

文章编号:1673-9981(2012)04-0291-04

Na₂EDTA 滴定法测定镍钴铝酸锂中的铝

罗茜, 谭静进, 谢明宏

佛山市邦普循环科技有限公司, 广东 佛山 528244

摘 要:经盐酸溶解、苯甲酸铵分离后,采用 Na₂EDTA 滴定法,测定镍钴铝酸锂中的铝含量.通过条件实验得出最佳分离条件:溶液 pH 值为 3.5,陈化温度为 80 ℃,陈化时间为 25 min.同时通过精密度及准确度实验验证,该法的相对标准偏差(RSD)为 2.27%,回收率为 99.00%~106.13%.表明,该法可实现镍钴铝酸锂中铝的准确测定.

关键词: 苯甲酸铵;Na₂EDTA;铝;镍钴铝酸锂

中图分类号: O655.2 **文献标识码:** A

镍钴铝酸锂(LiNi_xCo_yO₂, $x > y > 0$ 且 $x + y = 1$)为钴酸锂的一种衍生物,其优点是容量高,缺点为循环性能及耐过充性能差,但掺杂铝后形成的镍钴铝酸锂(LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O₂, $x > y > 0$ 且 $x + y < 1$)却克服了上述缺点.然而,如果铝的掺杂量太小,镍钴铝酸锂的循环性能和耐过充性能改善效果不够理想;掺杂量太大,则会导致材料的容量降低.

测定镍钴基中少量的铝,一般采用分光光度法^[1-3]或电感耦合等离子体原子发射光谱法^[4-5],但两种方法都各有其缺点.采用分光光度法测定铝时,需要进行繁琐费时的萃取操作;采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定时,分析步骤简洁快速,但设备价格及设备维护成本非常高. Na₂EDTA 滴定法^[6]虽然也需要将铝与大量的基体元素分离,但分离过程没有萃取操作那么复杂,整个测定过程也无需使用昂贵的仪器设备,因此不失为一种测定镍钴铝酸锂中铝的好方法.

1 实验部分

1.1 试剂

试剂:盐酸(1+1),硝酸,高氯酸及氨水(1+1);

浓度为 20% 的苯甲酸铵溶液,浓度为 20% 的六亚甲基四胺缓冲溶液,2 g/L 的二甲酚橙指示剂,100 g/L 的氟化铵溶液及 0.50 g/L 的铝标准溶液.

乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)标准溶液(浓度为 0.02 mol/L):称取 7.44 g 的 Na₂EDTA 置于 400 mL 水中,稀释后,移至 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀.

锌标准溶液(浓度为 0.02 mol/L):称取 1.3076 g 锌粒(纯度为 99.999%)置于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 的盐酸(1+1),微热溶解后,加入约 200 mL 的水,然后滴加氨水(1+1)至刚果红试纸呈紫色(pH 值约为 4),再移入 1000 mL 容量瓶中,最后用水稀释至刻度,混匀.

实验所用试剂均为分析纯试剂,实验用水为去离子水.

1.2 样品试液的制备及仪器

试液制备:称取 5.0000 g 镍钴铝酸锂置于 500 mL 烧杯中,加入 20 mL 的盐酸,待加热溶解完全后取下,冷却至室温,再转入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀.

实验仪器:pHS-25 型 pH 计(带 pH 复合电极)

收稿日期:2012-09-19
作者简介:罗茜(1987-),女,壮族,广西河池人,大专.

及数显恒温水浴锅。

1.3 分析方法

移取样品试液 25 mL 于 250 mL 烧杯中,加入苯甲酸铵溶液 25 mL,用氨水(1+1)调节溶液 pH 值至 3.5,保持溶液总体积约 100 mL,然后将溶液加热至 80 ℃,保温陈化 25 min 后用快速滤纸过滤,并用热水洗涤沉淀 3~4 次。将滤纸置于原杯中,加入 20 mL 高氯酸,加热至冒白烟后加入 10 mL 硝酸,蒸至黄烟冒尽后再加入 10 mL 硝酸,加热直至溶液清亮,取下冷却至室温,用氨水(1+1)调节溶液 pH=3.5。按含铝量加入适量 Na₂EDTA 溶液(1 mg 铝需加 2 mL 的 Na₂EDTA 溶液),并过量 5 mL,以水吹洗烧杯内壁 2~4 次,加热煮沸 2~3 min 后取下稍冷,加入六亚甲基四胺缓冲溶液 10 mL 和 5~6 滴二甲酚橙指示剂,用锌标准溶液滴定至溶液呈红色(不计体积),再加入氟化铵溶液 10 mL,加热煮沸 1~2 min 后取下稍冷,补加 1~2 滴二甲酚橙溶液,用锌标准溶液滴定至红色为终点。

计算镍钴基中铝的含量 $w(Al) = (C \cdot V \cdot 0.02698/m) \times 100\%$ 。其中: m 为所称取的试样质量, g ; C 为锌标准溶液的浓度, mol/L; V 为第二次滴定所耗锌标准溶液的体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 共存元素的影响与消除

经盐酸分解后的试液中除 Al³⁺ 外,主要还有 Ni²⁺, Co²⁺ 和 Li⁺, 以及 Fe³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 和 Na⁺ 等极微量的杂质元素。其中 Li⁺ 和 Na⁺ 不干扰测定,其它杂质元素的影响也可忽略不计^[7]。但由于 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 有颜色,当存在量达到一定程度时,会影响终点的判断。因此,应选择适宜的溶液 pH 值,以使沉淀分离 Al³⁺ 时,能够使 Al³⁺ 沉淀完全而又不至于使大量的 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 共沉淀。虽然 Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ 和 Sn⁴⁺ 等离子干扰滴定^[8],但样品中不含这些元素,因此不加以考虑。

2.2 溶液 pH 值的影响

按照实验分析方法,保持其他条件不变,调节溶液的 pH 值分别至 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.5, 5.0, 5.5 和 6.5,探讨沉淀时溶液的 pH 值对测定结果的影响,结果列于表 1。

由表 1 可知:pH<2.5 时,只有少量甚至没有生成 Al³⁺ 沉淀;pH = 2.5~5.0 时,沉淀呈现白色且沉淀量基本稳定,表明 Al³⁺ 已沉淀完全;当 pH>5.0 时,沉淀呈现绿色,表明大量的 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 被夹带在沉淀中,在用锌标准溶液滴定前需补加 Na₂EDTA,使操作复杂化,且 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 的颜色会干扰终点的判断。因此,适宜的沉淀 pH 值范围为 2.5~5.0,本实验选择适宜的沉淀 pH 值为 3.5。

表 1 溶液的 pH 值影响结果
Table 1 The experiment results with different pH value of the solution

pH 值	铝含量 w/%	现象
1.5	—	无沉淀生成
2.0	0.44	沉淀呈白色
2.5	1.15	沉淀呈白色
3.0	1.10	沉淀呈白色
3.5	1.15	沉淀呈白色
4.0	1.13	沉淀呈白色
4.5	1.10	沉淀呈白色
5.0	1.13	沉淀呈白色
5.5	—	沉淀呈绿色,滴定前加二甲酚橙指示剂后溶液呈红色
6.0	—	沉淀呈绿色,滴定前加二甲酚橙指示剂后溶液呈红色

2.3 陈化温度及时间的影响

按照实验分析方法,在溶液 pH 值为 3.5,其他条件保持不变的情况下,分别将溶液陈化温度控制在 30 ℃, 50 ℃, 75 ℃ 和 100 ℃,探讨沉淀溶液陈化温度对测定结果的影响。结果见图 1。

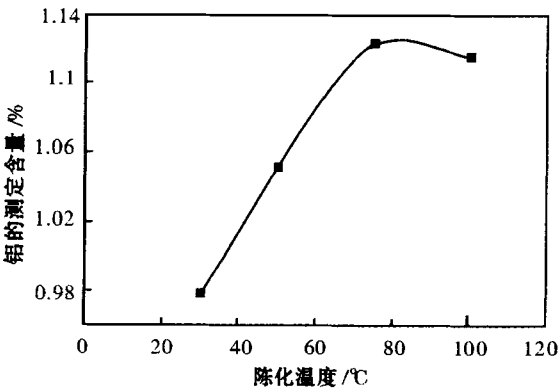


图 1 陈化温度与铝测定结果的关系
Fig.1 Relation between aging temperature and the determination result of aluminum

从图 1 可见,随着温度的上升,苯甲酸铵沉淀铝量也呈明显的上升趋势,并且当温度达到 75 ℃后基本达到稳定.故适宜的陈化温度范围为 75~100 ℃.本实验选择适宜温度为 80 ℃.

按照实验分析方法,在溶液 pH 值为 3.5,陈化温度为 80 ℃,其他条件保持不变的情况下,分别将溶液保温陈化 0,10,20,30 和 60 min,探讨沉淀溶液保温陈化时间对测定结果的影响(图 2).

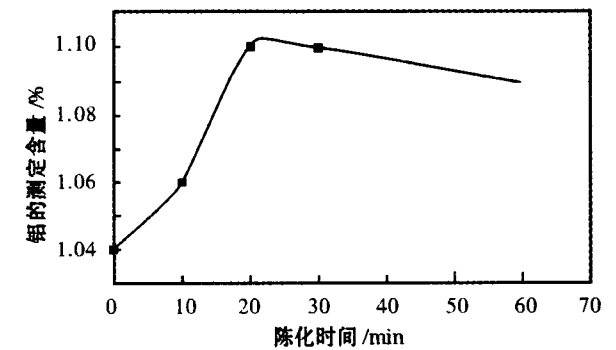


图 2 陈化时间和铝测定结果的关系
Fig.2 Relation between aging time and the determination result of aluminum

从图 2 可见,陈化时间为 20~30 min 时,苯甲酸铝沉淀形成比较完全,达到峰值.故本实验选择适宜的陈化时间为 25 min.

通过条件试验得出最佳条件:溶液适宜 pH 值为 3.5,陈化时间为 25 min,陈化温度为 80 ℃.

2.4 精密度实验及准确度实验

分别称取 0.5000 g 镍钴铝酸锂试样 6 份,采用 Na₂EDTA 滴定法,按最佳的实验方法条件,分别测定样品中铝的含量,并且计算出测定的平均值和相对标准偏差.结果列于表 2.

表 2 精密度实验结果		
Table 2 The experimental results of precision		
铝含量测定值/%	平均值/%	RSD/%
1.05,1.08,1.08,1.09,1.12,1.06	1.08	2.27

由表 2 可知,采用 Na₂EDTA 滴定法测定镍钴铝酸锂中的铝含量,其相对标准偏差为 2.27%,表明该法有很高的精密度.

分别向样品中加入浓度为 1 g/L 的不同量的铝标准溶液,采用 Na₂EDTA 滴定法,按照最佳实验条

件,进行铝回收率实验,以考察该方法的准确度.试验结果列于表 3.

表 3 准确度实验结果			
Table 3 The experimentation results of accuracy			
样品中铝的含量/mg	铝加入量/mg	测定值/mg	回收率/%
5.40	1.00	6.39	99.00
	2.50	8.00	104.00
	5.00	10.65	105.00
	7.50	13.36	106.13
	10.00	16.01	106.10

由表 3 可知,当加入铝量在 1~10 mg 范围内时,铝的回收率在 99.00%~106.13% 之间,表明 Na₂EDTA 滴定法具有较好的准确性.

3 结 论

在 pH 值为 3.5,陈化时间为 25 min,陈化温度为 80 ℃ 的沉淀分离条件下,沉淀返溶后采用 Na₂EDTA 滴定法,测定镍钴酸锂(LiNi_xCo_yO₂, $x > y$ 且 $x + y = 1$)中的铝含量,其相对标准偏差(RSD)为 2.27%,回收率为 99.00%~106.13%.表明该法精密度和准确度均很高,可实现镍钴酸锂中铝的准确测定.

参考文献:

[1] 王肇中,冯先进. 铬天青 S-OP 分光光度法测定碳酸镍中微量铝[J]. 光谱实验室,1999,16(1):54-56.
[2] 中华人民共和国工业和信息化部. YS/T 539.2-2009 镍基合金粉化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2010.
[3] 詹廷伟,刘虹,葛淑萍,等. 光度法联合测定铝镍钴永磁合金中镍铝铜[J]. 功能材料,2007,38(增刊):984-985.
[4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 23367.2-2009 钴酸锂化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
[5] 中国航空工业集团公司北京航空材料研究院. 一种测定钴基合金中铝、钛、锰、镍、钨、铁含量的方法:中国,200910259564[P]. 2010-06-02.
[6] 中华人民共和国工业和信息化部. YS/T 325.5-2009 镍铜合金化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2010.
[7] 谭静进,吴开洪,张敏,等. LiCo_xNi_yMn_{1-x-y}O₂ 中镍、钴、锰的快速测定[J]. 电池,2012,42(1):51-54.
[8] 武汉大学,吉林大学,中山大学. 分析化学实验[M]. 第四版. 北京:高等教育出版社,2001:191-193.

Determination of aluminum in $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ by Na_2EDTA titration method

LUO Qian, TAN Jingjin, XIE Minghong

Foshan Brunp Recycling Technology Co., Ltd., Foshan, 528244, China

Abstract: After dissolving in hydrochloric acid and separating by ammonium benzoate, aluminum in $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ was determined by Na_2EDTA titration method. The results of experiments showed that The optimum separation conditions were as follows; the pH value of the solution was 3.5, the aging temperature was 80 °C and the aging time was 25 min. And at the same time, the relative standard deviation was (RSD) 2.27% and the recovery rate was 99.00%—106.13% verified by precision and accuracy experiments, meaning that this method could be used for determination of aluminum in $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ accurately.

Key words: ammonium benzoate; Na_2EDTA ; aluminum; $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$