

镁-锌合金成分的容量法测定

李明珍¹, 王世栋¹, 张慧芳¹, 叶秀深¹, 李 权¹, 火 焱¹, 王树轩², 吴志坚¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,
青海 西宁 810008; 2. 青海中科盐湖科技创新有限公司, 青海 西宁 810008)

摘 要:通过控制不同的 pH 值, 采用 EDTA 容量法测定了镁-锌合金成分。结合标准加入法, 对合金样品进行了测定, 实验结果证实测定方法准确可靠。

关键词:镁-锌合金; pH 值; 加标回收

中图分类号: TG146.2⁺

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2017)03-0029-03

1 引 言

目前察尔汗盐湖氯化钾年生产量达 300×10^4 t 以上, 每生产 1 t 氯化钾约副产 8 ~ 10 t 氯化镁, 每年未利用的氯化镁数量可观; 大量的氯化镁老卤直接排放不但造成资源浪费, 也给环境带来不利影响^[1-4]。利用盐湖氯化镁电解制备镁及镁合金, 是盐湖资源综合利用的出路之一。快速准确的合金成分分析是电解工艺控制的关键。本文对合金中镁、锌含量的测定进行了实验, 获得了满意的结果, 所确定分析条件可靠, 分析方法操作简便, 无需增添过多仪器设备, 简单实用。

2 实验部分

2.1 实验原理

利用镁离子、锌离子与 EDTA 的络合常数不同^[5], 通过控制溶液不同的 pH 值, 使镁离子、锌离子与 EDTA 分别定量络合, 从而达到选择滴定的目的。控制 pH = 5 ~ 6, 锌离子与 ED-

TA 完全络合, 而镁离子留在溶液中不参与反应; 控制 pH = 9.5 ~ 10.5, 镁离子与锌离子都与 EDTA 完全络合。

2.2 主要试剂

0.05 mol/L 的 ZnO 标准溶液 准确称取 2.034 8 g 在 950 °C 灼烧 2 h 并恒重后的 ZnO 基准试剂, 加入 1:1 HCl, 待其完全溶解后转移至 500 mL 容量瓶, 用水(本文所用水均为二次水)定容;

0.05 mol/L 的 EDTA 溶液 称取 18.62 g EDTA(A. R.)溶于 400 mL、70 °C 的水中, 再用水稀释至 1 L, 摇匀, 用 0.05 mol/L ZnO 标准溶液标定;

0.20 mol/L 的 MgO 标准溶液 准确称取 2.015 2 g 光谱纯 MgO, 加入 1:1 HCl, 待其完全溶解后转移至 250 mL 容量瓶定容;

pH 值为 10 的 $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液 称取 20 g NH_4Cl (A. R.)溶于水, 加入 80 mL 25% 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A. R.)溶液, 摇匀, 稀释至 1 L^[6];

pH 值为 5.5 的 $\text{HCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 缓冲溶液 称取 200 g 六次甲基四胺(A. R.)溶于 200 mL

收稿日期: 2016-06-21; 修回日期: 2016-09-13

基金项目: 青海省企业研究转化与产业化计划(2017-GX-C2); 青海省自然科学基金青年项目(2014-ZJ-934Q); 西宁市科技攻关项目(2014-G-12)

作者简介: 李明珍(1973-), 高级实验师, 主要从事盐湖资源开发与利用研究工作。Email: lmzh1998@163.com。

水中,加入 70 mL 盐酸(A. R.),混匀,稀释至 1 L^[7];

0.2% 铬黑 T 指示剂;0.2% 二甲酚橙指示剂;1:1 三乙醇胺;1:1HCl;磺基水杨酸(A. R.);盐酸羟胺(A. R.)。

2.3 实验方法

1) EDTA 的标定^[8] 准确移取 ZnO 标准溶液 10 mL 于锥形瓶中,加入 10 mL pH = 10 的 NH₄Cl - NH₃·H₂O 缓冲溶液,10 滴铬黑 T 指示剂,用 EDTA 滴定至溶液由酒红色变为天青色为终点,记录消耗的 EDTA 溶液的体积,进行 3 次平行实验,得到 EDTA 溶液的准确浓度。

2) 样品分析 准确称取洁净合金样品,逐滴加入体积比为 1:1 的盐酸或者硝酸溶液,使其完全溶解后,加热搅拌至微沸,冷却至室温后转移至 200 mL 容量瓶,定容,得到试样。

i. Zn 含量测定 准确移取一定量的试样于锥形瓶中,加水稀释至 30 mL,加入 0.20 g 磺基水杨酸,0.15 g 盐酸羟胺,用六次甲基四胺及 1:1HCl 调节 pH = 5 ~ 6,再加入 5 mL HCl - C₆H₁₂N₄缓冲溶液,3 滴二甲酚橙指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色突变为亮黄色即为终点^[9-10],记录消耗的 EDTA 的体积 V₁。

ii. Mg、Zn 含量测定 准确移取一定量的试样于锥形瓶中,调节 pH 近中性,加入 5 mL 1:1三乙醇胺,10 mL pH 为 10 的 NH₄Cl-NH₃·H₂O 缓冲溶液,10 滴铬黑 T 指示剂,此时 pH = 9.5 ~ 10.5,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色突变为天青色为终点,记录消耗的 EDTA 的体积 V₂。

$$\text{Zn}^{2+}/\% = \frac{M \times V_1 \times 65.39}{1\,000\,m \frac{V}{200}} \times 100\%$$

$$\text{Mg}^{2+}/\% = \frac{M \times (V_2 - V_1) \times 24.305}{1\,000\,m \frac{V}{200}} \times 100\%$$

M—EDTA 标准溶液的浓度, mol/L;

V₁—Zn 离子滴定终点时消耗 EDTA 溶液的体积, mL;

V₂—Mg、Zn 离子滴定终点时消耗 EDTA 溶液的体积, mL;

V—移取试样的体积, mL;

m—称取样品的质量, g。

3) 样品分析结果 对同一待测合金样品,按上述方法平行测定 3 组,结果见表 1。

表 1 合金样品分析结果

Table 1 Analysis results of the samples

次数	Mg/%	Zn/%	合计
1	75.12	24.78	99.90
2	75.11	24.78	99.89
3	75.12	24.77	99.89
平均值	75.12	24.78	99.90

4) 加标回收实验

加标回收率 =

$$\frac{\text{加标试样测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

取适量的试样液,向试样液中准确加入一定量的锌标准溶液,镁标准溶液试验方法同上;测定镁锌含量,结果见表 2。

表 2 镁锌离子回收率实验结果

Table 2 The recovery of magnesium and zinc ion

样品 编号	Zn ²⁺ 加入量 /mg	样品 Zn ²⁺ 量/mg	Zn ²⁺ 测得量/mg	回收率 /%	Mg ²⁺ 加 入量/mg	样品 Mg ²⁺ 量 /mg	Mg ²⁺ 测得量/mg	回收率 /%
H-1	6.5391	7.3755	13.9043	99.84	4.8608	17.3745	22.2252	99.79
H-3	6.5391	8.6608	15.1874	99.81	4.8608	16.0892	20.9405	99.80
H-5	6.5391	10.0125	16.5364	99.77	4.8608	14.7374	19.5861	99.75
H-2	9.8087	7.2838	17.0811	99.88	9.7216	17.4214	27.1315	99.88
H-4	9.8087	8.7774	18.5711	99.85	9.7216	15.9726	25.6817	99.87
H-6	9.8087	10.1143	19.9120	99.89	9.7216	14.6411	24.3509	99.88

3 结果与讨论

1) 镁离子、锌离子与 EDTA 络合常数不同,且差距较大,因此可以通过控制溶液酸度达到分步滴定的目的。

2) 熔盐电解法制备的镁-锌合金中通常含有少量 Fe、Al 等杂质金属离子,可以通过加入磺基水杨酸、盐酸羟胺、1:1 三乙醇胺消除对分析的干扰。

3) 通过实验结果证实,该法测定镁离子、锌离子含量,回收率高,重现性好,结果准确可靠。

参考文献:

[1] 周园,李丽娟,吴志坚,等. 青海盐湖资源开发及综合利用[J]. 化学进展, 2013, 10(25): 1613-1624.

[2] 乌志明,李法强. 青海盐湖氯化镁资源开发[J]. 盐湖研究, 2001, 9(2): 61-65.

[3] 马培华. 科学开发我国的盐湖资源[J]. 化学进展, 2009, 11(21): 2349-2357.

[4] 郭敏,李权,刘海宁,等. 盐湖镁资源的开发和利用[J]. 化学进展, 2009, 11(21): 2358-2364.

[5] 武汉大学. 分析化学[M]. 第4版. 北京:高等教育出版社, 2000:92-93.

[6] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法[M]. 第2版. 北京:科学出版社, 1988:49-50.

[7] 中国稀土标准汇编[M]. 第1版. 北京:中国标准出版社, 2008:397.

[8] 王舒娅,龙光明,祁米香,等. 钙镁含量测定方法的改进及应用[J]. 盐业与化工, 2011, 40(4): 37-39.

[9] 李明珍,胡耀强,王世栋,等. 一种同时测定合金中镁、锌含量的方法及其应用:中国, 201610199866.9[P]. 2016-04-05.

[10] 胡珊玲,宋瑞平,林燕,等. EDTA 滴定法测定镁-锌-钪三元合金成分[J]. 冶金分析, 2010, 30(4): 69-72.

Determination of the Contents in Magnesium-Zinc Alloy by Volumetric Method

LI Ming-zhen¹, WANG Shi-dong¹, ZHANG Hui-fang¹, YE Xiu-shen¹, LI Quan¹,
HUO Yan¹, WANG Shu-xuan², WU Zhi-jian¹

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources,
Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Qinghai Zhongke Salt Lake Science and Technology Innovation Co.,
Ltd., Xining, 810008, China)

Abstract: The compositions in Magnesium-Zinc alloy were determined by EDTA volumetric method. The purpose of selective titration of magnesium and zinc ions was achieved by controlling the pH conditions. Through the analysis of experimental results and combined with standard addition, the method was confirmed accurate and reliable.

Key words: Magnesium-Zinc alloy; pH; Standard recovery