

Na₂EDTA 返滴定法测定铜镍合金中的镍含量

祁玉静^{1,2} 范丽新^{1,2}

(1. 北矿检测技术有限公司, 北京 102628;

2. 金属矿产资源评价与分析检测北京市重点实验室, 北京 102628)

摘 要 采用 Na₂EDTA 返滴定法测定铜镍合金中的镍含量, 用柠檬酸钠、硫代硫酸钠和酒石酸作掩蔽剂, 丁二酮肟沉淀分离, 以二甲酚橙为指示剂, 加入过量的 Na₂EDTA, 用氯化锌标准溶液返滴定, 能很好地分离铜及其他杂质的干扰。方法用于测定铜镍合金中的镍含量, 测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=9$)为 0.046%~0.24%, 加标回收率为 99.3%~101%。能够满足日常样品的检测要求。

关键词 EDTA 返滴定; 铜镍合金; 镍

中图分类号: O655.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2021)02-0062-04

Determination of Nickel in Crude Copper by Na₂EDTA Back Titration

QI Yujing^{1,2}, FAN Lixin^{1,2}

(1. BGRIMM MTC Technology Co., Ltd., Beijing 102628, China;

2. Beijing Key Laboratory for Evaluation and Testing of Metallic Mineral Resources, Beijing 102628, China)

Abstract The content of nickel in crude copper was determined by Na₂EDTA back titration. Sodium citrate, sodium thiosulfate and tartaric acid were used as hiding agents. Dimethylglyoxime was precipitated and separated. Xylenol orange was used as indicator and excessive Na₂EDTA was added to back titration with zinc chloride standard solution. The interference of copper and other impurities can be separated by this method. The relative standard deviation (RSD, $n=9$) of the test results is 0.046%—0.24% and the recovery 99.3%—101%. It could meet the test requirement of daily samples.

Keywords EDTA back titration; copper nickel alloy; nickel

前言

铜镍合金里含有铜和镍, 有金属光泽, 铜和镍又是无限固溶, 从而形成连续的固溶体, 他们之间不论彼此的比例是多少, 而恒为 α -单项合金。当铜镍合金里随着镍的含量上升, 铜镍合金的颜色会越来越

偏向白色。另外, 铜镍合金呈现的颜色为银白色, 所以铜镍合金也称为白铜。

铜和镍含量较高, 测定方法一般为 Na₂EDTA 滴定法, 而镍铜合金化学分析方法是利用电解法除铜, 除铜过程比较繁琐, 而本文是利用柠檬酸钠、硫代硫酸钠和酒石酸作掩蔽剂, 丁二酮肟沉淀分离, 加

收稿日期: 2020-6-29 修回日期: 2020-7-12

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发重点专项(2016YFF0102500)

作者简介: 祁玉静, 女, 助理工程师, 主要从事金属、矿石中无机元素的分析研究。E-mail: qiyujing602@163.com

引用格式: 祁玉静, 范丽新. Na₂EDTA 返滴定法测定铜镍合金中的镍含量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2): 62-65.

QI Yujing, FAN Lixin. Determination of Nickel in Crude Copper by Na₂EDTA Back Titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 62-65.

入过量的 Na₂EDTA,用氯化锌标准溶液返滴定^[1]。铜镍合金中有少量的铁、铅、钴、锌、镍、砷、锑、锡、铋和氧等杂质,此方法主要消除高含量铜的干扰,用硫代硫酸钠主要掩蔽铜、酒石酸、柠檬酸掩蔽杂质,用丁二酮肟乙醇溶液主要沉淀分离镍,从而准确地测定铜镍合金中镍的含量。

1 实验部分

1.1 主要试剂与设备

氟化氨(分析纯)、氯化铵溶液(300 g/L)、酒石酸溶液(300 g/L)、盐酸(1+1)、氨水(1+1)、硝酸(2+3)、硫酸(1+1)、柠檬酸钠溶液(300 g/L)过滤后使用,硫代硫酸钠溶液(200 g/L)过滤后使用,丁二酮肟乙醇溶液(10 g/L),二甲酚橙指示剂(5 g/L),电热恒温水浴锅。

EDTA 标准滴定溶液 $[C(H_2Y_2^-)=0.03 \text{ mol/L}]$:称取 Na₂EDTA(C₁₀H₁₄O₈N₂Na·3H₂O)于 1 L 大烧杯中,加热溶解,冷却至室温,移入 5 L 试剂瓶中,以水定容,放置 24 h 后进行标定。

氯化锌标准溶液:称取金属锌 2.400 0 g,于 500 mL 烧杯中,缓慢加入 50 mL 盐酸(1+1),低温加热溶解,冷却至室温,调节 pH=5 左右,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水定容。

镍标准溶液(1 mg/mL):称取 1.000 0 g 金属镍,加入 20 mL 硝酸(2+3),加热溶解完全并蒸至稠状,加入 10 mL 硫酸(1+1),加热蒸至冒三氧化硫白烟,冷却。用水冲洗表皿及杯壁,再加热蒸至冒三氧化硫白烟,冷却。加水约 100 mL,加热使盐类溶解,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容。

Na₂EDTA 标准滴定溶液的标定:移取 30.00 mL Na₂EDTA 标准溶液 4 份,于 500 mL 烧杯中,加水至 150 mL 左右,滴加氨水(1+1)调至 pH=5 左右,加入 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液、10 mL 硫代硫酸钠、2 mL 氟化氨、加 3~4 滴二钾酚橙为指示剂,用氯化锌标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙红色,即为终点。

按式(1)计算 Na₂EDTA 标准滴定溶液对镍的滴定浓度 C:

$$C = \frac{\frac{m}{M} \times V_3}{V_4} \quad (1)$$

式中:C 为 Na₂EDTA 标准滴定溶液对镍的滴定系数, mol/L; m 为称取金属锌质量, g; V₃ 为标定时消耗氯化锌标准滴定溶液的体积, mL; V₄ 为标

定时所加入 Na₂EDTA 标准滴定溶液的体积, mL。M 为锌的摩尔质量, g/mol, 平行标定 4 份, 结果保留 4 位有效数字。

1.2 实验方法

称取 2.00 g 试样(分筛样品按分筛后的质量比合称,精确到 0.000 1 g)样品置于 400 mL 缩口烧杯中,以少量水润湿,缓慢加入 40 mL 硝酸(2+3),盖上表面皿,待剧烈反应停止后,置于电热板上低温加热使其完全溶解,取下。用水洗涤表面皿及杯壁,加入 2 mL 溴饱和溶液,置于电热板上低温蒸至溴完全挥发无残留,取下,冷至室温^[2]。

将其移入 250 mL 容量瓶中(如有残渣,需过滤)用水洗涤烧杯及表面皿,用水稀释至刻度,摇匀。移取 25.00 mL 试液于 500 mL 烧杯中,加入 20 mL 酒石酸溶液,20 mL 柠檬酸钠溶液,加热煮沸,缓慢加入 50 mL 硫代硫酸钠溶液,用氨水溶液调节溶液 pH=8~9,在慢慢不断搅拌下加入 40 mL 丁二酮肟乙醇溶液,置于 70 °C 电热恒温水浴锅上保温 30 min。

用中速定量滤纸过滤,用热水吹洗表面皿及杯壁 2~3 次,并洗涤沉淀 8~10 次。用盐酸(1+1)溶解,溶解到原烧杯中。溶解完全后,用热水和盐酸(1+1)交替洗净。

将烧杯盖上表面皿置于电热板上蒸至小体积,加入 5 mL 硝酸,2 mL 高氯酸。蒸至近干,取下,加入 2 滴硫酸,洗涤表面皿及杯壁,至电热板上煮沸,取下。

溶液用氨水(1+1)调节至 pH=5 左右,加入 25 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,加入 10 mL 硫代硫酸钠,2 mL 氟化氨,冲洗杯壁,加水至 150 mL。加入 10~30 mL Na₂EDTA 标准溶液,加 3~4 滴二钾酚橙为指示剂,加入过量的 Na₂EDTA,用氯化锌标准溶液进行反滴定^[2-4]。

镍含量计算公式为见式(2):

$$\omega_{Ni} = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2) \times 58.69 \times V_{总}}{V_5 \times m} + W_{Ni} \times 100 \quad (2)$$

式中:C₁ 为 Na₂EDTA 标准滴定溶液的浓度, mol/L; C₂ 为氯化锌标准滴定溶液的浓度, mol/L; V₁ 为 Na₂EDTA 标准滴定溶液所消耗的体积, mL; V₂ 为氯化锌标准滴定溶液所消耗的的体积, mL; V_总 为试液的总体积, mL; V₅ 为分取试液的体积, mL; ω_{Ni} 为光谱测得的镍的质量分数; m 为试料的质量, g; 58.69 为镍的摩尔质量, g/mol。所得的计算结果

表示至小数点后两位。

2 结果与讨论

2.1 沉淀时 pH 值的选择

本实验用镍标准溶液测定的回收率来确定沉淀的 pH 值,当 pH 在 8~9 时,镍和丁二酮肟乙醇溶液完全沉淀,与钴、铜、铁、锰、钼、铬、钨、等元素分离,移取 20 mg 镍标准溶液(1 g/L)分别调节至不同的 pH 值,加入 30 mL 丁二酮肟乙醇溶液,按实验方法进行测定,得到镍的含量见表 1。

表 1 铜镍合金中镍的 pH 值选择

Table 1 pH value selection of nickel in copper nickel alloy

pH 值	测得镍量/mg
4	19.79
5	19.83
6	19.85
7	19.86
8	20.05
9	20.01
10	20.15

表 1 结果表明,当丁二酮肟镍沉淀 $\text{pH} < 7$ 时测得镍的含量偏低,在 pH 值大于 10 时,实验测得的镍含量偏高,故而将丁二酮肟沉淀镍的 pH 值在 8~9,以确保实验结果的准确性。

2.2 丁二酮肟用量的选择

主要分离合金中的钴、铅等元素,丁二酮肟乙醇溶液加入量过少,不能使镍沉淀完全,结果偏低;加入过多则比较浪费试剂。为考察丁二酮肟乙醇溶液加入量对镍的沉淀分离效果选择最佳用量,移取 20 mg 的镍标准溶液(1 g/L)分别加入不同量的丁二酮肟乙醇溶液,沉淀分离镍并进行测定,结果见表 2。

表 2 铜镍合金中丁二酮肟加入量的选择

Table 2 Selection of the amount of dimethylglyoxime in copper nickel alloy

丁二酮肟用量/mL	测得镍量/mg
10	19.70
15	20.09
20	20.08
30	20.11
40	20.11
50	20.10
60	20.08
70	20.09

表 2 结果说明,加入 20 mL 丁二酮肟乙醇溶液可以将 20 mg 镍沉淀完全。铜镍合金的镍含量一

般小于 25%,所以加入 30 mL 丁二酮肟乙醇溶液可以把样品中的镍沉淀完全。可根据镍的大概含量来计算,1 mg 镍需加入 6~7 mL 为宜。

2.3 沉淀保温温度的选择

移取含 20 mg 的镍标准溶液,采用不同的保温温度来测定镍的含量,测定结果见表 3。

表 3 铜镍合金中沉淀保温温度的选择

Table 3 Selection of precipitation holding temperature in copper nickel alloy

温度/℃	测得镍量/mg
40	20.37
50	20.40
60	20.13
70	20.15
80	20.31

表 3 结果说明,当铜镍合金的沉淀保温温度低于 50 ℃和高于 80 ℃时,测定结果偏高,保温温度控制在 60~70 ℃时结果相对于比较稳定,因而选择 60~70 ℃。

2.4 硫代硫酸钠加入量的选择

主要加入硫代硫酸钠来掩蔽铜,移取含 20 mg 的镍标准溶液,分别往里加入不同体积的硫代硫酸钠,测定结果见表 4 所示。

表 4 铜镍合金中硫代硫酸钠加入量的选择

Table 4 Selection of sodium thiosulfate content in copper nickel alloy

硫代硫酸钠用量/mL	测得镍量/mg
30	20.31
40	20.25
50	20.08
60	20.10
70	20.11

表 4 结果说明,当硫代硫酸钠的加入量在 30~40 mL 时测得的镍量结果偏高,硫代硫酸钠不能完全掩蔽掉铜。当硫代硫酸钠的加入量大于 50 mL 时就可以能掩蔽大多数铜的干扰,所以硫代硫酸钠最少加入量为 50 mL。实验中分两次加入硫代硫酸钠溶液:第一次如表 4 所示加入 50 mL 硫代硫酸钠溶液掩蔽大多数铜;在第二次调节 pH 值时又加入硫代硫酸钠溶液,把未完全掩蔽掉的铜继续掩蔽进行滴定,从而进行两次掩蔽铜可以达到很好的效果。

2.5 保温时间的选择

移取含 20 mg 的镍标准溶液,采用不同的保温时间来测定镍的含量,测定结果见表 5。

表 5 铜镍合金保温时间的选择

Table 5 Selection of holding of copper nickel alloy	
保温时间/min	测得镍量/mg
10	19.98
20	20.10
30	20.06
40	20.00
50	20.05

表 5 结果说明,保温时间对丁二酮肟镍的影响不是很大,保温时间 10 min 时沉淀颗粒比较细,过滤时间较长。方法选择保温时间为 30 min。

2.6 精密度实验

采用 3 个样品的铜镍合金进行 9 次测定,测定结果如表 6 所示。

表 6 精密度实验

Table 6 The precision test($n=9$)												/%
样品编号		测定值								平均值	标准偏差	相对标准偏差
1#	10.89	10.91	10.97	10.95	11.00	11.05	10.87	11.03	10.90	10.952	0.005	0.046
2#	15.34	15.25	15.39	15.40	15.25	15.30	15.37	15.34	15.39	15.326	0.025	0.22
3#	22.44	22.41	22.55	22.50	22.46	22.38	22.52	22.42	22.38	22.45	0.030	0.24

测定铜镍合金中镍含量的相对标准偏差为 0.046%~0.24%,能够满足日常样品的检测要求。

2.7 加标回收实验

按照本实验方法,分别向同一样品中加入不同量的镍标准溶液进行加标回收实验,测得结果见表 7。

表 7 加标回收实验

Table 7 The recovery test				
样品编号	原镍量/mg	加入镍量/mg	测得镍量/mg	回收率/%
1#	10.89	10.00	20.82	99.3
1#	10.89	20.00	30.90	100
2#	22.55	10.00	32.66	101
2#	22.55	15.00	37.51	99.7

实验表明,铜镍合金中测定镍的加标回收率在 99.3%~101%,满足日常样品的测定要求。

3 结论

本方法经过分离,用 Na₂EDTA 返滴定法测定样品能够很好地分离杂质,方法简便快捷,结果准确度和精密度高,加标回收率在 99.7%~100%,结果较满意。

参考文献

[1] 北京矿冶研究总院. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北

京:冶金工业出版社,1989:68-69.
Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy. Analysis manual of ore and nonferrous metals[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,1989.
[2] 常守勤,冯秀梅,陈君,等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍基耐蚀合金中镍[J]. 中国无机分析化学,2020,10(2):59-62.
CHANG Shouqin, FENG Xiumei, CHEN Jun, et al. Determination of nickel content in Ni-based corrosion-resistant alloys by microwave digestion-inductively coupled plasma emission method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2020,10(2):59-62.
[3] 欧朝接,吴琼婧,韦东,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定稻谷中铬、镍、铜、砷、镉、铅的含量[J]. 中国无机分析化学,2019,9(2):5-8.
OU Chaojie, WU Qiongjing, WEI Dong, et al. Determination of chromium, nickel, copper, arsenic, cadmium and lead in rice by ICP-MS with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2019,9(2):5-8.
[4] 韩晓. 碱熔-ICP-AES 测定电镀废弃物中的镍[J]. 中国无机分析化学,2020,10(1):66-69.
HAN Xiao. Determination of nickel in electroplating waste by alkali fusion-ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2020,10(1):66-69.