

三元电池废料中钴含量的测定-亚硝基红盐比色法

杨挺

江西睿达新能源科技有限公司

DOI:10.12238/eep.v7i3.1943

[摘要] 本实验是用盐酸硝酸溶解电池料试样,加入三氯化铁,滴加氨水至有氢氧化铁沉淀,再滴加硫酸至沉淀恰好溶解,加入亚硝基红盐,加热煮沸后加入硝酸,再煮沸取下冷却定容,在pH为5.5~6.0乙酸钠-柠檬酸三钠缓冲液介质中,与标准系列比色一同在分光光度计530nm波长处测量其吸光度。讨论了预处理、酸度、共存离子、络合剂加入量等对测定结果的影响。该方法测定钴含量范围在3.0%~30.0%,标准偏差为0.07~0.09%,加标回收率在98.7~102.7%,表明本法的准确度、精密度均能满足要求。

[关键词] 电池料; 比色法; 预处理; 钴含量

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A

Determination of cobalt content in ternary battery waste-nitroso-red salt colorimetric method

Ting Yang

Jiangxi Ruida New Energy Technology Co., LTD

[Abstract] Dissolve the battery sample with hydrochloric acid and nitric acid, add ferric chloride, drop ammonia water until there is ferric hydroxide precipitation, then drop sulfuric acid until the precipitation just dissolves, add nitroso red salt, heat and boil, add nitric acid, boil and take off the constant volume, in the pH 5.5~6.0 sodium acetate - sodium citrate buffer medium, The absorbance was measured at 530 nm wavelength along with the standard series colorimetry. The effects of pretreatment, acidity, coexisting ion and complexing agent addition on the determination results were discussed. The determination of cobalt content by this method is in the range of 3.0%~30.0%, the standard deviation is from 0.07%~0.09%, and its recycling rate of cobalt content is from 99.5% to 100.3%. The accuracy and precision of this method can meet the requirements.

[Key words] Battery material; Colorimetric method; Pretreatment; Cobalt content

在三元材料中,钴的作用在于可以稳定材料的层状结构,而且可以提高材料的循环和倍率性能,但过高的钴含量会导致实际容量降低;镍的作用在于提高增加材料的体积能量密度;锰的作用在于降低材料成本、提高材料安全性和结构稳定性。电池废料综合回收生产过程中如何快速准确测定钴含量显得尤为重要。电位滴定法^[1]和原子吸收法^[2]虽然操作简单,但存在其它元素的干扰,不适合于锂钴氧化物这样的高钴化合物的测定;而以硫氰酸铵为指示剂的容量法^[3],分析过程消耗大量的丙酮,滴定终点难以控制和判断;此外刘平^[4]等建立了重量法测定镍钴锰酸锂样品中镍、钴、锰含量,邓攀^[5]等采用EDTA滴定法测定了三元正极材料中的镍、钴、锰总量,沉淀除锰后差减得出钴含量,这些方法存在测量范围较小,容易产生误差。本文采用亚硝基红盐比色法测定三元电池废料中钴含量,适用于含量范围3.0%~30.0%三元电池废料中钴含量的测定。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

硫酸(1+1):取500ml浓硫酸在搅拌下缓慢注入水中,流水冷却,以水稀释至1L。混匀。

氨水(1+1):取500ml浓氨水在搅拌下缓慢注入水中,以水稀释至1L。混匀。

三氯化铁(100g/L):称取三氯化铁100g于容器中,加40mL盐酸(1+1),以水稀释至1L。混匀。

硝酸(1+1):每1000 mL硝酸(1+1),加50mL磷酸,混匀。

乙酸钠-柠檬酸三钠缓冲液:称取150g乙酸钠及150g柠檬酸三钠混合溶于水,以水稀释至1000 mL。

亚硝基红盐溶液(2g/L):称取亚硝基红盐2g溶于1000mL水中。

钴标准贮存溶液(1000ug/ml):直接购买国标,此溶液1mL含1000ug钴。

钴标准溶液(100ug/mL):移取10mL钴标准贮存溶液(1000ug/ml)置于100mL容量瓶中,以水稀释至刻度。混匀。此溶液1mL含100 ug钴。

碳硫分析仪：布鲁克碳硫分析仪

N2S型可见分光光度计：上海仪电分析仪器有限公司，带1cm的吸收池。

除非另有说明，本规程所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T6682规定的三级及三级以上纯度的水。

1.2 实验方法

1.2.1 试样处理

称取2~3g试样（精确至0.0002g）置于50mL瓷坩埚中，于700℃马弗炉内焙烧1h（除有机和碳），取出冷却。将试料转移至300mL高脚烧杯内，用浓盐酸冲洗坩埚，盐酸用量体积控制在30mL左右，放置电热板上低温加热10min，加入15mL浓硝酸，继续分解并蒸至近干，取下稍冷，用水冲洗杯壁，加水至50mL加热煮沸，取下冷却，移入200mL容量瓶，以水稀释至刻度，摇匀，过滤备用。

对于不含有机和碳的试料，可免去马弗炉焙烧这一步骤，直接将试料置于30mL的高脚杯中，加30mL浓盐酸，15mL浓硝酸，加热溶解即可。

1.2.2 试液测定

按表1移取上述滤液置于100mL烧杯中，加入2滴三氯化铁，滴加氨水至有氢氧化铁沉淀，再滴加硫酸（1+1）至沉淀恰好溶解，加入10mL乙酸钠-柠檬酸三钠缓冲液、10mL亚硝基红盐，加热煮沸1min~2min，加入8mL硝酸（1+1），再煮沸2min，取下冷却。移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。在pH为5.5~6.0乙酸钠介质中，钴与亚硝基红盐形成可溶性红色络合物，与标准系列比色一同在分光光度计530nm波长处测量其吸光度。

表1 定容体积与分取体积

钴质量 (%)	定容体积 (V ₁)	稀释倍数/f	分取体积 (V ₂)
3.0%~6.0%	200mL	20	5mL
7.0%~11.0%	200mL	25	3mL
12.0%~24.0%	200mL	50	3mL
25.0%~30.0%	200mL	50	2mL

1.2.3 工作曲线绘制

移取0.0mL、0.50mL、1.0mL、2.0mL钴标准溶液（200ug/mL）分别置于一组100mL烧杯中，按照试样测定步骤加入试剂处理，于分光光度计上530nm波长处，用1cm吸收池，以空白试液做参比，测量其吸光度。以钴质量（ug）为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

1.2.4 钴含量计算

钴含量以钴的质量分数W₁计，数值以%表示，按下式（1）计算：

$$W_1 = \frac{\rho \times V_1 \times f}{m \times V_2 \times 10^6} \times 100\% \quad (1)$$

式中：ρ 从工作曲线上查得试样溶液中钴的质量，单位为

微克（ug）；V₁试验溶液定容的体积，单位为毫升（mL）；f试验溶液稀释的倍数；V₂试验溶液分取的体积，单位为毫升（mL）；m试料质量的数值，单位为克（g）。平行测定结果之差的绝对值不大于0.4%。取平行测定结果的算术平均值为报告结果。

2 结果与讨论

2.1 样品的预处理

本文中样品主要针对镍钴锰酸锂电池料，样品的预处理方法对钴元素的测定至关重要，可以说镍钴锰酸锂中钴含量测定结果的准确与否，在很大程度上取决于样品预处理的成功与否。由于电池废料多数含碳量高，首先来样通过碳硫分析仪进行碳硫元素分析，对含碳量高的样品放入已升温至700℃马弗炉中焙烧1h，拿出冷却至室温后消解。消解中最重要的是酸溶剂的选择^[6]，分别用盐酸、硝酸溶解试样，为了加快试样溶解加入少量过氧化氢，过量的过氧化氢在加热过程中蒸发掉，对测定结果无影响，本实验加入1mL过氧化氢，如试料中铝的含量较高，可适当延长加热时间，还可补加适量硝酸。试样若有溅跳，加入0.5g氟化铵。

2.2 酸度的影响

注意调整酸度，发色时的酸度低于pH2.5时，钴与试剂上生成红色络合物。

2.3 共存离子对实验结果的影响

三元电池料钴溶解后的主要金属离子为Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺、Li⁺、Fe³⁺、Cu²⁺、Al³⁺等。其中铁、镍、铜与试剂作用生成有色络合物，干扰钴的测定。当铁含量较高时，可在显色后的溶液中，加入0.2g抗坏血酸将铁掩蔽。同时亚硝基红盐与铜及镍生成络合物比与钴生成络合物较早，当有这些金属存在时，就大大增加了亚硝基红盐的消耗，试样中铜及镍的含量如果超过5mg时，就应该将亚硝基红盐的浓度增加一倍。

2.4 络合剂的加入量

因亚硝基红盐本身略有黄色，加入量须保持一致。同时煮沸时间控制一致。加硝酸后煮沸以控制1min为宜，以防钴与亚硝基红盐的络合物被破坏。

2.5 时间与避光的影响

试样加入络合剂后不同时间放置以及避光保存后和标准系列同时测定，实验结果表明，样品处理后应及时上机分析检测。

表2 时间与避光的影响

时间 (h)	避光		不避光
	标准值 (%)	测定值 (%)	测定值 (%)
1	24.65	24.60	24.57
4	24.65	24.52	24.48
8	24.65	24.45	24.39
16	24.65	24.35	24.30

3 样品分析

称取同一标准样品2.5g(准确至0.0002g)6份,按实验方法进行,其钴含量分析结果见表3,加标回收结果见表4。

表3 样品分析结果(n=6, Co%)

样品编号	标准值(%)	测得值(%)	标准偏差	相对标准偏差(%)
标样1	13.65	13.74	0.07	0.51
标样2	26.79	26.68	0.09	0.34

表4 加标回收率分析结果

样品编号	样品中钴含量(%)	钴加入值(%)	钴测得值(%)	回收率(%)
1#	5.83	2.58	2.65	102.7
2#	19.37	8.62	8.51	98.7

4 结论

由表3及表4可知,本方法用于测定二次电池料中的钴含量,测量范围广,其标准偏差为0.07~0.09%,加标回收率在98.7~

102.7%。表明本法的准确度、精密度均能满足要求,是一种分析电池料中钴含量的实用分析方法。

[参考文献]

[1]李焕春,王民贤.镉镍电池正极物质中钴含量的测定[J].电源技术,2001,25(4):289-290.

[2]叶红,王吉德,岳凡,等.氧合配合物中钴的测定[J].新疆大学学报(理工版),2001,18(2):191-195.

[3]曹善文,鲁守叶,王友记,等.容量法测定草酸钴的钴含量[J].精细石油化工,2001,(1):61-62.

[4]刘平,樊勇利.化学分析法测定 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中的镍、钴、锰含量[J].电源技术,2008,11(4):75-78.

[5]邓攀,常德民,姚文俐,等.三元正极材料中镍钴锰含量的化学分析测定[J].化学试剂,2016,38(2):47-50.

[6]章福平,李沅,丁乐,等. LiCoO_2 样品的消解及溶液中钴含量的测定[J].电池工业,2008,13(3):282-285.

作者简介:

杨挺(1983—),男,汉族,湖南省娄底市人,研究生,工程师,研究方向:分析化学。