

EDTA 滴定法测定镍镁合金中镍和镁

陆娜萍, 年季强, 张良芬, 顾 锋

(江苏省(沙钢)钢铁研究院, 江苏张家港 215625)

摘 要:建立了 EDTA 络合滴定法测定镍镁合金中镍和镁含量的分析方法。试样以硝酸、滴加盐酸溶解, 分取一定体积的试液, 加柠檬酸掩蔽铁离子, 以丁二酮肟沉淀镍, 用硝酸和高氯酸破坏沉淀剂, 以紫脲酸铵作指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定镍含量; 同时, 另取部分试液, 以铜试剂预先分离镍基体, 并以盐酸羟胺、氰化钾、三乙醇胺等掩蔽剩余干扰离子, 以铬黑 T 为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定镁含量。对沉淀剂进行探讨, 结果表明, 测定镍时, 加沉淀剂丁二酮肟与其络合沉淀, 选择性较好; 而测定镁时, 选择铜试剂络合沉淀基体镍和其他干扰离子, 滤液可直接用于镁离子的测定, 干扰少。对镍镁合金样品中镍、镁含量进行多次平行测定, 相对标准偏差(RSD, $n=6$)分别为 0.23%~0.57%和 0.76%~0.90%。并模拟镍镁合金的主要成分及含量合成试样溶液进行测定, 结果与理论值一致。将方法应用于镍镁合金实际样品分析, 结果与参照方法结果一致。

关键词:镍镁合金; 镍; 镁; 乙二胺四乙酸二钠(EDTA); 滴定法

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2016)01-0062-05

镍镁合金是由金属镍和金属镁通过高温熔炼手段得到的中间合金(二元合金), 一般镍质量分数为 70%~90%, 镁质量分数为 10%~30%, 同时含有少量的碳、硫、铁、铝、铜、锰等元素。目前, 镍镁合金在电力、冶金等行业有广泛的应用。镍镁合金可用作镍氢电池负极材料^[1-2], 而冶金上主要作为球化剂^[3-4], 可用于生产轧辊的工作层和芯部, 以改变石墨状态、增加轧辊的硬度。因此, 对镍镁合金中镍、镁等主成分的准确检测尤为重要。

目前, 还没有镍镁合金的国家标准分析方法。通常, 高含量镍的测定主要采用丁二酮肟重量法和 EDTA 滴定法^[5-6]。这两种方法都需先使镍元素沉淀分离后再测定, 但重量法需经过多次灰化灼烧至恒重后称量, 步骤冗多且耗时较长。高含量的镁测定主要采用 EDTA 或 EGTA 滴定法^[7-8]。目前已有文献^[9]报道了 EDTA 滴定镍镁合金中高含量镁的分析方法, 但此方法的称样量相对较少, 且对高含量镍的测定方法也未做讨论。本文在测定镍镁合金中镍含量时, Ni^{2+} 与丁二酮肟络合生成沉淀, 从而与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子分离, 以硝酸和高氯酸破坏沉淀剂, 以氨-氯化铵缓冲溶液控制溶液

pH 值在 10 左右, 紫脲酸铵做指示剂, 用 EDTA 标准溶液准确滴定镍含量; 在测定镁含量时, 分别进行了丁二酮肟和铜试剂沉淀分离镍基体对比试验, 确定了采用铜试剂沉淀分离基体镍及 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等干扰离子, 再以盐酸羟胺、氰化钾、三乙醇胺等做掩蔽剂, 以铬黑 T 做指示剂, EDTA 标准溶液滴定镁含量, 从而建立了 EDTA 滴定镍镁合金中高含量镍、镁的分析方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

钙标准溶液: 1 mg/mL, 称取 2.497 2 g 预先经 105 °C 干燥的基准碳酸钙($w=99.95\%$), 置于 250 mL 烧杯中, 加 20 mL 水, 加 20 mL 盐酸至完全溶解, 煮沸除去二氧化碳, 冷却, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀; 镍标准溶液: 0.750 2 mg/mL, 称取 0.375 1 g 纯镍($w=99.99\%$), 于 250 mL 烧杯中, 加入 20 mL 硝酸(2+3), 盖上表皿, 微热溶解, 冷却后移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀; 镁标准溶液: 1 mg/mL, 称取 1.658 2 g 预先经 850 °C 灼烧 30 min 并冷至室温的基准氧化

收稿日期: 2015-02-11

作者简介: 陆娜萍(1982-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事冶金分析工作; E-mail: zgzig0303@163.com

镁置于 150 mL 烧杯中, 加入 10 mL 盐酸(1+1)溶解, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀; 铁、铝、铜、锰标准溶液(钢研纳克检测技术有限公司): 1 000 $\mu\text{g/mL}$; EDTA 标准溶液: 0.015 mol/L, 称取 5.8 g EDTA 于 200 mL 水中, 在电炉上低温加热, 冷却, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀, 并以 1 mg/mL 钙标准溶液标定; 柠檬酸溶液: 50 g/L; 氰化钾; 盐酸羟胺; 三乙醇胺(1+2); 丁二酮肟溶液: 10 g/L 乙醇溶液; 铜试剂: 10 g/L, 现用现配; 铜试剂洗液: 2 g/L; 紫脲酸铵指示剂: 称取 1 g 紫脲酸铵及 100 g 氯化钠研磨, 研细并均匀后贮存于磨口瓶中; 铬黑 T 指示剂: 称取 1 g 铬黑 T 与 100 g 氯化钠研磨, 研细并均匀后贮存于磨口瓶中; 甲基橙指示剂: 2 g/L; 硝酸; 硝酸(1+1); 盐酸; 高氯酸; 氨水(1+99); 氨-氯化铵缓冲溶液: pH 10, 称取 67.5 g 氯化铵溶于水, 加浓氨水 570 mL, 以水稀释至 1 L, 摇匀。

实验所用试剂除特殊说明外均为分析纯, 实验用水为蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 试样的溶解

准确称取 0.200 0 g 试样, 置于 500 mL 烧杯中, 盖上表皿, 加入 35 mL 硝酸(1+1)加热溶解, 滴加 20 滴盐酸, 待试样完全溶解后, 冷却, 移至 250 mL 容量瓶, 用水稀释至刻度, 混匀, 定容。此试液作为测定镁、镍的储备液。同时做空白试验。

1.2.2 镍含量的测定

分取 100.00 mL 储备液于 500 mL 烧杯中, 加入 20 mL 柠檬酸溶液, 加入 1 滴甲基橙指示剂, 以氨水中和试液至弱碱性(pH 8), 再以乙酸调节试液至微酸性(pH 5~6), 加热试液至 70~80 $^{\circ}\text{C}$, 缓缓加入丁二酮肟溶液, 按每 15 mg 镍加 10 mL 丁二酮肟溶液的量加入, 并过量 5 mL 使镍沉淀完全, 稍放置, 趁热以中速滤纸过滤, 并以氨水(1+99)洗涤沉淀及滤纸各 2~3 次, 将滤纸连同沉淀置于 500 mL 锥形瓶中, 加入 25 mL 硝酸、5 mL 高氯酸, 加热至冒高氯酸烟, 并蒸发至近干, 取下稍冷加 60 mL 水, 加热使盐类溶解。待试液冷却后加 5 mL 氨-氯化铵缓冲溶液, 适量紫脲酸铵指示剂, 以 0.015 mol/L EDTA 标准溶液滴定至试液由黄色变为紫色为终点, 记取读数为 V_1 。

1.2.3 镁含量的测定

分取 50.00 mL 储备液于 250 mL 烧杯中, 以氨水调节 pH 6~7, 边搅拌边加入 20 mL 铜试剂, 摇

匀, 放置 30 min, 中速滤纸过滤于 500 mL 锥形瓶中, 以 2 g/L 铜试剂洗液洗涤烧杯及沉淀 3~5 次。于滤液中投入一小片刚果红试纸, 以氨水调节至刚果红试纸呈红色, 加 0.1 g 盐酸羟胺、0.1 g 氰化钾, 5 mL 三乙醇胺, 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液, 加入适量铬黑 T 指示剂, 以 0.015 mol/L EDTA 标准溶液滴定至试液由暗红色变为亮蓝色为终点, 记取读数为 V_2 。

1.3 结果计算

Ni 和 Mg 含量按照式(1)、(2)计算。

$$w(\text{Ni})/\% = \frac{(V_1 - V_{01}) \times c \times 58.69}{m \times \frac{100.00}{250}} \times 100 \quad (1)$$

$$w(\text{Mg})/\% = \frac{(V_2 - V_{02}) \times c \times 24.32}{m \times \frac{50.00}{250}} \times 100 \quad (2)$$

式中: V_1 为滴定试液中镍消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL; V_{01} 为滴定空白试液中镍消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL; V_2 为滴定试液中镁消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL; V_{02} 为滴定空白试液中镁消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL; 58.69 为镍的摩尔质量, g/mol; 24.32 为镁的摩尔质量, g/mol; c 为 EDTA 标准溶液的浓度, mol/L; m 为称样量, g。

2 结果与讨论

2.1 溶样条件的选择

称取 0.200 0 g 镍镁合金样品, 对溶样条件进行了选择和优化。试验发现, 单纯加入盐酸难以使样品溶解完全。考虑到镍镁合金是由金属镍和金属镁通过高温熔炼而得, 根据合金较易溶于氧化性酸的特性, 实验选择硝酸进行溶样, 并对不同浓度硝酸的溶样效果进行比较, 发现与硝酸相比, 硝酸(1+1)对样品的分解速度较快。采用硝酸(1+1)分解试样的过程中, 滴加少量盐酸, 可大大地缩短溶样时间。试验也尝试采用加入盐酸溶样, 滴加少量硝酸的方法, 虽然也可将试样溶解, 但反应过程相当缓慢, 耗时较长。硝酸(1+1)的用量试验表明: 当其用量为 25~35 mL 时, 样品溶解完全, 测得镍、镁含量最大且稳定, 因此, 实验优先选用硝酸(1+1)并滴加少量盐酸溶样。

2.2 指示剂选择

在 1.2.3 节, 分别试验了铬黑 T 指示剂和酸性

铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂对 EDTA 滴定镁时,终点的指示效果。结果表明,铬黑 T、酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂都可指示滴定终点的到达,但采用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂时,溶液由暗红色变为灰绿色,变色十分缓慢;而采用铬黑 T 指示剂,溶液由紫红色变为纯蓝色,终点变化清晰且敏锐。故选用铬黑 T 作为镁的滴定指示剂。

2.3 测定镍的沉淀剂选择

丁二酮肟是 Ni^{2+} 的专属沉淀剂,丁二酮肟中 4 个氮原子以正方平面的构型分布并与 Ni^{2+} 配位络合,生成鲜红色的难溶螯合物沉淀。对高含量镍的分析,常用方法为丁二酮肟沉淀-EDTA 滴定法和丁二酮肟重量法。但重量法需将沉淀烘干、灼烧,反复灼烧恒重,步骤较多,过程繁琐。而若采用 EDTA 络合滴定镍,则 EDTA 对镍的络合稳定常数高,选择性好,干扰影响程度小。本实验在柠檬酸掩蔽 Fe^{3+} 等离子后的氨性溶液中,将丁二酮肟沉淀-EDTA 滴定法应用于分析镍镁合金样品,其测定结果与丁二酮肟重量法的测定结果基本一致。同时考虑方便操作,优先选用丁二酮肟沉淀-EDTA 滴定法。

2.4 测定镁的沉淀剂选择

镁和镍都能与 EDTA 进行络合反应,镁与 EDTA 的络合稳定常数为 8.7,镍与 EDTA 的络合稳定常数为 18.62,相差较大。但当镍、镁共存时,为了准确测定镁含量,需先分离 Ni^{2+} 。本文在 1.2.2 节试验了丁二酮肟络合分离 Ni^{2+} 后的滤液,用于以 EDTA 直接络合滴定镁。试验发现,在分离基体镍后的滤液中,加入铬黑 T 指示剂后,溶液呈蓝色,此为铬黑 T 指示剂自身颜色;另取 2 mL 1 mg/mL 镁标准溶液,加入 5 mL 丁二酮肟溶液作对比试验,加

入铬黑 T 指示剂后溶液呈蓝色。由此可知,丁二酮肟与镁的络合能力比铬黑 T 与镁的络合能力强,且溶液中的 Mg^{2+} 被滤液中的丁二酮肟完全络合,以致加铬黑 T 指示剂后,溶液中没有游离的 Mg^{2+} 与铬黑 T 络合,而使溶液直接显示铬黑 T 的自身蓝色。

因铜试剂具有与 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子生成沉淀,从而使重金属离子与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等碱土元素离子及稀土分离的特性,故实验中采用铜试剂预先将高含量的 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等离子沉淀分离,滤液直接用于镁的定量分析。试验表明,选择铜试剂沉淀分离基体镍,消除了镍的干扰,保证了镁测定结果的准确度。

2.5 掩蔽剂的选择及加入量

镍镁合金中的干扰杂质主要有铁、铝、铜、锰等,这些杂质在合金中的质量分数小于 1%。柠檬酸与酒石酸具有类似的掩蔽作用,但柠檬酸在近中性溶液中可掩蔽多种金属离子,在 1.2.2 节中,在沉淀分离镍之前,预先加入 20 mL 柠檬酸溶液用于掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 等离子,防止其与丁二酮肟生成沉淀,影响测定结果。在 1.2.3 节,在分离镍基体的滤液中加入三乙醇胺、盐酸羟胺、氰化钾掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 及剩余的 Ni^{2+} ,进一步保证了镁测定结果的准确度和精密性。

2.6 精密度试验

选取 2 个镍镁合金样品,按照选定的实验方法对试样中的镍和镁分别进行 6 次平行测定,结果见表 1。由表 1 可见:镍测定结果的相对标准偏差 (RSD) 为 0.23%~0.57%;镁测定结果的 RSD 为 0.76%~0.90%。

表 1 镍镁合金中镍、镁的测定结果

Table 1 Determination results of nickel and magnesium in Ni-Mg alloy

样品编号 Sample No.	元素 Element	测定值 Found $\omega/\%$	平均值 Average $\omega/\%$	相对标准偏差 ($n=6$) RSD/ $\%$
1#	Ni	79.79, 80.76, 80.89, 81.10, 80.65, 80.83	80.67	0.57
	Mg	15.53, 15.62, 15.80, 15.47, 15.44, 15.44	15.55	0.90
2#	Ni	78.33, 78.54, 78.20, 78.37, 78.69, 78.26	78.40	0.23
	Mg	16.82, 16.89, 17.13, 16.96, 17.04, 16.80	16.94	0.76

3 样品分析

镍镁合金中镍质量分数为 70%~90%,镁质量分数为 10%~30%,同时含有少量的碳、硫、铁、铝、铜、锰等元素,这些杂质在合金中的质量分数远小于 1%。分别分取 2 份 100.00 mL 镍标准溶液和

10.00 mL 镁标准溶液于 250 mL 容量瓶中,配制合成样品标配-1 和标配-2 溶液(镍和镁的参考值分别为 88.24%、11.76%),其中在标配-2 中分别补加 2.00 mL 铁、铝、铜、锰标准溶液用于模拟合成样品标配-2 中干扰离子,然后按 1.2.2 和 1.2.3 定量分析测定镍、镁含量。另取编号为 3# 的实际样品,按

实验方法分别测定镍、镁。同时, 分别采用参考方法^[10-11](镍采用重量法, 镁采用铜试剂分离 EDTA 络合滴定法)进行方法对照试验, 结果见表 2。

表 2 合成镍镁合金样品中镍、镁的测定结果

Table 2 Determination results of nickel and magnesium in synthetic Ni-Mg alloy samples

样品编号 Sample No.	测定值 Found $\omega/\%$		对照方法测定值 Found by contrast method $\omega/\%$	
	Ni	Mg	Ni	Mg
	标配-1	88.01	11.74	88.11
标配-2	88.17	11.73	88.04	11.75
3#	90.33	9.67	90.45	9.64

4 结语

采用硝酸、滴加盐酸加热溶样, 分取溶液加柠檬酸去除干扰离子后, 以丁二酮肟沉淀镍, 沉淀处理后即可分析镍含量; 部分溶液通过加入铜试剂、盐酸羟胺、氰化钾、三乙醇胺等分离去除主量和微量元素干扰后可定量分析镁; 镍、镁均以 EDTA 络合滴定, 从而实现镍镁合金中镍、镁的联合测定。方法满足测定实际样品中镍、镁的准确度和精密密度要求。

参考文献:

[1] 刘文斌, 徐光亮, 贾志华, 等. 不同制样方式对氢化燃烧合成 Mg_2NiH_4 的影响[J]. 功能材料, 2005, 36(5): 677-683.
LIU Wen-bin, XU Guang-liang, JIA Zhi-hua, et al. Effect of different making pattern on combustion synthesis of Mg_2NiH_4 [J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(5): 677-683.

[2] 肖学章, 陈长聘, 王新华, 等. Mg-Fe-Ni 非晶储氢电极材料的微结构和电化学性能[J]. 物理化学学报, 2005, 21(5): 565-568.
XIAO Xue-zhang, CHEN Chang-pin, WANG Xin-hua, et al. Microstructure and electrochemical properties of amorphous Mg-Fe-Ni hydrogen storage electrode material [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2005, 21(5): 565-568.

[3] 吴小雄, 房敏, 戎军. 稀土镁球化剂的选择与应用[J]. 金属加工: 热加工, 2014(3): 87-89.
WU Xiao-xiong, FANG Min, RONG Jun. Selection and application of rare earth magnesium nodularizer[J].

Metal Working, 2014(3): 87-89.

[4] 王晓靖. 各种常用球化处理工艺对比[J]. 造型材料, 2004, 28(4): 35.
WANG Xiao-jing. Comparison of different magnesium treatment processes[J]. Molding Materials, 2004, 28(4): 35.

[5] 王珏, 阮代钺, 张秀, 等. 丁二酮肟重量法测定镍磷铁中的镍[J]. 山东化工, 2014, 43(2): 68-71.
WANG Yu, RUAN Dai-yan, ZHANG Xiu, et al. Determination of nickel in nickel phosphorus iron by dimethylglyoxime gravimetric method[J]. Shandong Chemical Industry, 2014, 43(2): 68-71.

[6] 阮代钺, 覃光举, 周骏宏. EDTA 直接滴定法测量镍磷铁中镍的测定条件研究[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2013(6): 42-45.
RUAN Dai-yan, TAN Guang-ju, ZHOU Jun-hong. Study of condition by EDTA direct titration method for determination of nickel in nickel phosphorus iron[J]. SP&BMH Related Engineering, 2013(6): 42-45.

[7] 蒋劳, 任立新, 孙思哲, 等. 络合滴定法测定球墨铸铁脱氧剂中钙镁钡[J]. 冶金分析, 2013, 33(6): 59-62.
JIANG Lao, REN Li-xin, SUN Si-zhe, et al. Determination of calcium, magnesium and barium in ductile iron deoxidizer by complexometric titration[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(6): 59-62.

[8] 曹玉红, 高卓成, 王慧卿, 等. 碳镁球团复合脱氧脱硫剂中 CaO 、 MgO 、 SiO_2 的测定[J]. 山东冶金, 2013, 35(4): 41-43.
CAO Yu-hong, GAO Zhuo-cheng, WANG Hui-qing, et al. Determination of CaO , MgO and SiO_2 in carbon-magnesia pellet composite deoxidizing and desulfurizing agent[J]. Shandong Metallurgy, 2013, 35(4): 41-43.

[9] 姜霞. EDTA 络合滴定法测定镍镁合金中镁[C]//第四届全国高速分析学术交流会论文集. 无锡: 中国分析仪器学会高速分析专业委员会, 2012.

[10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 223. 25—94 钢铁及合金化学分析方法 丁二酮肟重量法测定镍量[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.

[11] 国家机械工业局. JB/T 4394—1999 稀土镁合金 稀土总量、硅、镁的化学分析方法: 铜试剂分离 EDTA 络合滴定法测定镁量[S]. 北京: 机械工业部机械标准化研究所, 1999.

Determination of nickel and magnesium in nickel-magnesium alloy by EDTA titrimetry

LU Na-ping, NIAN Ji-qiang, ZHANG Liang-fen, GU Feng

(Analysis & Characterization Center, Institute of Research of Iron & Steel, Jiangsu Province/Sha-Steel, Zhangjiagang 215625, China)

Abstract: The analysis method of nickel and magnesium contents in nickel-magnesium alloy by EDTA complexometric titration was established. The sample was dissolved with nitric acid and hydrochloric acid. A certain volume of solution was sampled to precipitate nickel with dimethylglyoxime by adding citric acid to mask the iron ions. Then, the precipitating agent was destroyed by nitric acid and perchloric acid. The content of nickel was titrated with EDTA standard solution using murexide as indicator. Meanwhile, a certain volume of solution was sampled to pre-separate nickel matrix with cuprisone. The residual interference ions were masked by adding hydroxylamine hydrochloride, potassium cyanide and triethanolamine. The content of magnesium was determined with EDTA standard solution using chrome black T as indicator. The precipitating agent was discussed. The results showed that the addition of dimethylglyoxime for complex-precipitation of nickel exhibited good selectivity. During the determination of magnesium, the cuprisone was selected to precipitate nickel matrix and other interference ions. The content of magnesium ions in filtrate could be directly determined with little interference. The content of nickel and magnesium in nickel-magnesium alloy sample was determined for several times. The relative standard deviation (RSD, $n=6$) was 0.23%-0.57% and 0.76%-0.90%, respectively. The main components and content in nickel-magnesium alloy was simulated to synthesize sample solution for determination. The found results were consistent with the theoretical values. The proposed method was applied to the analysis of actual nickel-magnesium alloy sample, and the determination results were consistent with the reference method.

Key words: nickel-magnesium alloy; nickel; magnesium; EDTA; titrimetry