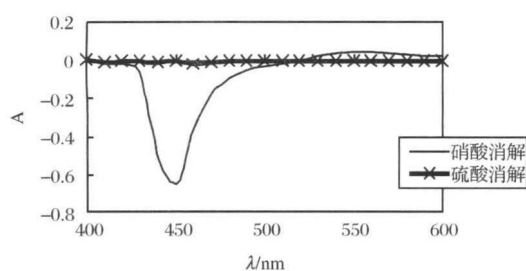


图 5 硝酸和硫酸消解铁与亚硝基 R 盐络合物的吸收曲线

Fig. 5 Absorption curves of Fe-nitroso-R-salt complex digested by sulfuric acid and nitric acid

以钴含量 1.2% 为例,用硫酸和硝酸消解效果对比如图 6,硫酸能够完全消除铁对于钴络合物吸收曲线的干扰,提高低含量钴测定的准确度和精密度。

有文献报道,使用硝酸消解能降低空白^[5],本

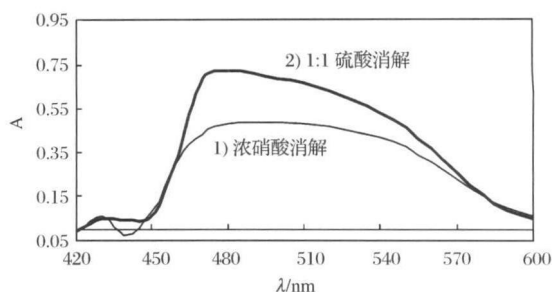


图 6 硫酸和硝酸消解效果对比图

Fig. 6 A comparison of two absorption curves obtained by (1) nitric acid digestion and (2) sulfuric acid digestion

实验发现使用硫酸消解降低空白效果优于使用硝酸和硝酸与硫酸的混和酸,并且在 550 nm 处,可以用去离子水代替试剂空白。

3.5 加热时间和络合物稳定性

亚硝基 R 盐光度法测定钴含量需要两次加热,第一次加热是为了使钴和亚硝基 R 盐充分反应形成稳定的络合物,第二次加热是为了消除 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 等离子的干扰,本试验分别确定了这两次加热时间的影响,可以看出两次加热在 2 min 后基本就达到稳定,因此两次加热时间均选择为 4 min。试样溶液加热要充分,第一次加热时间不足会使钴络合反应不完全,消解加热时间过长会导致吸光度下降,控制好两次加热时间有利于提高实验结果的准确度和重复性。钴与 R 盐的络合物在本实验条件下稳定,放置 24 h,测定结果变化不大。

3.6 共存离子的影响

钢样中存在的干扰离子有 Fe^{3+} ^[7]、 Cu^{2+} ^[8]、 Ni^{2+} ^[9]、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mo^{6+} 、 Mn^{2+} 、 Ti^{4+} 等。其中以 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 为主要干扰元素,这些离子也能够与亚硝基 R 盐形成有色络合物。试验分别测定了不同含量的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 的影响,测定结果显示在实验选定的优化条件下,钴含量为 0.06 mg/25mL 时,铁含量小于 7.17 mg/25mL,铜含量小于 0.06 mg/25mL,镍含量小于 0.71 mg/25mL,铬含量小于 0.30 mg/25mL 时,均不干扰测定。

4 方法的准确度和精密度

在优化的实验条件下,配制系列标准溶液,标准曲线: $y = 0.8477x + 0.0176$, $R^2 = 0.9998$,线性范围为 0.2~3 mg/200mL。采用含钴量 12.17% 的 B50

号标准钢样(抚顺钢厂 1982 年 F162)和含钴量为 6.19%的 B44 号标准钢样(抚顺钢厂 1980 年 S/SAV),以及使用 B44 号样品与钴标液配制成高含量的模拟钴试样,来验证本方法的准确度和精密度

见表 1。由表 1 可以看出,小于 30%的钴试样使用直接测定法测定,大于 30%的钴试样使用差示法^[10]测定,相对误差小于 3%,RSD 小于 1%,准确度和重现性较好。

表 1 样品中钴含量的分析结果

Table 1 Analytical results of cobalt content

编号	标准值 $w/\%$	测量值 $w/\%$	$\bar{X}/\%$	RSD/ $\%$
B50	12.17	12.17,12.02,12.03,12.10,12.03,12.05	12.05	0.2
B44	6.19	6.19,6.33,6.37,6.30,6.30,6.35	6.33	0.5
1	16.74	17.21,17.09,17.15	17.15	0.3
2	21.20	21.57,21.37,21.52	21.49	0.5
3	25.19	25.55,25.33,25.31	25.40	0.5
4	28.79	29.23,29.02,28.94	29.06	0.5
5	32.07	31.25,31.64,31.44	31.44(直接测定)	0.6
		32.38,32.81,32.61	32.60(示差测定)	0.6
6	35.05	34.30,33.87,34.13	34.10(直接测定)	0.6
		35.36,34.94,35.17	35.16(示差测定)	0.6
7	37.79	36.98,37.05,37.10	37.04(直接测定)	0.2
		38.02,38.02,38.09	38.05(示差测定)	0.1

5 结语

通过探讨亚硝基 R 盐光度法测定钴含量中吸收波长、缓冲溶液、氧化剂、消解酸种类、加热时间、共存离子等条件对结果准确度和精密度的影响,结合示差光度法,在不需分离铁、铜、镍、铬等干扰元素的条件下,成功建立了合金中测定高钴含量的分析方法,相对误差在 3%以下,相对标准偏差小于 1%。将该方法应用于生产实际中,效果良好,测定精度高,操作简便快速,可以满足生产分析检验需求。

参考文献

[1] 钟国秀,杨浩义,晏高华. 苦氨酸偶氮变色酸直接光度法测定硬质合金中钴[J]. 稀有金属与硬质合金, 2009,37(03):33-35.

[2] 朱利亚,罗锡明,安中庆,等. 铂、钨、钼合金中钴的选择性测定[J]. 贵金属, 2009,30(04):29-32.

[3] 沈根昌. 高钴的分光光度测定[J]. 上海钢研,1993(05):

40-44.

[4] 孟亚东,孙洛新,尚保忠,等. 亚硝基-R 盐分光光度法测定铜镍锰矿中的钴[J]. 岩矿测试,2010,29(02):190-192.

[5] 陈必友,李启华主编. 工厂分析化验手册(第二版)[M]. 北京:化学工业出版社,2008:116-118.

[6] 李秀艳. 亚硝基 R 盐分光光度法快速测定硫酸锌溶液中的钴[J]. 甘肃冶金,2008,30(04):25-26,38.

[7] 王志远. 亚硝基 R 盐吸光光度法测定钴含量时不同价态铁元素对结果产生干扰的研究[J]. 分析试验室, 2009,28(S28):102-105.

[8] 乔顺秋. 铜合金中钴的测定[J]. 一重技术, 2007, 01: 46-47.

[9] 李慧玲,张正培,张林. 合金样品中钴/镍分量测定方法的研究[J]. 四川有色金属,2005,(02):38-40.

[10] 胡守坤,景保林. 差示分光光度法测定高温合金中的钴[J]. 四川大学学报:自然科学版,1985,22(02):101-103.