

Determination of Cobalt Content by Extraction Spectrophotometry

Ke Zhang¹, Yaru Zhang¹, Yunbin Zhao^{1*}, Yuzeng Zhang²

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei

²School of Public Health, Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei

Email: *m13260678713@163.com

Received: Sep. 2nd, 2017; accepted: Sep. 21st, 2017; published: Sep. 28th, 2017

Abstract

Cobalt can react with bis(2-ethylhexyl) phosphate (P₂₀₄) to form blue complexes. Based on this chromogenic reaction, a new extraction spectrophotometric method for the determination of cobalt content was established. The content of cobalt in the leaching solution of cathode material of lithium ion battery was determined by this method. The operation parameters of the experiment were optimized and the optimal analysis conditions were as follows: P₂₀₄ with a saponification rate of 70% was dissolved in cyclohexane at a concentration of 30 mmol/L and 1% (v/v) of tributyl phosphate (TBP) was added as a phase modifier to prevent the formation of the third phase. The test solution was diluted with 0.2 mg/L HAc-NaAc buffer solution with a pH of 5.2 to 5.5. The organic phase was mixed with the test solution at a volume ratio of 1:1; the extraction was carried out at a rotation speed of 200 rpm for 15 minutes and the absorbance of the organic phase was measured at 627 nm. The linear regression equation was $A = 0.0033c - 0.0377$ and $R^2 = 0.996$ in the range of 0~250 mg/L of cobalt concentration. The average recoveries were 95.74% (the recoveries ranged from 94.36% to 97.36%), and the relative standard deviation was 1.50% (n = 6), indicating that the method had good accuracy and precision. The interference experiments showed that the coexisting Ni and Mn had no effect on the determination results.

Keywords

Cobalt, P₂₀₄, Extraction Spectrophotometric Method, Lithium Ion Battery

萃取分光光度法测定钴的含量

张可¹, 张亚茹¹, 赵云斌^{1*}, 张裕曾²

¹华中科技大学化学与化工学院, 湖北 武汉

²华中科技大学同济医学院, 公共卫生学院, 湖北 武汉

Email: *m13260678713@163.com

*通讯作者。

摘要

钴与二(2-乙基己基)磷酸酯(P_{204})反应可生成蓝色的配合物。本文以该显色反应为基础,建立了一种新的测定钴含量的萃取光度分析法,并采用该方法测定了锂离子电池正极材料浸出液中钴的含量。对条件进行优化后,确定的最佳分析条件为:将皂化率为70%的 P_{204} 溶解于环己烷中,使其浓度为30 mmol/L,加入1%(v/v)磷酸三丁酯(TBP)作相改进剂,以防止第三相的形成。待测试液用0.2 mol/L pH 5.2~5.5的HAc-NaAc缓冲溶液进行稀释。将有机相与待测试液按1:1体积比混合,转速为200 r/min的条件下萃取15 min,在627 nm处测定有机相的吸光度。钴浓度在0~250 mg/L的范围内与吸光度呈良好的线性关系,线性回归方程为 $A = 0.0033c - 0.0377$, $R^2 = 0.996$ 。平均加标回收率为95.74% (加标回收率在94.36%~97.36%之间),相对标准偏差为1.50% ($n = 6$),表明该方法具有良好的准确度和精密度。干扰实验表明,共存的Ni、Mn对测定结果均无影响。

关键词

钴, P_{204} , 萃取光度分析法, 锂离子电池

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



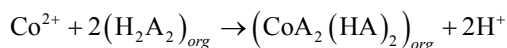
Open Access

1. 引言

钴是一种磁性硬金属,具有熔点高和稳定性好的优良特性,在航空航天、高温合金、电池、电器、机械制造、通讯等行业得到极其广泛的应用,钴被列为国民经济发展的一个重要战略物资之一[1]。所以研究金属钴的快速检测具有非常重要的意义。

目前常用于钴含量测定的方法主要有原子光谱法(原子吸收光谱法[2] [3]、电感耦合等离子体发射光谱法[4])和紫外-可见分光光度法[5]。原子光谱法具有选择性好、分析速度快的优点,但仪器价格比较昂贵。紫外-可见分光光度法具有分析成本低、方法普及性高等优点,但存在方法选择性差的缺点,显色过程受干扰离子的影响很大,在显色前需要进行预处理以消除干扰离子的影响,通常采用掩蔽剂进行掩蔽[5] [6]。

二(2-乙基己基)磷酸酯(P_{204})是一种常用的酸性有机磷萃取剂(结构式如图1),与钴离子能形成蓝色水不溶性配合物[7] (图2所示),将该有色物质用有机溶剂进行萃取,测定有机相的吸光度,可对钴进行定量分析。与传统的紫外-可见分光光度法相比,该方法具有线性范围宽(0~250 mg/L),抗干扰能力强等显著优势。通过简单的预处理,可以直接对实际样品中的钴进行测定。将新的萃取光度法用于锂离子电池正极材料浸出液中钴含量的测定,得到了满意的分析结果。 P_{204} 与钴形成配合物的反应式如下:



2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

数显水浴恒温振荡器(金坛市科兴仪器厂); V-5800 可见分光光度计(上海元析仪器有限公司);

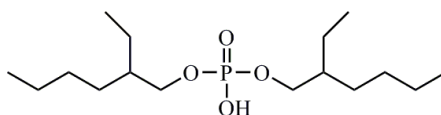


Figure 1. The structure of P₂₀₄

图 1. P₂₀₄ 的结构式

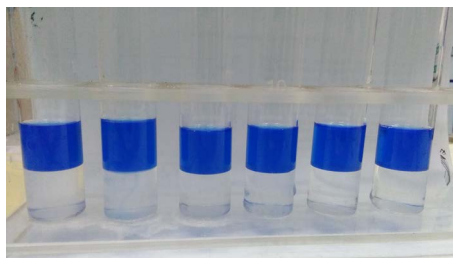


Figure 2. The picture of the blue complexes

图 2. 蓝色配合物的图片

FA1004B 电子天平(上海越平科学仪器有限公司); PB-10 型酸度计(赛多利斯科学仪器有限公司); 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); SpecterAA-240FS 原子吸收光谱仪(美国瓦力安技术中国有限公司); 磁力加热搅拌器(常州国华电器有限公司); 具塞比色管。

二(2-乙基己基)磷酸酯(P₂₀₄) (化学纯, 上海阿拉丁试剂公司); 磷酸三丁酯(TBP) (分析纯, 上海阿拉丁试剂公司); 环己烷、三氧化二钴、冰醋酸、氢氧化钠、氯化钠、30%双氧水、硫酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 锂离子电池正极材料由江西赣州飞尔科技有限公司提供; 实验用水均为二次蒸馏水。

钴标准溶液(10 g/L): 准确称取 3.5154 g 三氧化二钴, 加入 25 mL 硫酸溶解, 移入 250 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度。

2.2. 样品处理

称取 10 g 锂离子电池正极材料粉末于两口圆底烧瓶中, 加入 80 mL 3 mol/L 的 H₂SO₄, 后缓慢滴加 20 mL 30% H₂O₂ (粉料 2.0 mL/g), 滴加完成后温度设为 80℃, 在恒温磁力搅拌器的搅拌下反应 4 h [8] [9]。得到的浸出液用 2 mol/L 的 NaOH 调节 pH 至 4~5, 微量的 Fe、Al、Cu 等杂质转化为沉淀经过滤除去。滤液转移至 250 mL 容量瓶定容, 备用。经原子吸收光谱法测定, 锂离子电池正极材料浸出液中 Co、Ni、Mn 的浓度为别 16.1 g/L、4.5 g/L、2.5 g/L。

2.3. 测定方法

用环己烷稀释 P₂₀₄, 配制 1 mol/L 的 P₂₀₄ 溶液。在 1 mol/L 的 P₂₀₄ 溶液中, 按 1:0.7 的摩尔比加入一定体积 2 mol/L 的 NaOH 溶液, 在搅拌器上搅拌 1 h 后, 溶液转移至分液漏斗中分相, 弃去水相, 有机相用饱和 NaCl 溶液洗涤三次后静置至澄清, 得皂化率为 70% 的 P₂₀₄ 溶液, 备用[10] [11]。

取适量皂化率为 70% 的 P₂₀₄ 溶解于环己烷中, 使其浓度为 30 mmol/L, 加入 1%(v/v) 的 TBP 作相改性剂[12] [13], 得到有机相。将适量待测试液加入到 0.2 mol/L、pH 为 5.2~5.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液[14] 中, 待测水相。在待测水相中加入等体积有机相, 在 25℃、转速为 200 r/min 的条件下萃取 15 min, 再静置 10 min 后, 取蓝色有机相, 测定 627 nm 处的吸光度。

为保证测定结果的准确性, 待测试液在测定前, 需进行逐级稀释, 直至萃取后蓝色有机相的吸光度开始下降且位于标准曲线的线性范围之内, 以确定试液的稀释倍数。

3. 结果与讨论

3.1. 测定条件的选择

3.1.1. 吸收曲线

移取 10 g/L 钴标准溶液 1.00 mL 于 100 mL 的容量瓶中, 用 0.2 mol/L pH = 5.2~5.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液定容。按实验方法进行萃取, 以空白有机相作参比, 对萃取后的蓝色有机相进行波长扫描。得到的吸收光谱图如图 3, 最大吸收波长为 627 nm。

3.1.2. 酸度的影响

同样的实验条件下, 采用含钴或镍离子的单一水溶液, 在不同 pH 值的 HAc-NaAc 缓冲溶液中进行萃取试验, 钴和镍的萃取效率与水溶液 pH 的关系如图 4 所示。将钴、镍离子混合后进行萃取, 在 pH = 5.2~5.5 范围内, 钴可以完全被萃取, 而镍几乎不被萃取。

3.1.3. TBP 的用量

萃取过程中加入一定量的 TBP 可以防止第三相的形成。实验结果表明, 萃取过程中 TBP 的加入量在 0.5%~1% (v/v) 时, 萃取完成后分相快且两相界面清晰。经测定, 生成的蓝色有机相的吸光度数值稳定, 故选择 TBP 的加入量为 1%。

3.1.4. P₂₀₄ 皂化率和浓度的选择

考察了皂化率分别为 15%、30%、50%、70% 的 P204 的萃取效果如图 5 所示, 结果表明随着皂化率的增加, 钴的萃取效率依次增大, 同时皂化率为 70% 时, 有机相流动性适宜且能达到比较理想的萃取效果。P₂₀₄ 的浓度为 10 mmol/L、30 mmol/L、50 mmol/L 时, 均能实现对 0~250 mg/L 范围内钴的完全萃取, 且有机相吸光度与浓度的相关性良好, 但随着 P₂₀₄ 浓度的进一步增大, 同一试液对应的有机相吸光度下降, 灵敏度降低。综合考虑, 确定 P₂₀₄ 的皂化率为 70%, 浓度为 30 mmol/L。

3.1.5. 干扰离子的影响

锂离子电池正极材料的浸出液中含 Fe、Al、Cu、Co、Ni、Mn 等金属离子。Fe、Al、Cu 等金属离子

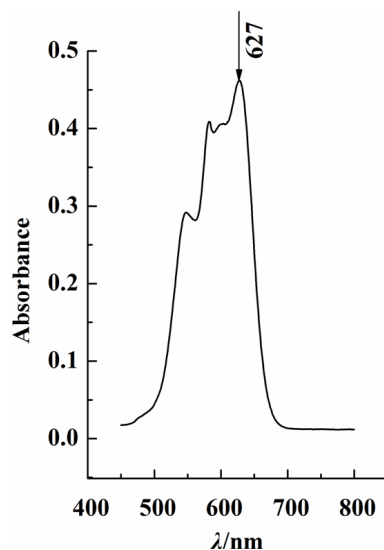


Figure 3. The absorption spectrum of blue organic phase

图 3. 蓝色有机相的吸收光谱图

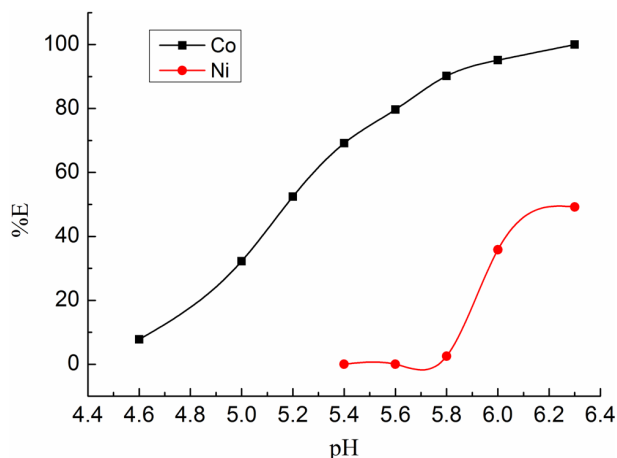


Figure 4. Effect of pH on extraction of Cobalt and Nickel

图 4. 钴镍萃取效率与水相 pH 的关系

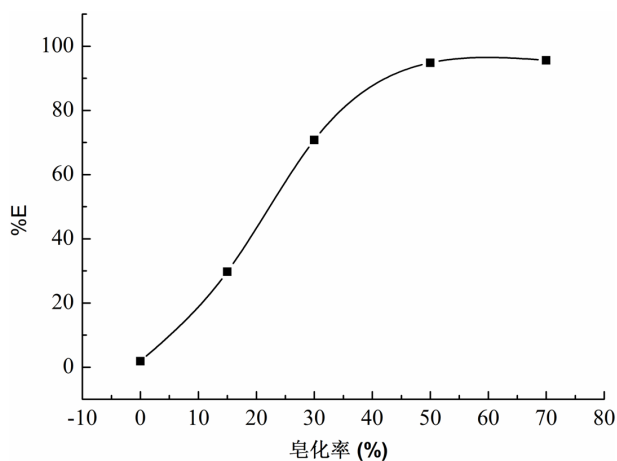


Figure 5. The absorption spectrum of blue organic phase

图 5. 蓝色有机相的吸收光谱图

在调节料液 pH 至 4~5 的过程中可转化为沉淀，经过滤除去。在 pH = 5.2~5.5 的条件下，Ni 几乎不被 P₂₀₄ 萃取，并且 Ni 与 P₂₀₄ 形成的绿色配合物在 627 nm 及附近无吸收；Mn 虽然可被 P₂₀₄ 萃取，但 Mn 与 P₂₀₄ 形成的配合物无色。所以料液中共存的 Ni、Mn 对 Co 的测定均无干扰。

3.2. 标准曲线的绘制

移取 10 g/L 的钴标准溶液 0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 mL 于 100 mL 容量瓶中，用 0.2 mol/L、pH = 5.2~5.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液定容至刻线，摇匀。在 5 支 25 mL 的具塞比色管中分别加入 5 mL 上述钴标准溶液及 5 mL 萃取剂。在 25℃、转速为 200 r/min 的条件下萃取 15 min，再静置 10 min 后，测定各标准溶液萃取后有机相在 627 nm 波长处的吸光度。标准曲线如图 6 所示。

3.3. 样品测定

锂离子电池正极材料浸出液用 0.2 mol/L、pH = 5.2~5.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液稀释 200 倍。在 25 mL 的具塞比色管中分别加入 5 mL 上述稀释液和 5 mL 萃取剂。在 25℃、转速为 200 r/min 的条件下萃取 15 min，再静置 10 min 后，测定萃取后有机相在 627 nm 波长处的吸光度，根据标准曲线，得稀释液中钴含量。

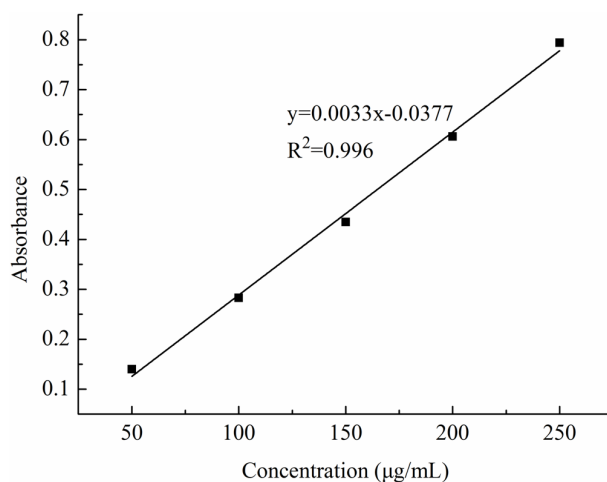


Figure 6. The standard curve of cobalt determination

图 6. 测定钴的标准曲线

Table 1. Recoveries and Average Recovery of cobalt in real sample

表 1. 锂离子电池正极材料浸出液中钴的加标回收率及平均加标回收率

Real Sample (mg/L)	Added (mg/L)	Found (mg/L)	Recovery (%)	Average Recovery (%)
80.50	40.00	113.70	94.36	95.74
	80.00	153.30	95.51	
	120.00	195.20	97.36	

对稀释液平行测定 6 次, 结果依次为 83.91 mg/L、82.22 mg/L、81.00 mg/L、81.35 mg/L、81.23 mg/L、80.46 mg/L, 平均值为 81.70 mg/L, 相对标准偏差 1.50%。经本方法测定, 该锂离子电池正极材料中钴的含量为 40.85%。

3.4. 加标回收试验

为验证方法的准确性, 对稀释 200 倍的锂离子电池正极材料浸出液进行加标回收试验, 结果见表 1。

4. 结论

以 P_{204} 与钴显色这一现象为基础, 建立了一种新的测定钴含量的萃取光度分析法。该方法具有良好的精密度和准确度, 且具有线性范围宽、抗干扰能力强等显著优势, 在钴含量的测定中有良好的应用前景。

参考文献 (References)

- [1] Jha, A.K., Jha, M.K., Kumari, A., *et al.* (2013) Selective Separation and Recovery of Cobalt from Leach Liquor of Discarded Li-Ion Batteries Using Thiophosphinic Extractant. *Separation and Purification Technology*, **104**, 160-166. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.11.024>
- [2] 毕雪艳. 火焰原子吸收法测定维生素 B₁₂ 片中钴的含量[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(5): 904-905.
- [3] 王毅. 国产原子吸收分光光度计测定硫化橡胶钴含量[J]. 当代化工, 2014, 43(9): 1900-1902.
- [4] 王艳君, 蒋晓光, 李卫刚, 等. ICP-AES 法测定红土镍矿中镍、钙、钛、锰、铜、钴、铬、锌与磷的含量[J]. 分析试验室, 2012, 31(9): 50-53.
- [5] 彭娟莹, 贾劲松, 王朝明. 分光光度法测定工业废水中的钴含量研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(4): 134-139.
- [6] 陈平, 张玲. 化学分析法测定 $LiCo_xMn_yNi_{1-x-y}O_2$ 中的钴含量[J]. 电池, 2009, 39(1): 56-57.

- [7] Wang, L.Y. and Lee, M.S. (2016) Solvent Extraction of Cobalt and Nickel from Chloride Solution by Mixtures of Acidic Organophosphorous Extractants and Amines. *Geosystem Engineering*, **19**, 261-265. <https://doi.org/10.1080/12269328.2016.1181577>
- [8] Wang, F., Sun, R., Xu, J., *et al.* (2016) Recovery of Cobalt from Spent Lithium Ion Batteries Using Sulphuric Acid Leaching Followed by Solid-Liquid Separation and Solvent Extraction. *RSC Advances*, **6**, 85303-85311. <https://doi.org/10.1039/C6RA16801A>
- [9] 陈亮, 唐新村, 张阳, 等. 从废旧锂离子电池中分离回收钴镍锰[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1192-1198.
- [10] 宋丽莎, 符裕, 王悦, 等. 稀土皂化 P₅₀₇-煤油有机相的制备及相关反应[J]. 稀土, 2014, 35(4): 6-12.
- [11] 桑雅丽, 崔荣荣, 刘春华, 等. P₅₀₇ 萃取分离钴、镍离子的实验研究[J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2015, 31(11): 3-5.
- [12] Fatmehsari, H., Darvishi, D., Etemadi, S., *et al.* (2009) Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni Solvent Extraction: A Thermodynamic and Empirical Approach. *Hydrometallurgy*, **98**, 143-147. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.010>
- [13] Liu, F.P., Liu, Z.H., Li, Y.H., *et al.* (2009) Recovery and Separation of Gallium(III) and Germanium(IV) from Zinc Refinery Residues: Part II: Solvent Extraction. *Hydrometallurgy*, **171**, 149-156. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.05.009>
- [14] Bidari, E. and Irannajad, M. (2014) Investigation of the Influence of Acetate Ions on Cadmium Extraction with D2EHPA. *Hydrometallurgy*, **144-145**, 129-132. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.02.004>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-1557, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aac@hanspub.org