

异辛醇萃取容量法测定锂*

陈 静 仪

本工作是为分析锂化合物中锂的含量而进行的。锂以氯化锂形式为异辛醇萃取使之与钾、钠分离。用银量法测定氯化锂。测量范围是 1—5 毫克锂，精密度为 $\pm 0.5\%$ 。

关键词 异辛醇萃取，银量法，锂。

一、引 言

毫克量锂的测定大都用重量法及容量法。前者操作麻烦、费时、精度也不高^[1]。G.R. Waterbury 等^[2]提出异辛醇萃取分离，电位滴定测定 42—85 毫克锂，方法精密度较好。

我们采用异辛醇一次萃取氯化锂使之与钾、钠分离，同时将文献^[2]上加大量丙酮混溶改为在萃取后的异辛醇中加入少量水，使氯化锂转入水相。并提出在水和有机相共存下以四氯化碳作凝聚剂，比文献^[3]中用较大量氯仿和醋酸分层更快，观察终点更方便。然后加过量硝酸银，铁(III)作指示剂，用硫氰酸钾回滴过量硝酸银。对几个主要条件进行了试验，制定了较为简便的测定毫克量锂的方法。

二、试剂与仪器

标准氯化锂溶液：8.00 毫克氯化锂/毫升。用二级碳酸锂按 Caley^[4]方法进行纯化。称取 1.3937 克经纯化并烘干过的碳酸锂于 50 毫升高型烧杯中，用水湿润，滴加 6N 盐酸溶解，盐酸稍过量，然后在电热板上 ($135 \pm 5^\circ\text{C}$) 蒸干，以水溶解残渣并转入 200 毫升容量瓶中，冲稀至刻度。

氯化钾、氯化钠混合液：二级。浓度为 (10 毫克氯化钾 + 10 毫克氯化钠)/毫升。

标准硝酸银溶液：二级，0.2N。溶解 16.98 克硝酸银于 500 毫升二次蒸馏水中，保存在棕色瓶内。用标准氯化锂溶液按分析样品同样的步骤进行标定。

硫氰酸钾溶液：二级，0.1N。用硝酸银标定其相对浓度。硫酸铁铵：二级，饱和 0.5N 硝酸溶液。四氯化碳：二级。

可调电热板；30 毫升烧杯；200 毫升三角烧瓶；玻璃小球及尖头玻璃搅拌棒等。

移液管及滴定管均经校正。

三、操作 步 骤

用移液管准确移取约含 15 毫克氯化锂溶液于 30 毫升烧杯中，加入 0.05 毫升氯化钾*

* 本工作完成于 1965 年。

及氯化钠混合液。在电热板上蒸发浓缩至约 0.2 毫升（注意防止局部蒸干）。稍冷，放入 2、3 粒玻璃小球，加 10 毫升异辛醇。在 $135 \pm 5^\circ\text{C}$ 电热板上加热到小球开始跳动，立即用玻璃搅拌棒不断搅动小球及水溶液至水相消失同时残渣在烧杯底结晶出来。再继续加热 1 分钟，冷至室温，用倾注法将上部溶液小心地倾入 200 毫升锥形瓶内。残渣用异辛醇洗三次，每次 0.7 毫升，洗涤的异辛醇同样倾入瓶内。加 4 毫升水，摇荡约 1.5 分钟至两相透明。加 20 毫升四氯化碳，准确取入过量约 1 毫升的硝酸银溶液。摇荡，加 1 毫升饱和硫酸铁铵指示剂，用硫氰酸钾溶液滴定至橙红色出现用力摇荡不消失为止。

四、条件实验

1. 试剂量对测定的影响 用移液管准确移取含 2.5 毫克锂的标准氯化锂溶液，放入 200 毫升锥形瓶内，加 10 毫升异辛醇，4 毫升水，摇荡约 1.5 分钟，接着按操作步骤中测定部分进行。改变其中之一试剂量，结果列于表 1。

表 1 试剂量的影响

编 号	试 剂	加入量,毫升	加入锂量,毫克	测得锂量* 毫克
1	四氯化碳	0	2.550	2.601
		5		2.573
		10		2.546
		15		2.546
		20		2.546
2	异辛醇	10	2.550	2.546
		15		2.551
		20		2.546
3	指示剂	0.5	2.550	2.437
		1.0		2.546
		1.5		5.560
		2.0		2.560

* 每个数据均为三次测定平均值。

由上表看出四氯化碳 10—20 毫升，异辛醇 10—20 毫升，指示剂 1.0—2.0 毫升对测定无影响。

2. 氯化钾、氯化钠的影响 按操作步骤，改变氯化钾和氯化钠加入量结果列于表 2。

表 2 氯化钾，氯化钠的影响

KCl 加入量,毫克	NaCl 加入量,毫克	加入锂量,毫克	测得锂量*,毫克
0	0	2.360	2.309
0.5	0.5		2.360
1.0	1.0		2.364
2.0	2.0		2.361
3.0	3.0		2.360

* 至少二次测定平均值。

测定 2.360 毫克锂时, 同时存在氯化钾与氯化钠量各从 0.5 毫克到 3 毫克结果一样, 但无氯化钾和氯化钠存在时纯氯化锂的萃取测定结果偏低。因此样品分析中采用预先外加 0.5 毫克氯化钾、0.5 毫克氯化钠, 得到了满意的分离结果。

3. 不同锂量的精密度 按操作步骤改变氯化锂加入量, 测定结果如表 3。

表 3 不同锂量的精密度

加入锂量, 毫克	测得锂量, 毫克	平均值±标准偏差(S), 毫克	精密度, %
0.917	0.918	0.917±0.0046	±0.5
	0.923		
	0.912		
	0.914		
	0.918		
2.357	2.364	2.358±0.005	±0.3
	2.361		
	2.354		
	2.354		
	2.361		
4.977	5.001	4.981±0.012	±0.3
	4.988		
	4.977		
	4.983		
	4.963		
4.977			

五、样品分析

在十万分之一天平上称取一定量锂化合物样品(碳酸锂、氯化锂、氢化锂、氟化锂或氯化锂等), 用 1:1 盐酸溶解, 把锂化合物全部转化为氯化锂(若样品为氯化锂就不必转化, 若为氟化锂则需用盐酸转化 5—6 次), 蒸干除去过量盐酸, 用水溶解残渣并转入容量瓶稀释到一定体积, 按上述操作步骤用移液管取样分析。结果如表 4。

表 4 样品分析结果

样品名称	取样量(W_0), 毫克	测得锂量, 毫克	测得锂化合物百分含量($W \pm S$), %*
浓缩 LiOH	5.99	0.993	62.8±0.2
浓缩 LiCl	8.89	1.280	98.1±0.4
天然 LiF	9.74	2.598	99.7±0.49
浓缩 LiF	10.23	2.423	97.5±0.2

*注 1. 此结果为三次测定平均值; 2. 测定结果的计算如下: $W = \frac{(NV)_{AgNO_3} \times M}{W_0} \times 100\%$

式中 W_0 ——取样量(毫克); V_{AgNO_3} ——与 LiCl 作用之 $AgNO_3$ 体积; 即 $V_{总} - V_{过量}$ (毫升); M ——锂化合物分子量。浓缩 LiOH; 浓缩 LiCl; 浓缩 LiF 中 6Li 丰度分别为 89.8%; 90.2% 和 90.6%。

六、注 意 事 项

1. 凡是能用盐酸转化为氯化锂的锂化合物皆可用本方法测定。
2. 硝酸银溶液浓度用标准氯化锂溶液按分析样品同样的步骤进行标定，可以避免方法的系统误差。
3. 用异辛醇加热萃取时，控制温度在 $135 \pm 5^\circ\text{C}$ 是很重要的。温度过高或加热时间过长易引起氯化锂的水解，使结果偏低。
4. 电热板的温度是用测量 30 毫升烧杯内的 20 毫升异辛醇的温度来表示的。注意电热板上的温度可能不均匀。
5. 硫氰酸铵与硝酸银溶液的相对浓度以及硝酸银的浓度须一周标定一次。

参 考 文 献

- [1] Ю. И. Остроушко, Литий, его Химия и технология, р. 81 (1960).
- [2] G. R. Waterbury et al., *Anal. Chem.*, 30, 1627 (1958).
- [3] I. M. 柯尔蜀夫, 容量分析, 第二卷 p. 220.
- [4] Caley and Elving, *Inorganic Synthesis*, Vol. 1, McGraw-Hill, New York, 1939.

(编辑部收到日期: 1983 年 1 月 24 日)

(上接第 425 页)

这两个边界条件或均取反射边界或均取周期边界，在物理上是等效的。但在实际上，反射边界条件易于收敛，而周期边界条件不易收敛，有时会出现振荡。特别当 θ_0 角较小，而 $\Delta\theta$ 网格取点较稀少，边界影响较强时更为如此。例如取 $\theta_0=3^\circ$ ， $\Delta\theta=0.5^\circ$ ，即 θ 取六区时，收敛不好。表 5 列出了棒内中子通量分布，取 $\theta_0=30^\circ$ ，网格点为 12×30 ，等权求积集 ES_6 计算的，并与蒙特卡罗法比较^[6]可以看出当黑体的散射份额(e_s/e_t)较小时， S_6 的计算结果与蒙特卡罗结果相差较大，而当黑体散射份额较大时结果接近，表明计算低散射黑体时由于每次碰撞有较多的中子被吸收，则应该取更高阶的 S_N 作计算才会取得精度较高的结果。

小结。通过上述诸例计算表明，二维 S_N 计算程序 TDA 1 及等权求积集能够提供足够精度，满足大多数实际问题的要求。粗网格的灵活分区法有助于加速迭代收敛。

参 考 文 献

- [1] 陈克娜, 索长安, TDA 1: 用离散坐标法解二维中子输运方程程序, 内部资料(1982).
- [2] K. D. Lathrop and F. W. Brinkley, LA-4432(1970).
- [3] BSS-5, ANL-7416, Suppl. 1(1972).
- [4] BSS-13, ANL-7416, Suppl. 2(1977).
- [5] BSS-12, ANL-7416, Supp 1.2(1977).
- [6] B. G. Carlson, LA-5952(1975).

(编辑部收到日期: 1982 年 3 月 30 日)