



中华人民共和国国家标准

GB/T 23273.1—2009

草酸钴化学分析方法 第1部分：钴量的测定 电位滴定法

Methods for chemical analysis of cobalt oxalate—
Part 1: Determination of cobalt content—
Potentiometric titration method

2009-01-05 发布

2009-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 23273《草酸钴化学分析方法》共 8 个部分：

- 第 1 部分：钴量的测定 电位滴定法
- 第 2 部分：铅量的测定 电热原子吸收光谱法
- 第 3 部分：砷量的测定 氢化物发生—原子荧光光谱法
- 第 4 部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法
- 第 5 部分：钙、镁、钠量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第 6 部分：氯离子量的测定 离子选择性电极法
- 第 7 部分：硫酸根离子量的测定 燃烧-碘量法
- 第 8 部分：镍、铜、铁、锌、铝、锰、铅、砷、钙、镁、钠量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

本部分为第 1 部分。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会归口。

本部分由金川集团有限公司负责起草。

本部分由北京矿冶研究总院、赣州钴钨有限公司参加起草。

本部分主要起草人：张发志、于乾勇、喻生洁、秦霞、吕庆成、林秀英、于力、汤淑芳、万建红、李能华、张秀香。

草酸钴化学分析方法

第 1 部分: 钴量的测定 电位滴定法

1 范围

GB/T 23273 的本部分规定了草酸钴中钴量的测定方法。

本部分适用于草酸钴中钴量的测定。测定范围: 30%~33%。

2 方法提要

试料用稀硝酸分解, 在柠檬酸盐氨性溶液中, 铁氰化钾溶液将钴(Ⅱ)氧化为钴(Ⅲ), 过量的铁氰化钾采用电位滴定法用钴标准滴定溶液进行返滴定。

3 试剂

如无特殊说明, 所用试剂均为分析纯试剂, 所用水为一次蒸馏水或相当纯度的水。

3.1 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

3.2 硝酸(1+1)。

3.3 柠檬酸铵氨性混合溶液: 称取 60 g 氯化铵, 120 g 柠檬酸铵溶于 500 mL 水, 加氨水(ρ 0.90 g/mL)至 1 000 mL, 混匀。

3.4 钴标准滴定溶液: 准确称取 2.000 0 g 金属钴(钴的质量分数 \geq 99.98%), 加入 20 mL 硝酸(3.2), 低温加热至完全溶解, 煮沸驱除氮的氧化物, 取下冷至室温, 用水冲洗表皿及杯壁, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 以水定容。此溶液 1 mL 含 2 mg 钴。

3.5 铁氰化钾标准溶液(ρ [$K_3Fe(CN)_6$]=20 g/L):

3.5.1 配制: 称取 20 g 铁氰化钾, 加约 250 mL 水溶解, 过滤后用水稀释至 1 000 mL, 摇匀, 贮存于棕色瓶中, 备用。

3.5.2 标定: 移取 15.00 mL 钴标准滴定溶液(3.4)(V_0), 于 150 mL 烧杯中, 加入 50 mL 柠檬酸铵氨性混合溶液(3.3), 准确加入 15.00 mL 铁氰化钾标准溶液(3.5.1)(V_2), 在自动电位滴定仪上(4.1), 插入电极(4.2), 在搅拌下, 按仪器设定的滴定终点识别程序或设定的终点电位, 用钴标准滴定溶液(3.4)滴定至终点电位(V_1)。

按式(1)计算铁氰化钾标准溶液对钴标准滴定溶液的滴定系数。

$$K = \frac{V_0 + V_1}{V_2} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

K ——滴定系数, 单位体积的铁氰化钾标准溶液消耗钴标准滴定溶液的体积数;

V_0 ——移取钴标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_1 ——返滴定所消耗钴标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_2 ——加入铁氰化钾标准溶液的体积, 单位为毫升(mL)。

取三个标定结果的平均值。滴定体积极差在 0.05 mL 范围内时, 取其平均值, 否则重新标定。

4 仪器

4.1 自动电位滴定仪, 附搅拌装置。

4.2 与仪器匹配的氧化还原复合电极,或指示电极—铂电极,参比电极—钨电极或 Ag/AgCl 等其他电极。电极的选择遵照厂家指导说明书。

5 分析步骤

5.1 试料

称取 1.000 g(*m*)试样,精确至 0.000 1 g。

5.2 测定

5.2.1 将试料(5.1)置于 250 mL 烧杯中,以少量水润湿。加入 20 mL 硝酸(3.2),加热溶解完全,取下,冷却。用水洗涤表皿及杯壁,煮沸,取下冷却。移入 100 mL(*V*)容量瓶中,以水定容。

5.2.2 分取 10.00 mL(*V*₃)试液(5.2.1)于 150 mL 烧杯中,加入 50 mL 柠檬酸铵氨性混合溶液(3.3),加入 15.00 mL(*V*₂)铁氰化钾标准溶液(3.5),于自动电位滴定仪上(4.1),插入电极(4.2),在搅拌下滴加(体积记录为 *V*₁)钴标准滴定溶液(3.4),按仪器设定的程序,滴定至终点电位。

5.3 终点电位的确定

5.3.1 移取 15.00 mL 钴标准滴定溶液(3.4)于 150 mL 烧杯中,加入 50 mL 柠檬酸铵氨性混合溶液(3.3),加入 15.00 mL 铁氰化钾标准溶液(3.5),于自动电位滴定仪上(4.1),插入电极(4.2),在搅拌下滴加钴标准滴定溶液(3.4),记录加入钴标准滴定溶液(3.4)的体积和相对应的电位值。当电位下降的变化较大时,减慢钴标准滴定溶液(3.4)滴加速度,应尽可能每次加入很小的量,继续滴加直至电位变化很小为止。

5.3.2 用加入的钴标准滴定溶液(3.4)体积为横坐标,对应的电位为纵坐标,绘制滴定曲线,以曲线突跃的中点处为终点电位。至少测定三次。建议在突跃点附近计算其一阶导数,可更精确地确定终点电位。

5.3.3 具有自动确定终点电位程序的自动电位滴定仪,可根据设定的程序自动滴定至终点。

6 分析结果的计算

按式(2)计算钴的质量分数 w_{Co} ,数值以%表示:

$$w_{Co} = \frac{(V_2 \cdot K - V_1) \cdot \rho_{Co} \cdot V \times 10^{-3}}{m \cdot V_3} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m——试料量,单位为克(g);

ρ_{Co} ——钴标准滴定溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V——试液的总体积,单位为毫升(mL);

*V*₁——返滴定所消耗钴标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

*V*₂——加入铁氰化钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

*V*₃——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

K——滴定系数,单位体积的铁氰化钾标准溶液消耗钴标准滴定溶液的体积数。

所得结果表示至小数点后两位。

7 精密度

7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(*r*),超过重复性限(*r*)的情况不超过 5%,重复性限(*r*)见表 1:

表 1 重复性限

%

钴的质量分数	30~33
r	0.30
注：重复性(r)为 $2.8S_r$, S_r 为重复性标准差。	

7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过 5%,再现性限(R)见表 2:

表 2 再现性限

%

钴的质量分数	30~33
R	0.35
注：再现性(R)为 $2.8S_R$, S_R 为再现性标准差。	

8 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品(当两者没有时,也可用控制标样替代),每周或每两周校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。