

丁二酮肟分离-EDTA 络合返滴定法测定哈氏合金中的镍

许洁瑜, 麦丽碧, 陈晓东

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院分析测试中心), 广东 广州 510650

摘要: 哈氏合金样品用氢氟酸和硝酸加热溶解, 用丁二酮肟沉淀镍, 使其与铬、铁、钨等干扰元素分离, 沉淀溶于盐酸, 加入过量的 EDTA 标准溶液, 以二甲酚橙为指示剂, 在 $\text{pH}=5.5\sim 6$ 的 HAC-NaAC 缓冲介质中用标准 Zn 盐溶液返滴定。该方法具有良好的精密度, 准确度高, 能够满足哈氏合金样品中镍含量的测定要求。

关键词: 哈氏合金; 镍; 丁二酮肟; EDTA; 络合返滴定

中图分类号: O655.23

文献标识码: A

哈氏合金是由 Ni, Cr, Mo, Fe 和 Si 等元素组成的, 属于镍基合金中的 Ni-Mo 系、Ni-Cr-Mo 系及 Ni-Si 系耐蚀耐热合金。虽然哈氏合金的价格通常会让很多用户望而却步, 但它具有其他材料所无法比拟的耐腐蚀性能, 用其制造的设备在使用十年之后腐蚀不到 1 mm。因此, 哈氏合金在工业中得到越来越广泛的应用^[1]。

常量镍的测定方法主要有丁二酮肟重量法^[2-4]、EDTA 络合滴定法^[5-7]和丁二酮肟分光光度法^[8-9]。由于哈氏合金中的镍含量较高, 采用分光光度法测定误差较大, 而丁二酮肟重量法检测流程繁杂冗长, 无法满足快速分析的要求。参照这些方法的基本原理, 本文采用丁二酮肟沉淀镍, 使其与铬、铁、钨等干扰元素分离, 沉淀溶于盐酸, 加入过量的 EDTA 标准溶液, 以二甲酚橙为指示剂, 在 pH 值为 $5.5\sim 6$ 的 HAC-NaAC 缓冲介质中用标准锌盐溶液返滴定。该方法终点敏锐, 选择性和准确度高。

1 实验部分

1.1 试剂制备

乙酸-乙酸钠缓冲溶液: 称取 200 g 结晶的乙酸钠, 用水溶解后加 10 mL 冰乙酸, 用水定容至 1 L,

溶液 pH 值为 $5.5\sim 6$ 。

丁二酮肟乙醇溶液: 称取 5 g 丁二酮肟, 溶于 500 mL 乙醇中, 溶液浓度为 10 g/L。

二甲酚橙溶液: 称取 0.1 g 二甲酚橙溶解于 100 mL 水中, 溶液浓度为 0.1%。

Ni 标准溶液: 称取 1.0000 g 金属 ($w(\text{Ni})\geq 99.95\%$), 加入 20 mL 的 $\text{HNO}_3(3+2)$, 加热溶解完全后蒸至稠状, 再加入 10 mL 硫酸(1+1)并加热蒸发至冒 SO_3 白烟, 冷却, 然后用水冲洗表面皿及杯壁, 加热蒸发至冒 SO_3 白烟后冷却, 再加水约 100 mL, 加热使盐类溶解, 冷至室温后移入 1 L 容量瓶中, 用水定容, 此溶液中 Ni 含量为 1 g/L。

EDTA 标准溶液: 称取 16.38 g 乙二胺四乙酸二钠, 加水溶解, 移入 1 L 容量瓶中, 用水定容, $c(\text{EDTA})\approx 0.044\text{ mol/L}$ 。

Zn 标准滴定溶液: 称取 13.09 g 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 250 mL 烧杯中, 加水使其溶解, 移入 1 L 容量瓶中, 用水定容, $c(\text{Zn}^{2+})\approx 0.044\text{ mol/L}$ 。

硝酸、硫酸、氢氟酸、冰乙酸、无水乙醇、乙酸钠、乙二胺四乙酸二钠、丁二酮肟, 所用试剂均为分析纯; 所用水为二级水。

1.2 方法

称取 0.2 g(精确至 0.0001 g)试样于聚四氟乙烯

烧杯中,加入 5 mL 氢氟酸及 5 mL 硝酸,在电炉上加热溶解,反复补加氢氟酸和硝酸至试样完全溶解.溶解完全后将试液转入 250 mL 玻璃烧杯中,加入 4 mL 的硫酸(1+1),盖上表面皿,继续加热至冒 SO₃ 白烟,待 2~3 min 后取下冷却,用水冲洗表面皿及杯壁,加入 10 mL 水,加热使可溶性盐溶解,冷却后将溶液转入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀试液.

准确移取 10 mL 试液于 250 mL 烧杯中,加沸水至 150 mL 左右,搅拌下加入 10 mL 浓度为 300 g/L 的柠檬酸铵溶液,再加入 1~2 g 的氯化铵,用氨水调至溶液 pH≈9,最后加入 30 mL 浓度为 10 g/L 的丁二酮肟乙醇溶液,保温 30 min 后用定性滤纸过滤,用热水洗表面皿及杯壁 2~3 次,洗沉淀 8~10 次,然后将沉淀用热盐酸(1+1)溶于原烧杯中^[10].用热水和盐酸(1+1)交替洗涤滤纸(溶液体积不超过 150 mL).用滴定管准确加入 10~20 mL 的 EDTA 标准液(其用量为使 Ni 完全络合并过量 5~10 mL),搅匀,记下所加入的体积(V₁).滴加 2~3 滴二甲酚橙指示剂,用氨水(1+1)调节至溶液出现紫红色,再用盐酸(1+1)调节溶液至黄色刚好出现,加入 10 mL 浓度为 200 g/L 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液,用 Zn(NO₃)₂ 滴定液滴定至溶液颜色由黄色刚好变为橙红色,记下所消耗的体积(V₂).

1.3 计 算

按下式计算镍的质量分数 w(Ni):

$$w(Ni)=c\times\frac{(V_1-V_2K)\times56.89}{m\times1000}\times100\times10. \quad (1)$$

式(1)中:c 为 EDTA 标准溶液的浓度, mol/L; V₁ 为加入 EDTA 标准溶液的体积, mL; V₂ 为滴定时所消耗的 Zn(NO₃)₂ 标准滴定溶液的体积, mL; K 为 Zn(NO₃)₂ 标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液体积的系数; m 为试料的质量, g; 镍的摩尔质量为 56.89 g/mol, 试液分取比例为 10.

K 值的确定:吸取 20 mL 的 EDTA 标准溶液于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 浓度为 200 g/L 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液,加入 20~30 mL 水,滴加 2~3 滴二甲酚橙,用 Zn(NO₃)₂ 标准滴定液滴定至溶液颜色由黄色刚好变为橙红色,即为终点.

$$K=\frac{V_3}{V_4}. \quad (2)$$

式(2)中:V₃ 为吸取 EDTA 标准溶液的体积, mL; V₄ 为滴定 Zn(NO₃)₂ 标准液的体积, mL.

EDTA 标准溶液的标定:准确吸取 3 份 20 mL

的 Ni 标准溶液置于 3 个 250 mL 烧杯中,用滴定管准确加入 20 mL 的 EDTA 标准液,搅匀.滴加 2~3 滴二甲酚橙指示剂,用氨水(1+1)调节至溶液出现紫红色,再用盐酸(1+1)调节溶液至黄色刚好出现,加入 10 mL 浓度为 200 g/L 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液,用 Zn(NO₃)₂ 滴定液滴定至溶液颜色由黄色刚好变为橙红色,记下所消耗的体积 V.

EDTA 标准溶液的浓度按以下公式计算:

$$c(EDTA)=\frac{20}{58.69\times(20-K\times V)\times10^{-6}}. \quad (3)$$

式(3)中 V 为标定时所消耗 Zn(NO₃)₂ 标准滴定溶液的体积, mL.

2 结果与讨论

考虑到哈氏合金的共存元素中较高含量且耐氯离子腐蚀的铬、钼元素,以及钨和硅等元素,经过反复试验,选择用氢氟酸+硝酸混合酸溶解样品.在加热条件下,先加 5 mL 氢氟酸和 5 mL 硝酸溶解样品,并在溶解过程中不断补加氢氟酸和硝酸,直至样品完全溶解.

2.1 酸度的影响

以二甲酚橙作指示剂的 EDTA 滴定法中,溶液的酸度值应控制在 pH=5~6. 酸度过高或过低会影响指示剂的显色^[11]. 因此,选用乙酸-乙酸钠缓冲溶液,将 pH 值稳定在 5.5~6 之间.

2.2 共存离子的影响

试样用氢氟酸和硝酸溶解后,在氨性介质中,镍与丁二酮肟生成红色丁二酮肟镍的沉淀,可与其它铬、钼、铁、钨等干扰元素分离,因而共存离子均不影响结果的测定.

2.3 丁二酮肟加入量的影响

表 1 为丁二酮肟加入量对试验结果的影响.

表 1 丁二酮肟加入量对结果的影响			
Table 1 Influence of the content of dimethylglyoxime			
序号	丁二酮肟加入量/mL	镍的测定结果 w/%	镍的参考值
1	5	60.88	
2	10	62.56	
3	20	63.42	63.62
4	30	63.53	
5	40	63.70	

由表 1 可知:当丁二酮肟加入量小于 20 mL 时,镍的测定结果与参考值相差较大,说明丁二酮肟加入量偏少,溶液中的镍未完全沉淀,使镍的测定值偏低;当丁二酮肟加入量大于 20 mL 时,镍的测定结果与参考值接近,表明溶液中的镍已完全沉淀. 因此,选择丁二酮肟的适宜加入

量为 30 mL.

2.4 精密度试验

取 5 个不同的试样,按实验方法独立地进行 7 次测定,实验结果列于表 2. 由表 2 可知,本方法精密度高,重视性好,稳定性好.

表 2 精密度试验
Table 2 Precision test

编号	镍的测定结果 w/%	平均值/%	标准偏差	RSD/%
1	48.47,48.61,48.75,48.70,48.66,48.77,48.56	48.65	0.11	0.23
2	55.33,55.21,55.20,55.33,55.42,55.36,55.27	55.30	0.080	0.14
3	63.53,63.66,63.64,63.71,63.57,63.69,63.55	63.62	0.071	0.11
4	64.08,64.33,64.36,64.10,64.27,64.33,64.18	64.24	0.12	0.19
5	65.24,65.30,65.41,65.29,65.46,65.41,65.37	65.35	0.079	0.12

2.5 回收试验

为了考察本法的准确度,在 1 号和 2 号试样中分别加入 20 mL 和 50 mL 浓度为 1 g/L 的镍标准溶液,进行加标回收试验. 测试过程与样品分析过程一致,结果列于表 3. 由表 3 可知,在拟定的试验条件下,镍回收率在 98.15%~101.36%之间,符合常量分析要求.

表 3 加标回收试验
Table 3 Recovery test

编号	镍加入量/mg	实测样品中镍总含量/mg	回收镍量/mg	回收率/%
1	0	97.56	—	—
	20.00	117.19	19.63	98.15
	50.00	148.24	50.68	101.36
2	0	110.90	—	—
	20.00	131.11	20.21	101.05
	50.00	160.38	49.48	98.96

3 结 论

采用丁二酮肟分离-EDTA 络合返滴定法测定哈氏合金中的镍,实验结果表明,该方法精密度高、准确度高及稳定性好,能够满足哈氏合金中镍含量测定的要求.

参考文献:

[1] 张汝松,李志国,刘昌峰. 哈氏合金的选用[J]. 石油化工

腐蚀与防护,2012,29(1):33-35.
[2] 戴学谦,乌静,胡建春. GB/T 21933. 1-2008 镍铁镍含量的测定:丁二酮肟重量法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
[3] 朱宝璋,吕毕生. GB/T 223. 25-1994 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.
[4] 张发志,于乾勇,吕庆成,等. YS/T 707-2009 羰基镍铁粉化学分析方法镍量的测定:丁二酮肟重量法[S]. 北京:中国标准出版社,2010.
[5] 金娅秋,吴瑞林,安中庆,等. GB/T 15072. 10-2008 贵金属合金化学分析方法金合金中镍量的测定:EDTA 络合返滴定法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
[6] 戴凤英,张鸣,张永进,等. YS/T 325. 1-2009 镍铜合金化学分析方法镍量的测定:Na₂EDTA 滴定法[S]. 北京:中国标准出版社,2010.
[7] 刘海东,喻生洁,林秀英,等. YS/T 341. 1-2006 镍精矿化学分析方法镍量的测定:丁二酮肟沉淀分析-EDTA 滴定法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
[8] 王玉娟,崔秋红,郭蕴珊. GB/T 223. 23-2008 钢铁及合金镍含量的测定:丁二酮肟分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
[9] 佚名. YS/T 820. 2-2012 镍量的测定:丁二酮肟分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社,2013.
[10] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1990.
[11] 王瑞斌,张成孝. EDTA 差减滴定法测定汞污染土壤中汞[J]. 冶金分析,2007,27(12):54-56.

Determination of nickel in hastelloy alloy by dimethylglyoxime separation-EDTA complex back titration

XU Jieyu, MAI Libi, CHEN Xiaodong

Analytical and Testing Research Center, Guangdong General Research Institute of Industry Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: Hydrofluoric acid and nitric acid were used to solubilize hastelloy alloy, and then dimethylglyoxime was used to precipitate Ni^{2+} so that Ni^{2+} was separated from interference elements (Cr, Fe, W, etc.). The precipitate was dissolved in hydrochloric acid, with superfluous EDTA added, which formed the complex. With xylenol orange as the indicator, the remains of EDTA was back titrated with standard Zn^{2+} salt solution in HAC-NaAC buffer solution (pH=5.5-6). The good precision of this method can meet the requirements on determination of nickel in hastelloy alloy.

Key words: hastelloy alloy; nickel; dimethylglyoxime; EDTA; complex back titration

~~~~~  
(上接第 46 页)

## Preparation and characterization of polyhedral nano silver powder

AO Yuyin

*School of chemistry and chemical engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014000, China*

**Abstract:** In this study, solution chemical reduction method was used to prepare polyhedral silver. To be specific, with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and polyvinylpyrrolidone as surfactants, polyhedral silver was obtained from silver nitrate by direct reduction with potassium borohydride, and polyhedral nano silver powder with good dispersibility in regular shape was obtained after centrifugation and vacuum drying treatment of nano silver solution. Afterwards, the prepared nanometer silver powder was characterized by X-ray diffraction, X-ray spectrometer, granulometer, and scanning electron microscope (SEM) respectively for crystal structure, particle size distribution, fineness, and morphology. Results showed that with CTAB as the morphology inducer at 80 °C, the obtained nanometer silver powder was uniform spherical shape and face-centered cubic (FCC) system with 150-250 nm in diameter.

**Key words:** polyhedron; silver powder; nanoparticles; preparation