第 23 卷第 6 期 地 质 与 资 源 Vol. 23 No. 6
2014 年 12 月 GEOLOGY AND RESOURCES Dec. 2014
文章编号:1671-1947(2014)06-0580-03 中图分类号:O655 文献标识码:A

EDTA 滴定法测定镍矿石中氧化钙

郝原芳,徐英奎
(沈阳地质矿产研究所/中国地质调查局 沈阳地质调查中心,辽宁 沈阳 110032)

摘 要:建立了利用 EDTA 滴定法测定镍矿石中氧化钙的方法. 考察了镍、碱度、沉淀剂、干扰元素、钙试剂对滴定的影响. 确定了最佳的实验条件:温度 50~60 ℃,陈化时间 1 h,饱和草酸铵用量 20 mL. 方法检出限为 1%,相对标准偏差 1.1%~2.1%,回收率 98.98%~102.6%. 本方法灵敏度高,适合于镍矿石中氧化钙的快速测定.

关键词:草酸铵;分离;EDTA 滴定;镍矿石;氧化钙
DOI:10.13686/j.cnki.dzyzy.2014.06.017

DETERMINATION OF CALCIUM OXIDE IN NICKEL ORES WITH EDTA TITRATION

HAO Yuan-fang, XU Ying-kui
(*Shenyang Institute of Geology and Mineral Resources, CGS, Shenyang* 110032, *China*)

Abstract: The paper establishes EDTA titration for the determination of calcium oxide in nickel ores, investigates the effect of nickel, alkalinity, precipitant, interference elements and calcium reagent on titration, and determines the optimal experimental conditions: temperature of 50–60 ℃, 1 hour aging time and 20 mL saturated ammonium oxalate, with method detection limit of 1%, relative standard deviation of 1.3%–2.1% and recovery of 98.98%–102.6%. With high sensitivity, the method is suitable for rapid determination of calcium oxide in nickel ores.

Key words: ammonium oxalate; separation; EDTA titration; nickel ore; calcium oxide

EDTA 滴定法是测定质量分数在 1% 以上氧化钙的常用方法. 经多次试验发现,在镍矿石中由于大量镍元素的存在,镍在一定程度上消耗 EDTA,用常规的 EDTA 滴定氧化钙的方法基本行不通,终点很难看清[1-6],而且针对镍矿石中测定氧化钙的方法鲜有文献可查. 近几年,随着大型仪器的迅猛发展,多采用电感耦合等离子体发射光谱法、原子吸收光谱法、X 射线荧光光谱仪等来测定,但对于镍矿石中较高含量的氧化钙,用传统的容量法还是必不可少的. 本文改进镍矿石的溶样方法,采用分离部分干扰元素,将镍元素以可溶盐状态存在于滤液中,在弱碱性溶液中加饱和草酸铵溶液,将氧化钙提取出来,在 pH=12.5 的溶液中以 EDTA 标准溶液滴定镍矿石中氧化钙的含量,彻底消除镍对 EDTA 的影响. 本法简便快速,结果令人满意.

1 实验部分

1.1 主要试剂和标准溶液

盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸、氯化铵、氢氧化铵、草酸铵饱和溶液、盐酸羟胺、氯化钾、盐酸(1+1)、硝酸(1+1)、硫酸(1+1)、氯化铵(50 g/l)、三乙醇胺(1+1)、氢氧化钾(300 g/l),以上均为分析纯(AR). 甲基橙指示剂(1 g/l),络黑 T 指示剂(5 g/l),甲基红指示剂(1 g/l),钙黄绿素,实验用水为去离子水(15 MΩ 以上). 碳酸钙(GR),金属镍粉(AR),金属锌粒(AR). 钙黄绿素混合指示剂:称取 0.1 g 钙黄绿素和 5 g 氯化钾,研细混匀,储存于磨口瓶中,使用时取少许粉末即可.

pH=10 缓冲溶液:称取氯化铵 54 g 溶于水中,加入浓氢氧化铵 350 mL,移入 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀.

氧化钙标准溶液 ρ(CaO)=1 g/L[1]:称取 1.7848 g

收稿日期:2014-03-27;修回日期:2014-04-22. 编辑:周丽、张哲.
作者简介:郝原芳(1965—),女,高级工程师,主要从事岩矿分析测试工作,通信地址:辽宁省沈阳市皇姑区北陵大街 26 甲 3 号,E-mail//453865416@qq.com

经 105~110 ℃烘干 2 h 的高纯碳酸钙（$CaCO_3$），置于 400 mL 烧杯中，加 10 mL 水，在加盖表面皿后沿杯嘴慢慢加入 20 mL 盐酸（1+1），待全溶后，加热沸腾以逐除二氧化碳，取下，用水冲洗表面皿和杯壁，冷却至室温，移入 1 L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀.

镍标准溶液 ρ（Ni）=1 g/L 称取金属镍粉 1.0000 g 于 150 mL 烧杯中，加入硝酸（1+1）10 mL 左右，溶解蒸发至小体积，冷却至室温，再加入硫酸（1+1）20 mL，蒸发至冒白烟为止. 冷却后，小心用水稀释至 200 mL 左右，再冷却至室温，移入 1 L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀.

锌标准溶液 ρ（Zn）=1 g/L 称取金属锌粒 1.0000 g 于 200 mL 烧杯中，盖上表面皿，用水将锌粒浸没，从杯嘴加入盐酸（1+1）10 mL 溶解（如酸不够可补加），溶后稀至 100 mL，用水冲洗表面皿和杯壁，加热煮沸，冷却至室温，移入 1 L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀.

EDTA 标准溶液 c（EDTA）=0.01 mol/L 称取 3.72 g 乙二胺四乙酸二钠盐（EDTA 二钠盐），溶于 1 L 水中.

标定：准确量取20 mL 锌（1 g/l）标准溶液于250 mL 烧杯中，加入氯化铵-氢氧化铵 pH10 缓冲溶液10 mL，滴加络黑 T 指示剂（5 g/l）7 d 左右，用 EDTA 液滴定至纯蓝色为终点.

1.2　实验方法

准确称取 0.5000 g 试样置于聚四乙烯坩埚中，加几滴水湿润样品，加入 15 mL 盐酸低温溶解，3~5 min，加 5 mL 硝酸，10 mL 氢氟酸，加 3 mL 高氯酸蒸至烟冒尽，再加 3 mL 高氯酸反复两次蒸至烟冒尽，冷却. 加入 10 mL 盐酸（1+1），溶解盐类，趁热转入 400 mL 烧杯中，保持体积为 150 mL 左右，加入 5g 氯化铵，用氢氧化铵中和至氢氧化铁沉淀并过剩 5 mL，煮沸 2~3 min，立即用定性滤纸过滤，用氯化铵（50 g/l）热溶液洗涤烧杯和沉淀. 在滤液中加 2 d 甲基橙指示剂（1 g/l），用盐酸中和至酸性再过剩 2 mL，加入 20 mL 草酸铵饱和溶液，用氢氧化铵中和至碱性再过量 2 mL，加热煮沸，在低温处放置 1 h，用定量滤纸过滤（慢速），用温水洗烧杯及沉淀，用水将沉淀冲洗于原烧杯中，加入 10 mL 盐酸溶解沉淀，用水稀至 100 mL 左右，煮沸，冷却. 加入盐酸羟胺 0.2 g，加入 3 mL 三乙醇胺（1+1），搅匀. 加 1 d 甲基红指示剂（1 g/l），用氢氧化钾(300 g/L)调至黄色出现，并过量 15 mL，使 pH≥12.5，加入钙黄绿素混合指示剂，用 0.01 mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液的荧光色消失为止.

2　结果与讨论

2.1　镍对氧化钙的影响

在 20 mg 标准氧化钙溶液（1 g/l）中加入不同量的标准镍（1 g/l），按常规 EDTA 滴定氧化钙的方法进行操作，其干扰情况见表 1.

表 1　镍对氧化钙的干扰情况

Table 1　Interference of nickel on the measurement of calcium oxide

w（CaO）/mg	加 w（Ni）/mg	测 w（CaO）/mg	回收率/%	备注
20	0.00	20.02	100.1	终点清晰
20	0.10	19.81	99.05	终点清晰
20	0.20	19.73	98.65	尚可分辨
20	0.50	17.43	87.15	终点封闭
20	1.00	14.91	74.55	终点封闭

表 1 结果表明，测定溶液中存在 0.1 mg 镍时就会使氧化钙的测定结果偏低，随着镍量的增加，镍也在消耗 EDTA. 在 0.5 mg 镍存在时不但使氧化钙的回收受影响，而且封闭终点. 所以镍矿石中即使有少量镍的存在都会影响 EDTA 络合滴定氧化钙.

2.2　镍在弱碱中的反应机理

镍在过量的氨性溶液中会形成镍氨络合离子，此络离子比较稳定，会以一种可溶的状态保存在滤液中，在此条件下镍对氧化钙的提取没有影响. 镍在弱碱性溶液中反应方程式为：

$$Ni^{2+}+2NH_3\cdot H_2O=Ni(OH)_2+2NH^{4+}$$

$$Ni(OH)_2+6NH_3\cdot H_2O=[Ni(NH_3)_6]^{2+}+2OH^-+6H_2O$$

2.3　草酸钙沉淀的形成

试验证明加入饱和草酸铵时，用氢氧化铵中和形成碱性溶液有防止草酸根水解的作用，在热的碱性溶液中沉淀既可得到较大的晶粒，又可减少杂质吸附，容易过滤洗涤. 试验表明沉淀剂加入完毕后，保持温度在 50~60 ℃效果最佳. 陈化可得到较大、较完整的晶粒，使沉淀变得更加纯净，在加热和搅拌下，陈化时间选择 1 h 为宜. 这样能加快反应，使得草酸钙沉淀迅速形成.

2.4　饱和草酸铵沉淀剂用量对结果的影响

在 20 mg 标准氧化钙溶液（1 g/l）中加入不同量的饱和草酸铵沉淀剂，用 EDTA 滴定氧化钙. 其结果见图1.

从图中可看出，加入 10 mL 饱和草酸铵时，氧化钙的回收率偏低. 随着饱和草酸铵量的增加，氧化钙的回收率也在增加. 当饱和草酸铵加入 20 mL 之后，氧化钙的回收率基本稳定. 为了节省滴定时间和试剂用量，本实验选择 20 mL 用量.

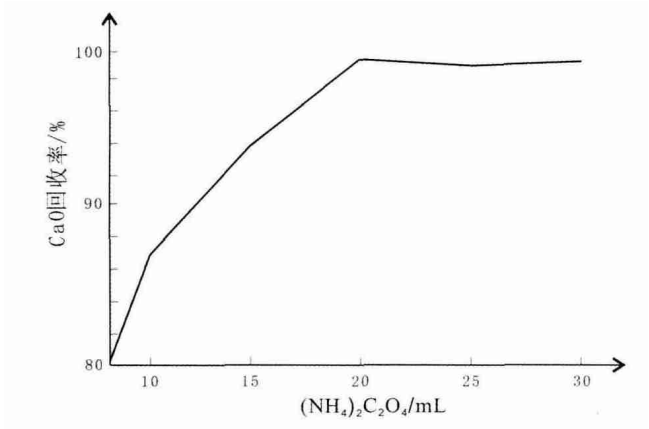

图 1 饱和草酸铵用量试验

Fig. 1 Saturated ammonium oxalate content test

2.5 干扰元素的去除

镍矿石中一般硅铁铝的含量较高，它们的存在直接影响钙的提取. 首先采用氢氟酸赶硅，再加高氯酸赶氟脱水，过滤，使硅能完全分离出去. 再用氨水中和至氢氧化物沉淀将铁铝等金属离子滤出.

矿样中如果硫含量较高时，应预先灼烧，将大部分硫去除，然后加入盐酸溶样产生硫化氢气体，排出剩余的硫. 如果样品中有少量铬存在时，按此方法溶矿不受影响，但铬含量高时，要采用碱溶法消解样品.

2.6 碱性溶液中钙试剂对滴定的影响

用氢氧化钾代替氢氧化钠，可避免钠离子与钙黄绿素产生荧光，影响滴定终点颜色的变化，使终点更利于观察.

2.7 方法的性能试验

按试验方法测定空白试样 10 次，回收率和精密度试验结果见表 2.

空白试验证明本方法的标准偏差符合其允许范围.

2.8 样品的准确度

按本方法分析，对 5 个经电感耦合等离子体发射光谱仪测得的样品分析结果进行比对. 用标准加入法测定氧化钙的回收率. 结论见表 3.

表 3 样品分析结果及回收试验

Table 3 Sample analysis results and recovery test

样品号	原值	测定值	加入量	加标测定值	回收率	相对误差
1#	10.23	10.31	1.96	12.21	101.0	0.78
2#	6.50	6.44	1.96	8.45	99.49	−0.92
3#	4.78	4.70	1.96	6.72	98.98	−1.67
4#	2.52	2.56	1.96	4.53	102.6	1.59
5#	1.69	1.65	1.96	3.64	101.5	−2.42

注：样品标准称取固体碳酸钙（G R）18 mg 换算成氧化钙为 10 mg. 占样品含量的 1.96%.数值单位：%.

由表 3 可知，本方法的测定值与原值相比，符合允许误差的要求. 而且本方法能准确测定质量分数在 1%以上的氧化钙的含量. 对于高含量氧化钙样品采用减少取样量的方式进行. 试验证明本方法的回收率在 98.98%~102.6%. 结果令人满意.

为确保分析结果的准确度和精密度，应同批做空白试验.

3 结论

试验表明，在镍矿石中通过提取氧化钙将镍钙完全分离，并将主要干扰元素进行分离，这样有利于草酸钙沉淀的完全形成，消除了大量干扰元素对 EDTA 络合滴定的干扰，使 EDTA 络合滴定氧化钙的终点更敏锐，达到样品测试的要求，结果更准确，可靠.

参考文献：

[1] 李连仲. 岩石矿物分析（第 2 分册）岩石、非金属和黑色金属矿石分析[M]. (4 版). 北京：地质出版社, 2011.

[2] 王荣久. 用丁二酮肟为沉淀剂 EDTA 络合滴定镍矿石中的锌[J]. 云南冶金：科学技术版, 1994 (3) : 60—63.

[3] 袁少华，钟伟萍. 钼酸铅重量法测定增收钼矿中的钼[J]. 江西有色金属, 2007, 21 (3) .

[4] 徐文芳，李碧海，程波，等. EDTA 络合滴定法与草酸盐重量法测定锂盐中钙含量的方法对比[J]. 冶金分析, 2008, 28 (12) : 51—53.

[5] 孟亚东，孙洛新. EDTA 滴定法测定锌的改进[J]. 冶金分析, 2004, 24 (4) : 75—76.

[6] 冯莉. EDTA 滴定法测定荧石中的 CaF_2[J]. 贵州化工, 2003, 28 (4) : 29—30.

表 2 方法的回收率和精密度

Table 2 Recovery and precision of method

样品号	加入量/mg	测定值/mg	平均值/mg	平均回收率/%	RSD/%
1	10	9.84,9.78,10.08,10.12,10.05,9.93,10.07,9.92,10.05,9.97	99.8	99.8	1.12
2	10	9.69,9.80,9.73,9.89,10.09,10.06,9.54,9.79,9.85,9.88	98.3	98.3	1.59
3	10	10.05,10.01,9.85,9.77,10.03,10.15,9.68,9.52,9.76,10.20	99.0	99.0	2.11

n=10.