大量 NH_4Cl存在的水盐体系中测定 LiCl含量的分析方法研究

阳海棠[1,2], 曾德文[1], 周红艳[1,2]

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 根据 NH_4Cl、LiCl的化学特性, 选用烘渣法分析大量 NH_4Cl存在的水盐体系中 LiCl的含量。≤450℃时, LiCl在烘渣过程中不会发生转变, 烘渣得到的 LiCl净重与加入时相等。通过调整烘渣温度、烘渣时间、冷却时间等操作条件, 得到了最佳的烘渣条件。在此条件下, NH_4Cl分解完全, 保证了 LiCl分析结果的相对误差不超过 0.08%。进一步探讨了高 NH_4Cl与 LiCl质量比及低 LiCl含量时此方法的适用性。实验结果表明, 分析结果相对误差不超过 0.1%。

关键词: 水盐体系; 烘渣法; 氯化锂; 氯化铵

中图分类号: O614.111 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2010)03-0035-04

1 前 言

自然界中锂资源主要赋存于花岗伟晶岩型矿床、盐湖卤水、海水及地热水中。据统计, 盐湖卤水中锂资源储量约占锂资源总量的 70%~80%, 随着近年来锂矿石资源的日益枯竭, 盐湖卤水提锂已成为锂盐生产和研究的主攻方向[1]。但是, 我国盐湖含锂卤水资源镁锂比高, 比国外高数十倍乃至百倍, 给锂资源的高效利用带来了很大的困难。经过多年的研究, 关于卤水中有效地分离镁锂问题, Wen等开发的纳滤法[2]具有自动化程度高、回收率高等优点, 但产品较单一。徐徽等[3]提出的氨法沉镁法分离镁锂有可能使盐湖资源得到更全面的应用。在氨法沉镁以后盐湖卤水体系就转变为以 LiCl-NH_4Cl-H_2O为主的三元相图。对该体系的相图的认识将使我们掌握避免 LiCl随 NH_4Cl损失的方法。但要得到各温度下精确的 LiCl-NH_4Cl-H_2O三元相图, 就必须对此体系的各成分进行准确的分析测定。

通常测定 Li^+的方法为原子吸收光谱等仪器方法[4], 误差一般在 5%左右, 无法达到相对误差 $E_r<0.1\%$的分析要求。测定 NH_4^+的方法通常是甲醛法[4], 此方法步骤繁琐, 误差一般在 1%左右。

利用氯化铵高温分解(分解温度为 337.8℃)的特性, 本文利用烘渣法研究了 NH_4Cl存在时 LiCl的分析方法。发现此法能够准确测定 LiCl的含量, 而不受 NH_4Cl的影响。

2 实验部分

2.1 主要试剂

实验中使用的氯化锂是由高纯碳酸锂(Li_2CO_3质量分数不小于 99.9%, 上海中锂实

收稿日期: 2010-05-12; 修回日期: 2010-06-17

基金项目: 中国科学院"百人计划"项目资助

作者简介: 阳海棠(1984-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为无机化学。

通信作者: 曾德文。E-mail: dengwen_zeng@hotmail.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

业有限公司)与盐酸(GR级)按 Alexeyev[6]的方法反应制备而来。反应制得的晶体再经过两次 50%重结晶(控制溶剂蒸发量,使 50%的盐结晶出来)。制得的氯化锂质量分数不小于 99.98%,其杂质离子含量见表 1。实验中用到的氯化铵是由分析纯试剂(AR级,天津市恒兴化学试剂有限责任公司)经过两次 50%重结晶后得到。制得的氯化铵晶体含量不小于 99.98%,其杂质离子含量见表 2。实验过程中用到的水均为二次蒸馏水(电导率≤1.2×10^{-4} S/m)。硝酸银(基准)为上海试剂一厂生产。

表 1 氯化锂中杂质离子含量

Table 1 Composition of impurity ions in LiCl

杂质离子	质量分数/10^{-6}
Ca^{2+}	4.98
Fe^{3+}	—
K^{+}	15.25
Mg^{2+}	11.23
Na^{+}	37.23
SO_4^{2-}	12.23
SO_3^{2-}	16.33
总含量	97.25

—:用 ICP未检测出

表 2 氯化铵中杂质离子含量

Table 2 Composition of impurity ions in NH_4Cl

杂质离子	质量分数/10^{-6}
Ca^{2+}	5.34
Fe^{3+}	—
K^{+}	30.68
Mg^{2+}	26.98
Na^{+}	30.3
SO_4^{2-}	10.11
SO_3^{2-}	—
总含量	103.41

—:ICP未检出

2.2 标准溶液

氯化锂标准溶液 1、2:分别称取 34 g、86 g LiCl·H_2O重结晶试剂,用二次水转移至 250 mL容量瓶中,稀释至 200 g,摇匀。用硝酸银重量法[5]进行分析,氯化锂质量摩尔浓度分别为 3.324 mol/kg、10.179 mol/kg。

氯化铵标准溶液 1、2:分别称取 24 g、8 g NH_4Cl重结晶试剂,用二次水转移至 250 mL的容量瓶中,稀释至 200 g,摇匀。用硝酸银重量法[6]进行分析,氯化铵质量摩尔浓度分别为 2.641 mol/kg、0.842 mol/kg。

2.3 分析方法

烘渣法:用质量滴定瓶快速称取一定量的氯化锂标准溶液于恒重好的石英坩埚(设为 m_1)中,石英坩埚的体积为 15 mL,且石英坩埚密封性良好,迅速盖好瓶盖,准确称量取样前后质量滴定瓶的重量(设为 M_1、M_2);再用另一质量滴定瓶称取一定量的氯化铵标准溶液于同一石英坩埚中,混合成不同比例的试样。用电炉缓慢烘干游离的水分,再转移至马弗炉中,让氯化铵充分分解,然后移至干燥器中,冷却,第一次称重。继续将石英坩埚置于马弗炉中烘制备,移至干燥器中冷却,第二次称重。前后两次称重结果不大于 0.2 mg,取其平均值(设为 m_2)。实验所得 LiCl的净含量 $\Delta m = m_2 - m_1$,LiCl的浓度为

$$M_{LiCl} = \frac{(m_2 - m_1)/42.394}{(M_2 - M_1 - m_2 - m_1)/1000}\ (\mathrm{mol\cdot kg^{-1}})。$$

3 结果与讨论

1)首先探讨了高温下利用烘渣法是否能准确分析纯的 LiCl溶液。本文在我们先前的工作[6]基础上进一步探讨了 $t \geq 250$ ℃时,利用烘渣法分析纯的 LiCl溶液是否可行。

按 2.3中实验方法,将样品置于不同烘渣温度下进行烘渣,结果见表 3。为了减少称量误差,每个样都取两个平行样,且每个样品 LiCl的净重都大于 0.5 mg。表中,$Er = [(M_{测定} - M_{标准})/M^{*}] \times 100\%$,$M^{*}$为 $M_{测定}$、$M_{标准}$中数值较小者。以下各表的相对误差都根据这个公式计算而来。

由表 3可见,$t \leq 450$ ℃时,用烘渣法分析得到的 LiCl溶液的浓度与用硝酸银沉淀法分析的结果很吻合,相对误差小于 0.04%。可知 $t \leq 450$ ℃时,在烘渣过程中,氯化锂没有发生转变,也没有挥发,用烘渣法分析 LiCl溶液中 LiCl的含量是可行的。当 $t \geq 450$ ℃时,测得的 LiCl溶液的浓度比用硝酸银沉淀法分析的结果小,而且温度越高,结果越小,可知有部分氯化

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3　不同烘渣温度下纯 LiCl溶液的分析结果

Table 3　The results of pure LiCl solution under different drying temperatures

序号	$M^{\#}_{LiCl}$/mol·kg^{-1}	t/℃	$t_{烘渣}$/h	$t_{冷却}$/h	$M_{测得}$/mol·kg^{-1}(H_2O)	Er/%
1	10.179	250	2	2	10.182	0.029 5
	10.179	250	2	2	10.183	0.039 3
2	10.179	350	2	2	10.176	−0.029 0
	10.179	350	2	2	10.175	−0.039 0
3	10.179	400	2	2	10.181	0.019 6
	10.179	400	2	2	10.182	0.029 5
4	10.179	450	2	2	10.177	−0.019 7
	10.179	450	2	2	10.175	−0.039 3
5	10.179	500	2	2	10.164	−0.147 6
	10.179	500	2	2	10.166	−0.127 9
6	10.179	600	2	2	10.113	−0.652 6
	10.179	600	2	2	10.112	−0.662 6

#取标准溶液 2

锂在高温下挥发了。因此, 本实验中, 最高烘渣温度为 450 ℃。

2)用 2.3中的实验方法研究不同烘渣温度(≤450 ℃)、烘渣时间和冷却时间得到的氯化锂含量, 其结果见表 4。为了确保实验数据的准确性, 在每个条件下都测定了两个平行样, 且平行样间的相对误差不超过 0.08%(见表 4)。以下各组实验, LiCl净量 Δm都在 1 g左右。

表 4　不同条件下 LiCl的烘渣结果

Table 4　Drying results of LiCl under different conditions

序号	m^*_{LiCl}:$m^*_{NH_4Cl}$	M^*_{LiCl}/mol·kg^{-1}	t/℃	$t_{烘渣}$/h	$t_{冷却}$/h	$M_{测得}$/mol·kg^{-1}	Er/%
1	5∶1	3.324	350	1	2	3.34	0.481 3
	5∶1	3.324	350	1	2	3.341	0.511 4
2	5∶1	3.324	350	1.5	2	3.339	0.451 3
	5∶1	3.324	350	1.5	2	3.337	0.391 1
3	5∶1	3.324	350	2	2	3.334	0.300 8
	5∶1	3.324	350	2	2	3.332	0.240 7
4	5∶1	3.324	400	2	2	3.327	0.090 3
	5∶1	3.324	400	2	2	3.328	0.120 3
5	5∶1	3.324	450	2	1	3.322	−0.060 2
	5∶1	3.324	450	2	1	3.321	−0.090 3
6	5∶1	3.324	450	2	2	3.325	0.030 1
	5∶1	3.324	450	2	2	3.326	0.060 2
7	5∶1	3.324	450	2	3	3.328	0.120 3
	5∶1	3.324	450	2	3	3.327	0.090 3

*取标准溶液 1

由表 4可得, 随着烘渣温度的升高, 氯化铵的分解越完全; 烘渣时间越长, 氯化铵分解也越完全。当冷却时间为 1 h时, 冷却不到室温, 测定值比标准值偏小, 当冷却时间过长时, 又因氯化锂具有强吸水性, 测定值比标准值偏大。综上所述, 在利用烘渣法分析氯化铵存在时氯化锂的含量时, 烘渣温度设为 450 ℃, 烘渣时间为 2 h, 冷却时间为 2 h。在此条件下, 氯化铵能彻底分解完全, 测得的氯化锂含量与标准值的偏差在实验允许的误差范围内。在以下的实验中, 均使用此条件。

3)在 3.1所述的实验条件下, 分析了高 NH_4Cl与 LiCl质量比以及 LiCl含量比较小(Δm在 0.3 g左右)的情况下, 烘渣法的准确性, 其结果见表 5。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 5 不同 LiCl与 NH_4Cl质量比下烘渣法测定 LiCl的结果

Table 5 Drying results of LiCl in different weight ratio of LiCl:NH_4Cl

序号	$m^{\#}_{LiCl}:m^{\#}_{NH_4Cl}$	$M^{\#}_{LiCl}$/mol·kg^{-1}	t/℃	$t_{烘渣}$/h	$t_{冷却}$/h	$M_{测得}$/mol·kg^{-1}	Er/%
1	2:1	10.179	450	2	2	10.186	0.068 8
	2:1	10.179	450	2	2	10.185	0.058 9
2	1:1	10.179	450	2	2	10.188	0.088 4
	1:1	10.179	450	2	2	10.189	0.098 2
3	1:1.5	10.179	450	2	2	10.188	0.088 4
	1:1.5	10.179	450	2	2	10.186	0.068 8

#取标准溶液 2

从以上结果可得,氯化铵在溶液中含量的增加,不会影响用烘渣法测定氯化锂的含量。当溶液中氯化锂含量过低时,分析结果的误差依然在 ±0.1%以内。可见,此方法是可信的,可准确测定含氯化铵的溶液中氯化锂的含量。

4 结 论

1)在高温下(≤450 ℃)利用烘渣法分析纯 LiCl溶液,在烘渣过程中,氯化锂不会发生转变和挥发。

2) LiCl与 NH_4Cl质量比为 5:1, NH_4Cl含量比较少, LiCl含量在 1 g左右时,探讨了烘渣温度、烘渣时间、冷却时间对测定结果的影响。结果表明,烘渣温度为 450 ℃,烘渣时间为 2 h,冷却时间为 2 h,测得值与理论值的相对误差最小, Er<0.08%。

3)当 NH_4Cl与 LiCl质量比增加,以及 LiCl含量减少时,烘渣法仍然能保证 Er<0.1%。

4)该方法适用于含氯化铵的水盐体系中不随温度升高而发生转变的化合物含量的测定,而且重现性好,准确度高。

参考文献:

[1] 刘元会,邓天龙.国内外从盐湖卤水中提锂工艺技术研究进展[J].世界科技研究与发展, 2006, 28(5): 69-75.

[2] Wen X M, Ma P H, Zhua C L, et al. Preliminary study on recovering lithium chloride from lithium-containing waters by nanofiltration[J]. Separation and Prification Technology, 2006, 49(3): 230-236.

[3] 徐徽,许良.高镁锂比盐湖卤水镁锂分离工艺[J].中南大学学报(自然科学版), 2009, 40(1): 36-40.

[4] 中国科学院青海盐湖研究所分析室编著.卤水和盐的分析方法[M].第 2版.北京:科学出版社, 1988: 57-58, 172-176.

[5] Alexeyev V. Quanthative Analysis[M]. Moscow: MIR Publishers, 1969: 162-167.

[6] 明键伟,徐文芳,曾德文.三元体系 LiCl-LiNO$_3$-H$_2$O 273.15 K和 323.15 K等温溶解度的测定[J].无机化学学报, 2007, 23(5): 883-886.

Measurement Method for LiCl in Salt Water Systems with NH_4Cl Coexisting

YANG Hai-tang[1,2], ZENG De-wen[1], ZHOU Hong-yan[1,2]

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: According to the chemistry characteristic of ammonium chloride and lithium chloride, the authors choose the method of drying to analyze the content of LiCl with NH_4Cl coexisting. By choosing the optimal conditions, including the drying temperature, the drying time, the cooling time, the analytical error can be within 0.3%. Moreover, the authors determine the content of LiCl on the condition of existing more NH_4Cl and less LiCl in the mixture solution by this method, a good result can also be obtained with analytical error being within 0.1%.

Key words: Electrolyte solution; Drying; Ammonium chloride; Lithium chloride

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net