

用电导法测定镍合金中的镍

The Determination of Ni Content in Nickel Alloy by Conductivity Method

顾鸿语 王遵尧 (盐城工学院)

Gu Hongyu Wang Zunyao (Yancheng Institute of Technology)

[摘要] 提出用丁二酮肟乙醇溶液滴定、电导法确定终点测定镍合金中镍的新方法。在氨性溶液中滴定,铜()、锰()、钴()的干扰通过掩蔽或氧化的方法消除,其它金属离子对测定没有干扰。本方法不受溶液颜色和浊度的影响,试剂用量少,具有准确、快速、干扰少的特点,已用于镍合金中镍的测定,获得了精密度高、准确度好的分析结果。

关键词 镍合金 镍含量 丁二酮肟 电导滴定

[Abstract] By using conductivity method with dimethylglyoxime solution in ethanol, the Ni content in the nickel alloy is determined. In the NH_3 solution, disturbing ion Cu () is covered by thiourea and Mn (), Co () are oxidized to Mn () and Co () by H_2O_2 , other metal ions do not affect the determination. The result of the determination is similar to dimethylglyoxime gravimetric method. This method is not affected by the color, turbidity of the solution and characterized by accuracy, high speed and few disturbances which suitable for the analysis of Ni content in nickel alloy.

Keywords nickel alloy Ni content dimethylglyoxime conductometric titration

1 前言

目前对镍合金中镍的测定方法有丁二酮肟重量法和 EDTA 滴定法^[1,2],这两种方法在测定过程中影响因素较多,要消除干扰离子繁琐费时,特别是前者的测定周期较长。

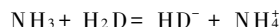
本文提出采用丁二酮肟的乙醇溶液滴定、电导法确定终点测定镍合金中镍的含量的新方法。在氨性溶液中滴定,铜()离子采用硫脲掩蔽,锰()、钴()采用 H_2O_2 氧化成锰()和钴()消除干扰,其它金属离子或不与丁二酮肟反应,或在氨性溶液中生成氢氧化物沉淀,对测定没有干扰。本方法不用指示剂,不受溶液颜色、浊度的影响,溶样后测定时间仅需数分钟,具有准确、快速的特点,适用于镍合金中镍的分析。

2 方法原理

在氨性溶液中,镍()以配合物 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 存在,向溶液中滴加丁二酮肟(简称 H_2D)的乙醇溶液后,生成丁二酮肟镍沉淀:



丁二酮肟加入后消耗了 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 并生成 2mol 的 2NH_4^+ ,溶液中电荷数基本没有变化,但由于乙醇的加入,溶液的极性减小,使溶液的介电常数减小,离子的导电能力降低,溶液的电导率减小(见图1中a, b部分)。在化学计量点后,溶液中基本无 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 存在,再向溶液中加入丁二酮肟的乙醇溶液,丁二酮肟与氨反应生成 HD^- 和 NH_4^+ :



此时一方面由于乙醇的加入,溶液的电导率降低,另一方面由于生成 HD^- 和 NH_4^+ ,电荷增加,使溶液的电导率增加。这二方面因素的综合作用,使溶液的电导率稍有下降(见图1中b, c部分),因此滴定曲线在化学计量点附近存在一个拐点,在化学计量点前后作两切线,两切线交点对应的横坐标为终点,根据丁二酮肟溶液的消耗量求出镍的含量。

3 实验方法

3.1 仪器和药品

电导率的测定采用 DDS-12A 型数字式电导率仪和

216型电导电极。采用自动加液半微量滴定管滴加丁二酮肟乙醇溶液。丁二酮肟乙醇溶液配成1%的溶液，用高纯镍丝标定，其体积百分浓度为1.005%，摩尔浓度为 $8.664 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。其它试剂皆为分析纯试剂。

3.2 实验步骤

称取镍合金0.2500g于250mL烧杯中，加入王水10mL，加热溶解试样，加入高氯酸5mL，蒸发至冒浓烟，

冷却后，加入50mL水溶解盐类，定量移入250mL容量瓶中，分取溶液25mL于100mL烧杯中，加入50mL蒸馏水，10%硫脲4mL，1+1氨水5mL，3% H_2O_2 1mL，在磁力搅拌器上搅拌2~3min，用自动加液半微量滴定管等量滴加丁二酮肟乙醇溶液，同时测定溶液的电导率（见表1），并作图得图1。终点 $V = 1.835 \text{ mL}$ ，样品中镍含量为18.66%。

表1 电导滴定时溶液的电导率

Table 1 Solution conductivity in case of conductometric titration

丁二酮肟加入量 (ml)	0.00	0.40	0.80	1.00	1.20	1.40	1.60	1.70	1.80	1.90	2.00	2.10	2.20	2.40	2.60
电导率 $K (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	0.354	0.348	0.342	0.339	0.336	0.333	0.330	0.329	0.328	0.327	0.3265	0.326	0.3255	0.3245	0.3235

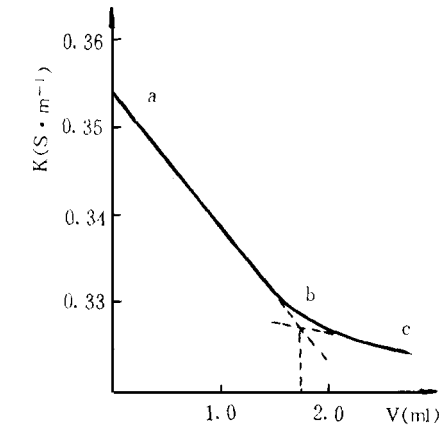


图1 电导滴定曲线和终点的确定

Fig. 1 Conductometric titration curve and determination of the equivalent point

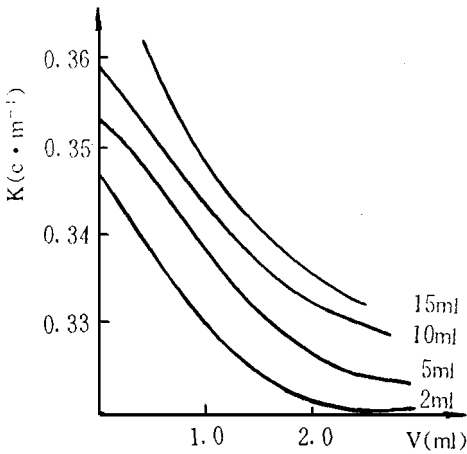


图2 加入不同量1+1氨水时的电导滴定曲线

Fig. 2 Conductometric titration curve when different volumetric 1+1 NH_3 solution is added

4 结果与讨论

4.1 介质及浓度选择

镍（ ）与丁二酮肟要在氨性或弱酸性溶液才能生成沉淀，考虑到电导滴定时介质中离子浓度太大，滴定过程中溶液电导率的变化不明显，所以，选用氨水溶液滴定。在50mL水中加入不同量的1+1氨水，得到的滴定曲线见图2，从图2可见，加入5mL 1+1氨水时化学计量点的变化很明显，而且化学计量点前后的滴定曲线都是直线，便于确定终点。

4.2 干扰离子的影响及消除

在稀氨水介质中，很多易水解的金属离子将生成氢氧化物或碱式盐沉淀，对本方法测定没有干扰，只有能与丁二酮肟生成可溶性配合物的铜（ ）、锰（ ）和钴（ ）有干扰，形成正误差。本方法采用硫脲掩蔽铜（ ），在镍合金中，以镍铜合金（NCu40-2-1）的铜含量最高，为38.0%~42.0%，实验表明，对这类样品，在不分离铜的情况下，加入10%硫脲4mL就可以掩蔽铜，实验同时表明，当样品中铜的含量很低时，硫脲的加入对镍的测定没有干扰。

锰（ ）和钴（ ）离子在氨性溶液中易被氧化为锰（ ）和钴（ ），所以在滴定前加入 H_2O_2 使它们氧化成锰（ ）和钴（ ）而消除干扰。对含锰和钴较高的NMn5、NCo17-2-2-1，在前述的实验方法中加入3% H_2O_2 1~2mL，就可消除它们的干扰。

4.3 回收率的测定

在测定NMn5镍锰标样时，加入用高纯镍丝配成的1mg/mL镍标准溶液，使滴定溶液中镍的含量提高一倍，测定的回收率在99.8%~100.2%之间。

5 样品分析

按实验步骤的操作程序，分别测定了镍锰合金、镍

铜合金和镍钴合金标样，与标准值对照的情况见表2。

表2 样品中镍的分析结果 (%)

Table 2 Analytical result of Ni content in nickel alloy reference material

样品	标准值,	测定数据					
		实测数据, x_i			测定值, \bar{x}	标准偏差, S	$(\bar{x} -) \times 100/$
NM n5	95.32	95.29	95.28	95.31	95.30	0.015	0.021
		95.30	95.29	95.32			
NCu40-2-1	58.48	58.49	58.45	58.45	58.46	0.018	0.034
		58.46	58.44	58.47			
NCo17-2-2-1	77.55	77.58	77.59	77.57	77.57	0.015	0.026
		77.55	77.57	77.57			

根据对三个标准样品的实验分析,其标准偏差分别为0.015%,0.018%和0.015%,均小于万分之二,可见方法的精密度良好。将测定值(\bar{x})与样品的标准值()比较,其相对误差的百分数分别为0.021%,0.034%和0.026%。可见三个样品分析结果的误差均在万分之五以内,测定结果的准确度已达到令人满意的程度。

6 结论

根据上述实验、讨论和标准样品的分析结果,表明所拟方法适用于镍合金中主量镍含量的测定。在氨性溶

液条件下进行滴定,铜()、锰()和钴()的干扰可通过掩蔽或氧化的方法消除,其余共存金属离子对电导法测定镍无干扰作用。本法不受溶液颜色和浊度的影响,具有干扰因素少、试剂用量少、测定周期短、分析结果准确和精密度高的特点。

参考文献

1 徐盘明,赵祥大主编.实用金属材料分析方法.安徽:科学技术大学出版社,1990,571~573
2 上海材料研究所编著.金属材料化学分析方法.北京:机械工业出版社,1982,404~410

* * * * *

(上接第26页)

5 范崇政,吴佑实,王昌燧等.粉状锈生成的电化学腐蚀及价电子结构分析.化学物理学报,1992,6:479,484
6 王昌燧,袁玫,熊永红.青铜合金成分与粉状锈的生成.中国科技大学学报,1995,4:448~453
7 C.I.Elsner,R.C.Salvarezza and A.J.Arvia.The influence of halide ions at submonolayer levels on the formation of oxide layer and electrodisolution of copper in neutral solutions,Electrochimica Acta,1988,33(12):1735~1741
8 吴佑实,王昌燧,范崇政等.黑漆古耐蚀机理探讨.物理学报,1992,1:170~176
9 王昌燧,吴佑实,范崇政等.古铜镜表面层的纯铜晶粒形成机理.科学通报,1993,5:429,432
10 Booch M.H.,J.K.Brandon,R,Y.Brigard et al.z-Brasses with F cells,Acta cryst,1977,B33:30~36
11 吴来明.“天齐”商周青铜器化学成分及其演变研究.文物,1986,11:76~84
12 A.V.Benedetti,P.T.A.Sumodyo,K,Nobe et al.Elec-trochimica Acta,1995,40(16):2657~2668

(上接第36页)

变化幅度均大于板材的变化幅度,三地间的差异不大。自图8得知,弯曲模量与弯曲强度情况基本相同。相对于同期室内贮存的复合材料变化幅度由大到小次序为广州、哈尔滨和北京,这表明大气曝晒的复合材料不仅受温湿度的影响,而且还可能受工业污染的影响。

4 结论

- (1) 对于 T300/4211碳纤维复合材料常温弯曲强度和弯曲模量,以复合材料试样的方式投放比以复合材料板材的方式投放更能反应复合材料耐大气老化性能。
- (2) 高温复合材料层间剪切强度以板材的方式投放更合适。
- (3) 对于 T300/4211碳纤维复合材料常温层间剪切强度,各地区对其影响不同,年平均气温较低的哈尔滨以复合材料试样的方式投放大气老化更适合,而年平均气温较高的广州则以试样方式更适合。
- (4) 地区对复合材料弯曲强度的影响不明显,对弯曲模量有明显的影