

# 新癸酸钴中不同氧化态钴的分离及测定

程长明, 李毅, 朱林, 肖英, 陈春玉, 刘杨, 王玲

(西南化工研究设计院有限公司工业排放气综合利用国家重点实验室, 四川 成都 610225)

**摘要:** 研究新癸酸钴中不同氧化态钴分离及测定的方法。根据二价钴和三价钴与乙酰丙酮形成的配合物溶解性的不同, 实现不同氧化态钴的有效分离; 根据配合物稳定常数的不同, 利用络合滴定法, 测定新癸酸钴中二价钴含量。用本方法对自制及市售新癸酸钴样品的进行分离及测定取得满意的效果。

**关键词:** 新癸酸钴; 钴含量; 络合滴定法; 二价钴; 三价钴

钴盐粘合增进剂在橡胶工业中用作橡胶与钢丝帘线的粘合增进剂, 可用于子午线轮胎、橡胶钢丝输送带、液压输油管等橡胶-金属复合材料, 也可用于涂料工业等<sup>[1]</sup>。新癸酸钴作为一种高性能的钴盐粘合增进剂, 是当今粘合增进剂的主流产品, 其质量在很大程度上影响橡胶制品的性能<sup>[2]</sup>。加入新癸酸钴能够显著提高胶料的物理性能和橡胶与钢丝帘线老化前后的粘合性能, 缩短胶料的硫化时间<sup>[3]</sup>。随着子午线轮胎的迅猛发展, 新癸酸钴以其优良的性能, 已成为子午线轮胎生产不可缺少的材料<sup>[4, 5]</sup>。

## 1 钴含量测定方法

新癸酸钴中的钴离子以二价钴和三价钴的形式存在, 其中二价钴对橡胶和钢丝的粘合起促进作用, 而三价钴则会对粘合性能造成负面影响。当橡胶中的金属钴以高价氧化态存在时, 在轮胎等产品使用过程中通过自由基反应传递和释放活性氧原子, 氧化某些还原性配合物, 从而导致橡胶性能劣化<sup>[6]</sup>。因此, 对新癸酸钴中钴离子的存在形式及含量进行测定, 进而控制生产工艺中新癸酸钴中二价钴的含量具有重要意义。目前钴含量的测定方法主要有原子吸收光谱法<sup>[7]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[8, 9]</sup>、极谱法<sup>[10, 11]</sup>、色谱法<sup>[12]</sup>、化学发光法<sup>[13]</sup>、等离子体质谱法<sup>[14]</sup>、分光光度法<sup>[15, 16]</sup>和滴定法<sup>[17, 18]</sup>等。由于新癸酸钴中干扰物质多, 颜色深, 钴含量

较小, 因此以上方法在新癸酸钴检测中效果均不佳, 更无法用于不同氧化态钴含量的分离与测定。

目前对于新癸酸钴中不同氧化态钴含量的测定还处于探索阶段, 采用的方法有伏安法、碘量法、分光光度法等。伏安法作为一种电化学方法, 用于实际样品的测定具有局限性, 特别是对于含量较小和干扰物较多的工业样品难以准确测定, 同时其需要昂贵的电化学仪器并时常对仪器进行校正; 碘量法操作复杂, 干扰较大, 对操作人员要求较为严格; 分光光度法在实际工业样品的测试中存在与伏安法类似的局限性。

络合滴定法作为一种常用的分析方法, 可以测定包括钴在内的多种金属含量。与以上方法相比, 络合滴定法具有明显的优势, 其使用试剂简单, 设备价格低廉, 避免了繁琐的仪器校正和标准曲线绘制工作, 且操作简便, 易于推广, 适用于企业的日常测试。在络合滴定测定钴含量时, 当待测物中钴离子为二价钴和三价钴的混合物时, 测定的钴含量一般是指总钴含量。如果需要测定不同氧化态的钴含量, 则需要对待测物进行预处理。据报道<sup>[19]</sup>, 不同氧化态的钴离子能在较短时间内分别与乙酰丙酮反应生成溶解性不同的2种络合物: 易溶于水的乙酰丙酮钴(II)和易溶于有机溶剂乙酰丙酮钴(III)。根据2种配合物溶解性的不同, 可以有效分离测定新癸酸钴中不同氧化态的钴。乙酰丙酮钴(II)溶于水, 溶解度为 $4.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 乙酰丙酮钴(III)溶于有

机溶剂,在苯中的溶解度最大,为 $13.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,因此,水和苯是最佳的两相分离萃取溶剂。本工作利用这一原理,先将新癸酸钴与乙酰丙酮反应,不同氧化态的钴与乙酰丙酮形成2种不同的络合物,再以二次水和苯作为两相萃取溶剂,将乙酰丙酮钴(II)和乙酰丙酮钴(III)分离,即将新癸酸钴中的二价钴和三价钴分离;根据配合物稳定常数的不同,再用乙二胺四乙酸二钠络合滴定,测定水相溶液中的钴含量,即新癸酸钴中的二价钴含量;同时利用络合滴定法,测定新癸酸钴中的总钴含量;通过差值法,可计算得到新癸酸钴中三价钴的含量。

## 2 实验

### 2.1 试剂和溶液

#### 2.1.1 试剂

氯化钠、盐酸、冰乙酸、甲醇、六次甲基四胺、乙酰丙酮、乙酰丙酮钴(II)、苯、丙酸钴、氢氧化钴、七水硫酸钴,分析纯;乙二胺四乙酸二钠、基准锌、二甲酚橙,色谱纯。

#### 2.1.2 溶液

(1) 乙酸甲醇溶液:100 mL乙酸溶液与900 mL甲醇溶液混合。

(2) 六次甲基四胺缓冲溶液:称取200 g六次甲基四胺和100 g氯化钠,置于500 mL烧杯中,加入70 mL浓盐酸及适量水溶解后,移至1000 mL容量瓶中,用二次水定容。该溶液配制后放置数天使用。

(3) 乙二胺四乙酸二钠标准溶液:称取适量乙二胺四乙酸二钠溶于二次水中,配制得到浓度为 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液。

(4) 锌标准溶液:称取基准锌 $3.2700\text{ g}$ ,置于烧杯中,加入少量水润湿后,加入20 mL浓盐酸与基准锌反应完全后,转移到1000 mL容量瓶中,用二次水定容,得到浓度为 $0.0500\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的锌标准溶液。

(5) 二甲酚橙指示液:称取 $0.2000\text{ g}$ 二甲酚橙,用二次水溶解并定容至100 mL,保存于棕色滴定瓶中。

### 2.2 主要仪器

50 mL三角烧瓶,250 mL三角烧瓶,25 mL单刻度移液管,20 mL单刻度移液管,50 mL白色滴定管,125 mL梨形分液漏斗,分析天平等。

### 2.3 新癸酸钴中不同氧化态钴的分离

称取质量约 $0.15\text{ g}$ (精确到 $0.0001\text{ g}$ )的新癸酸钴粉末,用移液管移取5 mL乙酰丙酮,在50 mL三角烧瓶中振荡混合,使乙酰丙酮与新癸酸钴形成悬浊液,在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 油浴中加热反应5 min,取出冷却,在三角烧瓶中加入二次水(质量约 $60\text{ g}$ ,精确到 $0.0001\text{ g}$ ),混合均匀后转移至125 mL梨形分液漏斗中,用50 mL苯逐次润洗三角烧瓶后转移进入分液漏斗,小心振荡分液漏斗,并将分液漏斗静置过夜,待两相分离。

### 2.4 新癸酸钴中不同氧化态钴含量的测定

#### 2.4.1 总钴含量

按文献<sup>[18]</sup>测定新癸酸钴中的总钴含量,具体如下:称取新癸酸钴粉末约 $0.25\text{ g}$ (精确到 $0.0001\text{ g}$ ),置于250 mL三角烧瓶中,加入20 mL乙酸甲醇溶液,小心振荡使粉末完全溶解,用移液管移入25 mL乙二胺四乙酸二钠标准溶液,振荡混合5 min后,加入50 mL六次甲基四胺缓冲溶液,混合均匀后滴加数滴二甲酚橙指示液,用锌标准溶液滴定,溶液颜色转变为橙红色并保持30 s不变时为滴定终点,记录消耗的锌标准溶液体积。空白试验操作同上,仅不加入新癸酸钴粉末,记录空白试验中消耗的锌标准溶液体积。新癸酸钴中的总钴含量计算公式如下:

$$X_1 = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times M}{m_1} \times 1000 \times 100\%$$

式中, $X_1$ 为新癸酸钴中的总钴含量,%; $V_1$ 为滴定试样消耗锌标准溶液的体积,mL; $V_2$ 为空白试验消耗锌标准溶液的体积,mL; $c$ 为锌标准溶液的浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $m_1$ 为试样质量,g; $M$ 为钴的摩尔质量, $58.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

#### 2.4.2 不同氧化态钴含量

取适量新癸酸钴与乙酰丙酮反应并分离后的水相溶液(质量精确到 $0.0001\text{ g}$ ),采用上述测定总钴含量的方法进行测定,得到水相溶液中的钴(II)

含量。水相溶液中的钴(II)含量的计算公式如下:

$$X_2 = \frac{(V_2 - V_3) \times c \times M}{m_2} \times 1000 \times 100\%$$

式中,  $X_2$  为水相溶液中的钴(II)含量, %;  $V_3$  为滴定乙酰丙酮钴(II)水相溶液消耗锌标准溶液的体积, mL;  $m_2$  为乙酰丙酮钴(II)水相溶液的质量, g。

新癸酸钴中二价钴含量和三价钴含量可通过下式计算得到:

$$X_3 = X_2 \times \frac{m_2}{m_1}$$

$$X_4 = X_1 - X_3$$

式中,  $X_3$  为新癸酸钴中二价钴含量, %;  $X_4$  为新癸酸钴中三价钴含量, %。

### 3 结果与讨论

用以上方法对自制新癸酸钴及市售的3种新癸酸钴的总钴含量及二价钴含量进行了测定, 结果见表1。

表1 新癸酸钴盐中总钴含量及二价钴含量测定结果

试样	总钴含量/%	二价钴含量/%
1#新癸酸钴(北京某厂)	19.88	19.45
2#新癸酸钴(山东某厂)	20.53	19.88
3#新癸酸钴(河南某厂)	20.16	20.02
4#新癸酸钴(自制)	20.22	19.74

从表1可以看出, 4种新癸酸钴的总钴含量在19.8%~20.6%, 二价钴含量19.4%~20.1%。4种产品的二价钴含量均略低于总钴含量, 产品中的三价钴均不会对产品性能造成太大影响。也可以看出, 如果只考察总钴含量, 并不能反映出其真正发挥粘合增进性能的二价钴含量, 也可见二价钴含量测定的必要性。

### 4 结语

本工作根据乙酰丙酮与不同氧化态钴反应生成溶解性不同的配合物这一性质, 建立了一种分离测定新癸酸钴中不同氧化态钴含量的新方法, 从而实现了对新癸酸钴中二价钴含量这一关键指标的测

定, 为新癸酸钴的质量提供了新的评价方式。本方法在自制及市售新癸酸钴的钴含量测定中取得满意的效果。本方法操作简便, 试样需求量小, 试样处理简单, 使用仪器少, 能够广泛用于无机钴和有机钴类化合物中不同氧化态钴的分离测定。

### 参考文献:

- [1] 蒲启君.我国橡胶助剂现状与问题[J].橡胶工业, 2000, 47(1):40.
- [2] 王宏海.钴盐粘合增进剂在轮胎胎圈胶中的应用[J].轮胎工业, 2004, 24(5):275.
- [3] 周顺旭, 刘谦, 单国玲.钴盐对钢丝帘线与橡胶粘合性能的影响[J].轮胎工业, 1997, 17(12):722.
- [4] 黄家湛.有机钴盐增进橡胶/镀铜钢丝粘合的新机理假设[J].高分子材料科学与工程, 1991, 7(3):91.
- [5] 冯耀岭, 杨辉林, 冯立起, 等.橡胶粘合增进剂新癸酸钴RCo-1的合成及应用[J].轮胎工业, 2002, 22(1):29.
- [6] 王心满, 张洪学, 颜秉舟, 等.湿法钴盐粘合增进剂的合成及其特点[J].轮胎工业, 2007, 27(2):88.
- [7] 张源, 罗文鸿, 李惠.浊点萃取-石墨炉原子吸收法测定水样中痕量钴的研究[J].光谱学与光谱分析, 2005, 25(4):576-578.
- [8] 花哲峰.固体萃取ICP-AES测定多种微量元素研究[J].分析测试技术与仪器, 1999, 5(3):171.
- [9] 张丽微, 徐玉蓉, 张微, 等.ICP-AES法同时测定红土型镍矿中镍、钴、铁、镁研究[J].云南地质, 2010, 29(3):346.
- [10] 张明浩, 周春山, 李志红, 等.极谱法快速同时测定锌电解液中微量铜、镉、钴[J].分析化学, 2000, 28(8):997.
- [11] 王瑞琪, 徐刚.微波消解钴-丁二酮肟-亚硝酸钠极谱波测定猪肝中痕量钴[J].食品与机械, 2008, 24(1):115.
- [12] 高小茵, 黄齐林, 白红梅, 等.微柱高效液相色谱法测定环境样品中钴镍铜锌钒[J].冶金分析, 2006, 26(1):6.
- [13] 伍莉萍, 杨秀岑, 金靓, 等.流动注射化学发光法同时测定 $Mn^{2+}$ 和 $Co^{2+}$ [J].华西医学杂志, 1999, 14(4):245.

- [14] 刘湘生.电感耦合等离子体质谱法测定高纯氧化钇中杂质元素[J].分析化学, 1999, 27(7):782.
- [15] 何虹, 诸爱士.分光光度法测定混合液中Co(II)、Ni(II)含量分析[J].中国测试技术, 2007, 33(6):19.
- [16] 刘立行, 沈春玉, 许宝岩.2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚分光光度法测定原油及环烷酸钴中钴[J].冶金分析, 2006, 26(1):69.
- [17] 陈方平, 胡余沛, 荆运洁.镍钴电镀液中钴含量容量分析法的改进[J].实验室科学, 2009, 8(5):77.
- [18] HG/T 4073—2008, 《新癸酸钴》[S].
- [19] Jackson E H. The Separation and Determination of Cobalt (II) and Cobalt (III) [J]. Anal. Chim. Acta. 1969, 45:101.

## Separation and Determination of the Cobalt in Different Oxidation States in Cobalt Neodecanoate

Cheng Changming, Li Yi, Zhu Lin, Xiao Ying, Chen Chunyu, Liu Yang, Wang Ling  
(State Key Laboratory of Industrial Vent Gas Reuse, Southwest Research & Design Institute of Chemical Industry, Chengdu 610225, China)

**Abstract:** The separation and determination of the cobalt in different oxidation states in cobalt neodecanoate were investigated. The effective separation of divalent cobalt, Co (II), and trivalent cobalt, Co (III), was carried out by using acetylacetonate since the formed complexes had different solubility. The determination of Co (II) content in cobalt neodecanoate was carried out by using complexometric titration and based on the difference in stability constant of the complexes. Through this method, separation and determination of the cobalt in self-made and commercial neodecanoate cobalt samples were successfully achieved.

**Keywords:** neodecanoate cobalt; cobalt content; complexometric titration; divalent cobalt; trivalent cobalt



### 信息·资讯

## 燕山石化新碳五分离装置建成中交

日前, 中国石化北京燕山石油化工有限公司新的年产15万t碳五分离装置及其配套设施建成中交。项目于2012年5月开工建设, 主要包括碳五主体装置、碳五罐区、汽车装卸站、碳五罐区街区以及循环水、消防水、供电等系统配套设施。碳五分离装置是燕山石化的重点建设项目, 可对乙烯装置副产碳五馏分进行综合利用, 生产高附加值产品, 降低乙烯装置生产综合成本。装置投产后主要生产异戊二烯、间戊二烯、环戊二烯等。其中异戊二烯将作为公司年产3万t异戊橡胶装置的主要生产原料, 用于生产可替代天然橡胶的异戊橡胶。

崔小明