

丁二肟分光光度法测定镍矿中镍的质量分数

高玉敏 刘冰

(中钢集团吉林铁合金股份有限公司 吉林 中国 132002)

摘要 研究了镍矿中镍的质量分数(含量)的测定。以过氧化钠熔融、盐酸酸化作为试料,在过硫酸铵存在下,以酒石酸钾钠掩蔽杂质,在氢氧化钠碱性介质中,用丁二肟与 Ni^{2+} 生成酒红色配合物,于波长480 nm处测其吸光度,该方法在生产中应用效果较好。

关键词 丁二肟 镍 质量分数 镍矿 光度法

中图分类号 X751

文献标识码 B

文章编号 1001-1943(2010)01-0037-04

DETERMINATION OF MASS FRACTION OF NICKEL IN NICKEL ORE WITH DIMETHYLGLYOXIME SPECTROPHOTOMETRY

Gao Yumin Liu Bing

(Sinosteel Jilin Ferroalloys Co., Ltd., Jilin 132002, China)

Abstract The paper studied the determination of mass fraction of nickel in nickel ore. Taking sodium peroxide melting, hydrochloric acid acidification as specimen, in the presence of ammonium persulfate, using sodium potassium tartaric masking impurities, in the alkaline medium of sodium hydroxide, using DMG and Ni^{2+} to generate claret coordination compound, determining absorbance at 480 nm length. This method is applied to the production and obtains a better effect.

Keywords dimethylglyoxime, nickel, mass fraction, nickel ore, photometry

前言

中钢集团吉林铁合金股份有限公司(以下称“吉铁公司”)生产镍铁,所用镍矿镍含量较低,镍质量分数一般为1%~4%。现通常使用的元素分析方法有重量法、原子吸收光度法和ICP-AES法。重量法较繁琐,分析时间较长。镍矿中镍的测定在国家标准中有原子吸收分析方法,目前未见化学分析光度法的报导,而ICP测定镍矿中镍,碱溶系统测定结果不理想。由于镍系产品前景看好,为满足生产需要,建议以碱熔试料,盐酸酸化,在氢氧化钠碱性介质中用丁二肟与 Ni^{2+} 显色,测其吸光度,测定镍含量。

1 实验部分

1.1 试剂

1.1.1 过氧化钠,固体。

1.1.2 盐酸, ρ 1.19g/mL。

1.1.3 过氧化氢, ρ 1.10g/mL。

1.1.4 过硫酸铵,30 g/L。

1.1.5 丁-酒混合液:含有丁二肟(5 g/L),酒石酸钾钠(100 g/L),氢氧化钠(100 g/L)。

1.1.6 酒石酸钾钠-氢氧化钠混合液:各含100 g/L。

1.1.7 镍标准溶液,1 mg/mL:金属镍(99.9%以上)室温干燥器中保存,称取1.0000 g置于250 mL烧杯中,加入20 mL硝酸(2+3),盖上表面皿,加热溶解后,冷却至室温,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

1.1.8 镍标准溶液,0.1 mg/mL:取镍标准溶液(1.1.7)稀释10倍。

1.1.9 镍标准溶液,0.02 mg/mL:取镍标准溶液(1.1.8)稀释50倍。

1.1.10 铁工作液,5 mg/mL。

作者简介 高玉敏 女,1966年出生,1990年毕业于辽宁本溪冶金高等专科学校,工程师。现从事铁合金化验分析工作。
收稿日期 2009-09-23

1. 1. 11 硅工作液, 20 mg/mL。
 1. 1. 12 钙工作液, 5 mg/mL。
 1. 1. 13 镁工作液, 15 mg/mL。

2 实验方法

2.1 合成液的制备

将 6 g 过氧化钠 (1. 1. 1) 置刚玉坩埚中, 于高温炉 700 ~ 750 °C 熔融, 稍冷, 浸入 500 mL 烧杯中, 用少量水洗净坩埚, 加入 6 ml 镍标准溶液 (1. 1. 7), 12 mL 铁工作液 (1. 1. 10), 2. 5 mL 硅工作液 (1. 1. 11), 1 mL 钙工作液 (1. 1. 12), 2 mL 镁工作液 (1. 1. 13), 加入盐酸 (1. 1. 2) 酸化至刚透明, 过加 5 mL 盐酸 (1. 1. 2), 3 mL 过氧化氢 (1. 1. 3) 加热煮沸至大气泡, 取下, 冷却至室温, 稀释至 100 mL。

2.2 显色与测定

移取 5.00 mL 2 份于 100 mL 容量瓶中。

2.2.1 显色液

加入 15 mL 过硫酸铵 (1. 1. 4) 摇匀, 加入 10 mL 丁-酒混合液 (1. 1. 5) 摇匀, 稀释至刻度, 摇匀。

2.2.2 参比液

加入 15 mL 过硫酸铵 (1. 1. 4) 摇匀, 加入 10 mL 酒石酸钾钠-氢氧化钠混合液 (1. 1. 6), 摇匀, 稀释至刻度, 摇匀。

2.2.3 放置 20 ~ 30 min, 于波长 480 nm, 1 cm 皿测其吸光度。试料显色液吸光度减去随同试料参比液吸光度以该吸光度在校准曲线上查得相应镍量。

2.3 校准曲线的绘制

2.3.1 将盛有 6 g 过氧化钠 (1. 1. 1) 置刚玉坩埚, 于高温炉 700 ~ 750 °C 熔融, 稍冷, 浸入 500 mL 烧杯中, 用少量水洗净坩埚, 加入盐酸 (1. 1. 2) 酸化至刚透明, 过加 5 mL 盐酸 (1. 1. 2), 3 mL 过氧化氢 (1. 1. 3) 加热煮沸至大气泡, 取下, 冷却至室温, 稀至 100 mL。移取 5.00 mL 7 份于 100 mL 容量瓶中, 分别加入 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 镍标准溶液 (1. 1. 8) 加入 15 mL 过硫酸铵 (1. 1. 5) 摇匀, 加入 10 mL 丁-酒混合液 (1. 1. 5) 摇匀稀释至刻度, 摇匀。放置 20 ~ 30 min 于波长 480 nm, 测其吸光度, 以每一溶液吸光度减去零浓度溶液的吸光度为纵坐标, 镍含量为横坐标绘制工作曲线。

2.3.2 将 6 g 过氧化钠 (1. 1. 1) 置刚玉坩埚, 于高温炉 700 ~ 750 °C 熔融, 稍冷, 浸入 500 mL 烧杯中, 用少量水洗净坩埚, 加入盐酸 (1. 1. 2) 酸化至刚透明, 过加 5 mL 盐酸 (1. 1. 2), 3 mL 过氧化氢 (1. 1. 3)

加热煮沸至大气泡, 取下, 冷却至室温, 稀至 100 mL。移取 5.00 mL 7 份于 100 mL 容量瓶中, 分别加入 0.00、0.50、1.00、2.50、5.00、7.50、10.00 镍标准溶液 (1. 1. 9) 以下同 (2.3.1) 步骤进行。

3 分析结果的计算

按下式计算试料中镍的质量分数

$$w(\text{Ni}) = \frac{m_1}{m \times r \times 1000} \times 100\%$$

式中, m_1 — 准曲线上查得的试料中镍的含量, mg;

m — 试料量, g;

r — 试液分取比。

4 试验与讨论

4.1 吸收光谱

取一试料按实验方法操作, 配合物吸收光谱列于表 1。

表 1 吸收光谱

Tab. 1 Absorption spectrum

λ/nm	430	450	460	470	480	490	500	550
A	0.665	0.777	0.789	0.785	0.775	0.754	0.712	0.422

由表 1 可见, 在波长 460 ~ 470 nm 处有最大吸收, 由于镍含量较高, 本法选择波长 480 nm。

4.2 过氧化氢加入量实验

按实验方法操作, 结果如表 2。

表 2 过氧化氢加入量

Tab. 2 The amount of hydrogen peroxide

过氧化氢加入量/mL	加入镍量/mg	测得结果/mg
未加	6.00	6.02
0.1	6.00	5.98
3 mL 煮沸至大气泡	6.00	6.02
3 mL 煮沸至大气泡后再煮 5 min	6.00	6.00

由表 2 可见, 过氧化氢是否分解完全对结果无影响, 但在具体分析试料时 (如试样 08—113) 酸化后有絮状物, 加入过氧化氢分解后澄清, 所以选择加入 3 mL 过氧化氢 (1. 1. 3)。

4.3 过硫酸铵加入量实验

按实验方法操作, 结果如表 3。

由表 3 可见, 加入 5 ~ 25 mL 过硫酸铵溶液

表 3 过硫酸铵加入量

Tab. 3 The amount of ammonium persulfate

过硫酸铵加入量/mL	加入镍量/mg	测得结果/mg
5	6.00	5.92
10	6.00	5.96
15	6.00	5.98
20	6.00	6.02
25	6.00	6.00

(1.1.4), 测得镍含量基本一至, 本法选择加入 15 mL 过硫酸铵(1.1.4)。

4.4 酒石酸钾钠-氢氧化钠加入量实验

按实验方法操作, 测定结果如表 4。

表 4 酒石酸钾钠-氢氧化钠加入量

Tab. 4 The amount of potassium sodium tartaric sodium hydroxide

酒石酸钾钠-氢氧化钠加入量/mL	加入镍量/mg	测得结果/mg
6	6.00	6.02
8	6.00	6.00
10	6.00	6.02
12	6.00	5.94
15	6.00	6.98

由表 4 可见, 加入 6~15 mL 酒石酸钾钠-氢氧化钠(1.1.6), 测得结果基本稳定, 本法选择加入 10 mL。

4.5 丁-酒混合液加入量实验

按实验方法操作, 测定结果如表 5。

表 5 丁-酒混合液加入量

Tab. 5 The amount of mixed DMG-KNT

丁-酒混合液加入量/mL	加入镍量/mg	测得结果/mg
5	6.00	5.92
8	6.00	5.98
10	6.00	6.02
12	6.00	6.02
15	6.00	5.98

表 5 表明, 加入 5~15 mL 丁-酒混合液(1.1.5)测得结果一至, 本法选择加入 10 mL。

4.6 显色完全时间及稳定性

按实验方法操作, 测定结果如表 6。

表 6 表明, 在室温条件下(20℃~25℃)10 min 以上即能显色完全。本法选择显色 20 min~30 min, 显色完全后, 至少稳定 60 min。

表 6 显色完全时间及稳定性

Tab. 6 The time and stability of complete coloration

时间/min	加入镍量/mg	测得结果/mg
5	6.00	5.90
10	6.00	5.98
20	6.00	5.98
30	6.00	6.00
40	6.00	5.98
50	6.00	6.02
60	6.00	5.98

4.7 共存离子的影响

4.7.1 铁基体的影响

铁、钴、铬、铜等对测定有影响, 加入不同量铁基体和钴、铬、铜按实验方法操作, 测得结果如表 7。

表 7 基体等的影响

Tab. 7 Influence of matrix and other elements

铁基体/mg	加入镍量/mg	测得结果/mg
0	6.00	6.02
5	6.00	6.10
10	6.00	6.02
15	6.00	5.92
20	6.00	6.10
25	6.00	5.90
30	6.00	6.00
35	6.00	5.90
40	6.00	6.00

试验表明: 本法铁含量在 0~40 mg 而基体共存 0.5 mg Co、5 mg Cr、0.1 mg Cu 对测定无影响。

4.7.2 其余共存离子的影响

钴、铜、铬等共存离子的色泽干扰以参比消除。

4.8 试料分解条件试验

4.8.1 试料量

根据镍含量按表 8 称取试料量。

表 8 试料量

Tab. 8 The amount of specimen

镍含量/%	试料量/g	比色皿/cm
≤1.00	0.250 0	2
> 1.00~4.00	0.250 0	1
> 4.00	0.100 0	1

4.8.2 熔样方法的对照及选择

试验采用了(a)刚玉坩埚,过氧化钠熔融;(b)瓷坩埚,焦硫酸钾熔融分解试料。结果表明(a)种方法理想,(b)种方法试料溶解不完全(同刚玉坩埚,过氧化钠熔融同炉同时间),而且酸化后溶液不清亮,故采用刚玉坩埚,过氧化钠熔融分解试料。

4.8.3 试料液的制备

将试料(4.7.1)置于盛有6g过氧化钠(1.1.1)的刚玉坩埚中,于高温炉700~750℃熔融,稍冷,浸

入500mL烧杯中,用少量水洗净坩埚,加入盐酸(1.1.2)酸化至刚透明,过加5mL盐酸(1.1.2),3mL过氧化氢(1.1.3)加热煮沸至大气泡,取下,冷却至室温,稀至100mL。以下同实验方法。

4.9 酸化条件实验

取一试料(Ni含量为1.80%)按试料液制备进行,只是加入盐酸量不同,结果见表9。

由表9可见盐酸加入量范围较宽,而且引入硝

表9 酸化条件实验
Tab.9 Experiment of acidulation conditions

加入盐酸量	酸化至刚透明	透明后过加5mL	透明后过加10mL	透明后过加15mL	透明后过加5mL后又加5mL硝酸
测得结果/%	1.77	1.81	1.80	1.83	1.81

酸对测定结果无影响,本方法选择以盐酸(1.1.2)酸化至透明后过加5mL。

4.10 回收率

取一试料按试料液的制备操作,加入不同量镍标准溶液,测得回收率如表10。

表10 回收率
Tab.10 Recovery rate

加入镍量/mg	测得镍量/mg		回收率/%			
2.00	2.06	2.00	1.95	103.00	100.00	97.50
10.00	10.10	10.01	9.92	101.00	100.10	99.20
20.00	20.14	20.00	19.88	100.70	100.00	99.40

由表10看出,回收率在97.50%~103.00%之间较好。

4.11 精密度实验

取试料按试料液的制备操作,测得结果如表11。

由表11可见,本方法具有较好的精密度。

表11 精密度试验
Tab.11 Precision experiment

测定值	平均值	极差	标准偏差	相对标准偏差/%
1.20 1.23 1.24				
1.24 1.23 1.25	1.25	0.10	0.024	1.93
1.25 1.26 1.25				
1.25 1.30				
2.64 2.69 2.72				
2.70 2.69 2.72	2.72	0.14	0.036	1.32
2.74 2.74 2.72				
2.74 2.78				

5 结语

本方法已应用于生产,严格按方法操作能得到满意结果。



行业信息

锰硅市场整体平稳 部分地区价格微降

近期锰硅整体市场以稳为主。南方地区受开工率制约,整体较为低迷。而目前正处于近一年来的成本最高水平的时期,多数生产厂家在节前都以观望为主,维持售价。北方地区相对较好,部分主流合金企业生产较为正常,目前国内6517#国内主流报价在8400~8600元/吨。

就近期来看,北方地区货源较为充足,但节前钢厂采购几近完成,需求逐日减少,价格有走弱的迹象。据消息称,北方地区有厂家愿以主流低位价售货,甚至愿意到货议价,贸易商的销售意向亦较积极。但各地钢厂的库存目前整体呈现丰足,对实际销售形成阻碍,价格出现少许松动。

另一方面,锰矿价格持挺,外盘3、4月份报价呈大幅走高趋势,对国内港口矿价形成支撑,外盘上涨的部分,亦有可能在后期的进口矿售价中有所体现。

摘自《铁合金经济技术信息》