

混合液中 Ni(II)和 Co(II)的快速测定与应用

诸爱士,成忠

(浙江科技学院 生物与化学工程学院,杭州 310023)

摘要: 采用分光光度法测定混合液中的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 质量浓度,考察了 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 测定及相互的干扰影响,并将分光光度法应用于分离过程的质量浓度分析。结果表明:分光光度法可以在 720 nm 和 510 nm 下分别快速测定混合液中的高质量浓度 Ni^{2+} 和 Co^{2+} ,720 nm 下 Co^{2+} 不影响 Ni^{2+} 的测定,510 nm 下 Ni^{2+} 对 Co^{2+} 的测定影响呈线性;分光光度法分析完全达到分离效果测定的需要。

关键词: 钴;镍;分光光度法;质量浓度分析

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2009)02-0088-04

Rapid determination and application of Ni(II) and Co(II) in liquid mixture

ZHU Ai-shi, CHENG Zhong

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The mass concentrations of Ni^{2+} and Co^{2+} in liquid mixture were determined with spectrophotometry. The determination and the interference impacting each other of cobalt and nickel were inspected. This methods has been applied in mass concentrations analysis of separation process. The results indicate that the content of high concentration Ni^{2+} under 720 nm and the content of high mass concentrations Co^{2+} under 510 nm in liquid mixture can be rapidly determined with spectrophotometry; Co^{2+} has no interference to Ni^{2+} determination under 720 nm; Ni^{2+} has linear interference to Co^{2+} determination under 510 nm; this analysis method satisfies the needs of the determination of separation effect.

Key words: cobalt; nickel; spectrophotometry; mass concentrations analysis

钴、镍的化学性质非常相似,在矿床中常共生、伴生;在各种含钴废渣中常有镍,同样在各种特殊合金材料、电池材料、催化剂中,也都同时含有钴和镍;目前钴与镍的资源又日益枯竭,因此它们的分离与

回收显得十分重要^[1]。为了表征钴、镍分离的效果,在分离过程中钴、镍质量浓度的快速测定显得尤其重要。测定镍、钴,水质分析中的标准方法仅用于微量且过程繁琐,需要时间长;范晓燕^[2]等用萃取光度

收稿日期: 2009-01-04

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(Y406053)

作者简介: 诸爱士(1966—),男,浙江湖州人,副教授,主要从事单元操作教学、化工产品开发与应用研究。

法分别测定 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的质量浓度,鲍霞^[3]等研究用多波长线性回归法同时光度测定镍、钴、锌,也只是低浓度分析,仍需较长时间才能完成测定,因此,其工业化生产应用仍有局限;侯燕^[4]等研究了用分光光度法在大量 Ni^{2+} 存在下直接测定 Co^{2+} ,测定混合液中 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 常量的质量浓度的方法不多见。为此本文研究了用分光光度法对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 均在常量下的混合溶液直接进行测定,并应用于电渗析、萃取耦合技术^[5-6]分离 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 混合液的浓度分析。结果发现, Co^{2+} 存在不影响 Ni^{2+} 的测定,而 Ni^{2+} 对 Co^{2+} 测定有干扰,采用扣除相应 Ni^{2+} 量所造成吸光度增加的方法予以消除,在不到 5 min 的情况下就可快速测定 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的质量浓度,结果完全达到了分离的分析要求。

1 实验部分

1.1 主要实验设备

WFJ722E 型可见光光度计,上海光谱仪器有限公司;DDS—11A 型电导率仪,上海雷磁仪器厂;组合式电渗析膜分离装置,自制。

1.2 主要试剂与原料

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 上海勤工化工厂; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 上海恒信化学试剂有限公司; NaOH , AR; HCl , 工业品; P507, 2-乙基己基磷酸单(2-乙基己基)酯, $\text{C}_{14}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{P}$, 工业品, 上海莱雅仕化工有限公司。

1.3 分离实验操作与分离效果表达

配制相应摩尔浓度的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合液,放入原料室;取萃取剂、 NaOH 溶液和水配制成一定皂化率的萃取液放入萃取液室,用去离子水加适量 NaCl 放入收集室,用去离子水加适量 NaCl 或 Na_2SO_4 放入电极室,各室液体用泵循环;通电先将 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 迁移入萃取液,定时测定电流、电导率及吸光度等,待原料室电流不变时结束,然后换掉收集室水,在原料室中加 HCl ,通电进行反萃取,定时测定电流、电导率及吸光度等,至电流不变时结束实验,计算其浓度与分离效果。

分离效果用分离度 β 表示:

$$\beta = \frac{y_{\text{Ni}}/y_{\text{Co}}}{x_{\text{Ni}}/x_{\text{Co}}}$$

式中: y_{Ni} 、 y_{Co} 分别为收集液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的浓度, mol/L; x_{Ni} 、 x_{Co} 分别为萃取液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的浓度, mol/L。

2 实验结果与讨论

2.1 质量浓度分析

2.1.1 波长扫描 分别配制 10 g/L 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,用 5 mm 比色皿进行波长扫描,结果得到 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 分别在 720, 510 nm 时有最大吸收峰(图 1),实验就以此波长进行质量浓度的测定。

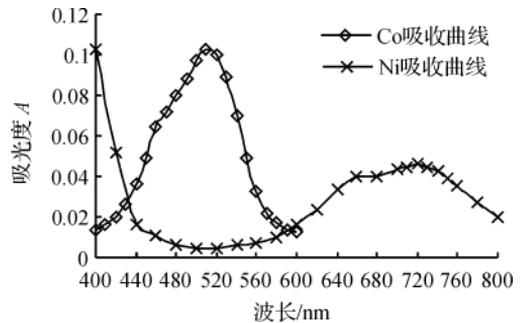


图 1 波长扫描曲线

Fig. 1 Wavelength scan curve

2.1.2 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 工作曲线 配制质量浓度范围 1~60 g/L 的系列 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,用 5 mm 比色皿在 720 nm 下测定其吸光度,结果见图 2。

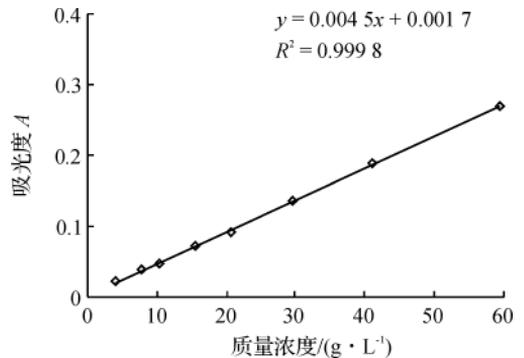


图 2 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 工作曲线

Fig. 2 Working curve of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

对测定结果进行关联,得出质量浓度与吸光度的线性关系式为:

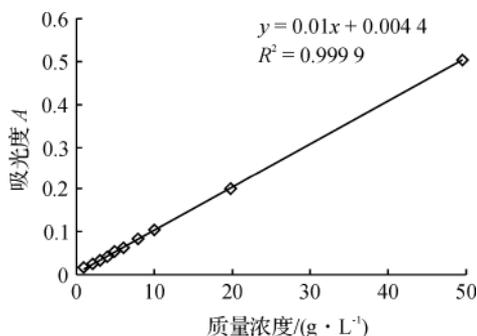
$$C_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 222.2 A_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} - 0.3778$$

相关系数 $R^2 = 0.9988$ 。

式中: $C_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ 为 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量浓度, g/L; $A_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ 为 720 nm 下溶液的吸光度。

截距不为零是由比色皿之间的差别导致的(下同),这就要求测定时保持比色皿不变。

2.1.3 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 工作曲线 配制质量浓度范围 1~50 g/L 的系列 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,用 5 mm 比色皿在 510 nm 下测定其吸光度,结果见图 3。

图 3 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 工作曲线Fig. 3 Working curve of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

对结果进行关联,得出质量浓度与吸光度的线性关系式为:

$$C_{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 100.0A_{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} - 0.44$$

相关系数 $R^2 = 0.9999$ 。

式中: $C_{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ 为 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量浓度, g/L; $A_{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ 为 510 nm 下溶液中的吸光度。

2.1.4 干扰实验 Co^{2+} 对 Ni^{2+} 测定的干扰: 配制质量浓度为 50 g/L 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 分别加入不同量 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 用 5 mm 比色皿在 720 nm 下测定其吸光度, 结果见图 4。

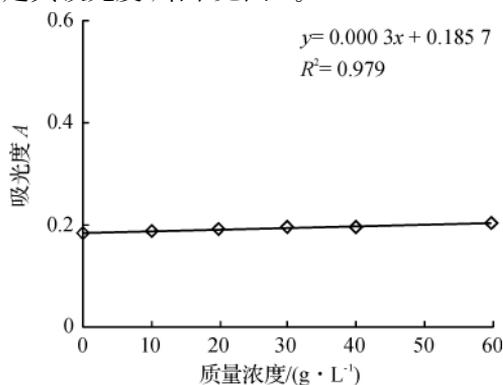


图 4 Co 对 Ni 的干扰

Fig. 4 Interference of Co on Ni

实验证明溶液中存在 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对测定 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度几乎没有影响。

Ni^{2+} 对 Co^{2+} 测定的干扰: 配制不同质量浓度的

表 1 样品测试

Table 1 Sample determination

序 号	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 已知 质量浓度/(g · L ⁻¹)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 测定 质量浓度/(g · L ⁻¹)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 相对误差/%	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 已知 质量浓度/(g · L ⁻¹)	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 测定 质量浓度/(g · L ⁻¹)	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 相对误差/%
1	1.12	1.09	-2.68	20.33	21.04	+3.49
2	5.26	5.40	+2.66	15.18	14.83	-2.31
3	10.57	10.54	-1.91	10.85	11.17	+2.95
4	15.76	15.35	-2.60	5.47	5.64	+3.11
5	20.65	21.21	+2.71	1.92	1.85	-3.65

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 用 5 mm 比色皿在 510 nm 下测定其吸光度, 结果见图 5。

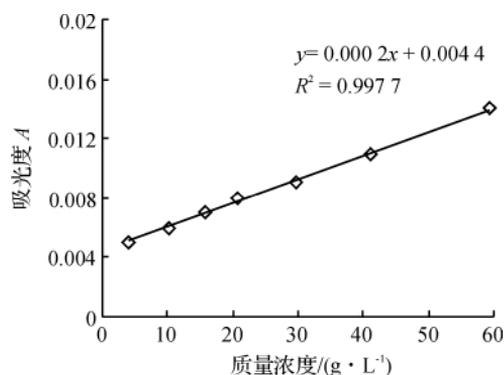


图 5 Ni 对 Co 的干扰

Fig. 5 Interference of Ni on Co

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液在 510 nm 下测定有吸光度值, 表明溶液中存在 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对测定 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度有影响。关系式为:

$$A_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 510} = 0.0002 C_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} + 0.0044$$

式中: $A_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 510}$ 为 510 nm 下溶液中 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对应的吸光度; $C_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ 为在 720 nm 下测得的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量浓度, g/L。

这样, 混合溶液可直接在 720 nm 下测定 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量浓度, 而在 510 nm 下测定 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度需要扣除 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的影响值, 计算式为:

$$C_{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 100.0A'_{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} - 0.44;$$

式中: $A'_{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = A_{510\text{总}} - A_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 510}$; $C_{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ 为 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量浓度, g/L; $A_{510\text{总}}$ 为混合溶液在 510 nm 下测定的总吸光度; $A'_{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ 为 510 nm 下 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度对应的吸光度。

2.2 样品测试

配制了 5 个分离实验质量浓度范围的混合液样品, 进行质量浓度的测定, 并与已知的质量浓度进行比较, 结果表明方法的准确性较好, 相关数据如表 1 所示。

Ni^{2+} 质量浓度由于直接在 720 nm 下测定,所以其相对误差较小,而 Co^{2+} 质量浓度由于需要扣除 Ni^{2+} 的影响,因而其相对误差相对较大。

2.3 分离效果测定

2.3.1 原料摩尔比 电流密度 5.0 mA/cm^2 , 流量 60 L/h , 萃取剂 P507 皂化率 80%, 电反萃取时 30 mL 浓 HCl 一次性加入, 原料总量 40 g/L , 测定了原料液中 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比分别为 1:2, 1:1, 2:1 的分离结果, 见图 6。

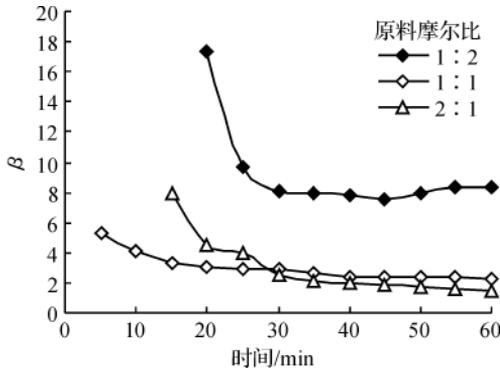


图 6 原料摩尔比对分离度的影响

Fig.6 Effects of molar ratio of raw materials on separation factors

原料摩尔比 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) = 2 : 1$ 时, 起始分离度较大, 在 8 左右, 但整体分离度反而比 1:1 时的小, 原因是 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 没有完全被萃取剂络合, 且 Ni^{2+} 结合力弱, 使得开始时 Ni^{2+} 迁移得多, 分离度加大, 后来 Co^{2+} 也大量迁移, 反使分离度下降; $n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) = 1 : 2$ 时分离度始终较高, 在 8 以上。实验证明, 应用该方法可以快速在线测定 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的分离效果。

2.3.2 原料与萃取剂摩尔比 原料液中 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 1:1, 其他条件同 2.3.1 节, 考察原料与萃取剂摩尔配分别为 1:2.4, 1:2, 1:1.7, 1:1.25 对分离度的影响, 结果见图 7。

理论上金属离子与萃取剂络合的摩尔配比为 1:2, 实验结果说明原料与萃取剂的摩尔配有一适宜值, 即原料量稍多于与萃取剂完全络合的理论需要量, 其值为 1:1.7 时效果更好, 此时分离度是其他情况下的 2 倍以上。原因是 Co^{2+} 被全部络合, Ni^{2+} 由于萃取剂不足没有被完全络合, 有多余, 反萃

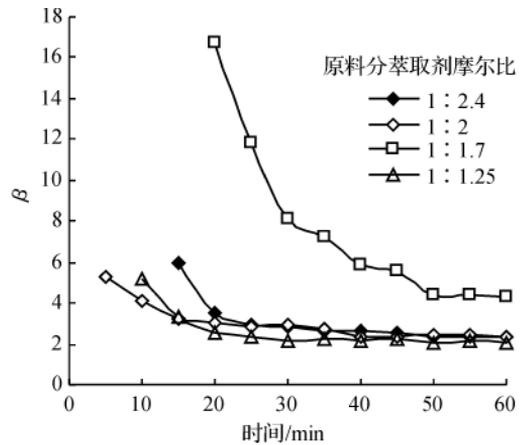


图 7 原料与萃取剂摩尔比对分离度的影响

Fig.7 Effects of molar ratio of raw materials and extractant on separation factors

时, 这部分 Ni^{2+} 很快就迁出, 在前期使分离度增大。但原料过量太多又会使 Co^{2+} 也没有被完全络合而使分离度降低。萃取剂量多, 会使所有金属离子都被络合, 反萃时离子就有序地被置换, 使反萃时间增长, 分离度也会增大。

3 结论

分光光度法可快速直接测定混合液中的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} , 720 nm 下 Co^{2+} 不影响 Ni^{2+} 的测定, 510 nm 下 Ni^{2+} 影响 Co^{2+} 的测定, 干扰呈线性; 本方法完全满足 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的混合液分离效果分析的要求。

参考文献:

- [1] 诸爱士, 徐亮, 沈芬芳, 等. 钴与镍的分离技术研究综述[J]. 浙江科技学院学报, 2007, 19(3): 169-174.
- [2] 范晓燕, 于媛. 金属钴、镍的分离与分析[J]. 山东化工, 2000, 29(3): 41-42.
- [3] 鲍霞, 张小玲, 贾宏瑛, 等. 多波长线性回归法同时光度测定镍钴锌[J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(6): 440-442.
- [4] 侯燕, 戴锦明, 李筱燕, 等. 快速测定镍钴合金镀液中的镍和钴[J]. 电镀与精饰, 1999, 21(1): 39-41.
- [5] 诸爱士, 成忠, 沈芬芳, 等. Co、Ni 离子分离研究[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(3): 412-417.
- [6] 诸爱士, 成忠. 电渗析与萃取耦合技术分离 Ni(II) 与 Co(II)[J]. 化学工程, 2008, 36(6): 68-70.