



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104345060 B

(45)授权公告日 2017. 11. 10

(21)申请号 201310335543.4

G01N 21/78(2006.01)

(22)申请日 2013.08.05

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104345060 A

US 6020204 A, 2000.02.01,
CN 101825619 A, 2010.09.08,
WO 2010/107893 A2, 2010.09.23,
CN 102879388 A, 2013.01.16,
CN 101609049 A, 2009.12.23,

(43)申请公布日 2015.02.11

(73)专利权人 荆门市格林美新材料有限公司
地址 448000 湖北省荆门市高新企业开发
区

王玉棉 等. 镍电解阳极液中镍钴的同时测
定.《应用化工》.2007,第36卷(第11期),第1143-
1144页.

(72)发明人 官艳红 马琳 杜彩云 陈娟丽
余俊

审查员 陈紫容

(74)专利代理机构 深圳市千纳专利代理有限公
司 44218

代理人 康宇宁

(51)Int. Cl.

G01N 21/79(2006.01)

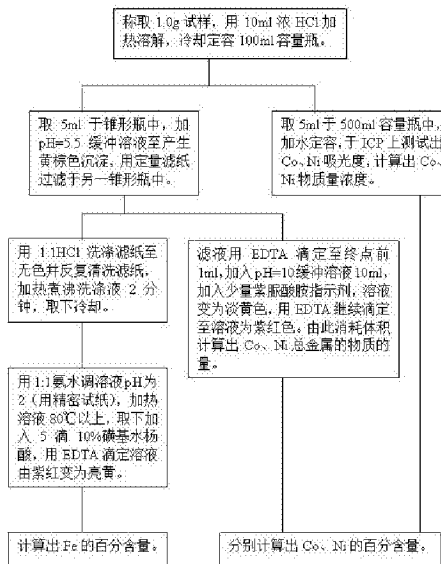
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

铁钴镍三元合金粉末中铁、钴、镍含量的测
定方法

(57)摘要

本发明申请提供一种方便快捷、检测准确的
对铁钴镍三元合金中Fe、Co、Ni含量测定的方法,
该方法通过调节溶液的pH来沉淀Fe,用EDTA先滴
出Co、Ni总量,再将沉淀溶解,用EDTA滴定出Fe的
含量。所述方法是用pH=5.5的缓冲溶液来沉淀
Fe,既能够使Fe沉淀完全,又不会沉淀Co、Ni,具
有操作简单、测样速度快、成本低的优点,能满足
大批量的检测需要。



1. 一种铁钴镍三元合金粉末中铁、钴、镍含量的测定方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 称取一定量的铁钴镍三元合金试样,加入浓HCl溶解,冷却后定容至容量瓶中;

2) 准确移取一定量步骤1)的溶液于锥形瓶中,缓慢加入pH=5.5的缓冲溶液至生成红棕色的Fe沉淀,放置10-15min,用定量滤纸过滤,滤液收集于另一锥形瓶中,将移取的一定量的溶液沉淀Fe后收集的滤液的稀释倍数记为 n_1 ;

3) 滤液用EDTA滴定至终点前1ml,加入pH=10的缓冲溶液和紫脲酸胺指示剂至溶液呈淡黄色,继续用EDTA滴定溶液,溶液变为紫红色为终点,消耗的EDTA体积为Co和Ni的合量,经下式①计算出Co、Ni总金属物质的量;

4) 准确移取一定量步骤1)的溶液于容量瓶中,将移取的一定量的溶液于容量瓶中所得的稀释倍数记为 n_2 ,于ICP上测出Co、Ni的谱线强度并计算出Co、Ni物质的量浓度,计算出试样中Co、Ni的百分含量,方法如下:

4.1) 滴定

$$\Sigma M = \frac{c \times v \times n_1}{1000m} \text{-----} \textcircled{1}$$

其中: ΣM -----滴定的钴、镍的总物质的量,单位为 10^{-6}mol/g ;

c -----EDTA的摩尔浓度,单位为 mol/L ;

v -----滴定时消耗EDTA的体积,单位为 mL ;

n_1 -----稀释倍数;

m -----称的样品的质量,单位为 g ;

4.2) ICP检测

$$M_{Co} = \frac{I_{Co} \times n_2}{58.93} \quad M_{Ni} = \frac{I_{Ni} \times n_2}{58.69} \text{-----} \textcircled{2}$$

其中: M_{Co} -----钴的含量,单位为 mol/g ;

M_{Ni} -----镍的含量,单位为 mol/g ;

n_2 -----稀释倍数;

58.93-----Co的摩尔质量;

58.69-----Ni的摩尔质量;

I_{Co} -----为ICP上所得的Co的谱线强度;

I_{Ni} -----为ICP上所得的Ni的谱线强度;

4.3) 计算矫正

由①②得出钴镍含量如下:

$$Co \text{ 的百分含量} = \frac{\Sigma M}{M_{Co} + M_{Ni}} \times M_{Co} \times 58.93 \times 100;$$

$$Ni \text{ 的百分含量} = \frac{\Sigma M}{M_{Co} + M_{Ni}} \times M_{Ni} \times 58.69 \times 100;$$

其中:Co的百分含量、Ni的百分含量分别是试样中钴镍的百分含量;

5) 用5ml 1+1的HCl溶解滤纸上的Fe沉淀,用80-100℃热水洗涤滤纸至无色并反复清洗滤纸将滤液扩容,滤液于电炉上煮沸2-4分钟,取下冷却至室温;

6) 用1+1的氨水调溶液pH=2,加热至溶液80-120℃,滴加10%的磺基水杨酸,用EDTA滴

定溶液由紫红变为亮黄；

计算出试样中Fe的含量：

$$Fe \text{ 的百分含量} = \frac{c \times v_1 \times 55.84 \times n_1}{m} \times 100000 ;$$

Fe的百分含量-----试样中铁的百分含量；

c-----EDTA的摩尔浓度,单位为mol/L；

v₁-----滴定时消耗EDTA的体积,单位为mL；

n₁-----稀释倍数；

55.84-----Fe的摩尔质量；

m-----称的样品的质量,单位为g。

2. 根据权利要求1所述的测定方法,其特征在于:所述pH=5.5缓冲溶液由400g六次甲基四胺溶于1000ml水,加100ml盐酸,混匀后制得。

3. 根据权利要求1所述的测定方法,其特征在于:所述pH=10缓冲溶液由54g氯化铵溶于水,加350ml氨水,用水稀释至1L制得。

4. 根据权利要求1所述的测定方法,其特征在于:所述ICP检测中,RF入射功率为1.2KW;等离子气体流速为14.0L/min;辅助气流速为1.2L/min;载气流速为0.7L/min;光谱温度为38℃;积分时间为35s;积分次数为2次。

5. 根据权利要求1所述的测定方法,其特征在于,所述检测Co和Ni的波长为:Co: 228.616nm, Ni: 231.604nm。

铁钴镍三元合金粉末中铁、钴、镍含量的测定方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种测定方法,尤其是一种在铁钴镍三元合金粉末中测定铁、钴、镍含量的方法。

背景技术

[0002] 铁钴镍三元合金是重要的过渡金属合金,具有优异的磁学性能和物理、化学性质,在磁性材料、电子材料等领域已得到极广泛的应用,引起人们的广泛关注。据报道,富钴的铁钴镍三元合金具有比坡莫合金(Ni₈₀Fe₂₀)更高的饱和磁化强度和更低的矫顽力,磁致伸缩性能优良,可用作超高密度磁记录的读取磁头。坡莫合金指铁镍合金,其含镍量的范围很广,在35%—90%之间,坡莫合金的最大特点是具有很高的弱磁场导磁率,它们的饱和磁感应强度一般在0.6—1.0T之间。

[0003] EDTA又叫乙二胺四乙酸二钠(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid),是一种重要的络合剂,能和碱金属、稀土元素和过渡金属等形成稳定的水溶性络合物。铁钴镍三元合金中Fe、Co、Ni含量的检测,由于铁、钴、镍属于同系物,化学性质相似,用EDTA滴定总量,无一种适合的指示剂来指示其颜色的变化。

[0004] AAS—atomic absorption spectrometry即原子吸收光谱法,指的是利用气态原子可以吸收一定波长的光辐射,使原子中外层的电子从基态跃迁到激发态的现象而建立的。由于各种原子中电子的能级不同,将有选择性地共振吸收一定波长的辐射光,这个共振吸收波长恰好等于该原子受激发后发射光谱的波长,由此可作为元素定性的依据,而吸收辐射的强度可作为定量的依据。AAS现已成为无机元素定量分析应用最广泛的一种分析方法。ICP(Inductive Coupled Plasma Emission Spectrometer)又称电感耦合等离子光谱发生仪,电感耦合等离子体(ICP)是目前用于原子发射光谱的主要光源,具有环形结构、温度高、电子密度高、惰性气氛等特点,具有多元素同时检出能力,检出限低的优点。

[0005] 铁钴镍三元合金又因其含量高,采用AAS或ICP检测稀释倍数大,容易带来较大误差;而若Co采用电位滴定法,Ni用丁二酮肟沉淀法,Fe用比色法,则检测方法繁琐,耗时长,不利于节约成本。

发明内容

[0006] 本发明申请即是针对目前对铁钴镍三元合金中Fe、Co、Ni含量测定的方法中存在的上述问题,提供一种方便快捷、检测准确的测定方法。

[0007] 本发明申请的思路如下:通过调节溶液的pH来沉淀Fe,用EDTA先滴出Co、Ni总量,再将沉淀溶解,用EDTA滴定出Fe的含量。所述方法是用pH=5.5的缓冲溶液来沉淀Fe,既能够使Fe沉淀完全,又不会沉淀Co、Ni,具有操作简单、测样速度快、成本低的优点,能满足大批量的检测需要。

[0008] 本发明申请的技术方案如下所述:

[0009] 具体来说,本发明申请所述的铁钴镍三元合金粉末中铁、钴、镍含量的测定方法,

包括如下步骤:

[0010] 1、称取一定量的铁钴镍三元合金试样,加入浓HCl溶解,冷却后定容至容量瓶中;

[0011] 2、准确移取一定量步骤1溶液于锥形瓶中,缓慢加入pH=5.5的缓冲溶液至生成红棕色的Fe沉淀,放置10-15min,用定量滤纸过滤,滤液收集于另一锥形瓶中,将移取的一定量的溶液沉淀Fe后收集的滤液的稀释倍数记为 n_1 ;

[0012] 3、滤液用EDTA滴定至终点前1ml,加入pH=10的缓冲溶液和紫脲酸胺指示剂至溶液呈淡黄色,继续用EDTA滴定溶液,溶液变为紫红色为终点,消耗的EDTA体积为Co和Ni的合量,经下式①计算出Co、Ni总金属物质的量;

[0013] 4、准确移取一定量步骤1)溶液于容量瓶中,将移取的一定量的溶液于容量瓶中所获得的稀释倍数记为 n_2 ,于ICP上测出Co、Ni的谱线强度并计算出Co、Ni物质的量浓度,计算出试样中Co、Ni的百分含量,方法如下:

[0014] 4.1 滴定

$$[0015] \quad \Sigma M = \frac{c \times v \times n_1}{1000m} \quad \text{-----} \textcircled{1}$$

[0016] 其中: ΣM -----滴定的钴、镍的总物质的量(10^{-6}mol/g);

[0017] c -----EDTA的摩尔浓度(mol/L);

[0018] v -----滴定时消耗EDTA的体积(mL);

[0019] n_1 -----稀释倍数;

[0020] m -----称的样品的质量(g);

[0021] 4.2 ICP检测

$$[0022] \quad M_{Co} = \frac{I_{Co} \times n_2}{58.93} \quad M_{Ni} = \frac{I_{Ni} \times n_2}{58.69} \quad \text{-----} \textcircled{2}$$

[0023] 其中: M_{Co} -----钴的含量(mol/g);

[0024] M_{Ni} -----镍的含量(mol/g);

[0025] n_2 -----稀释倍数;

[0026] 58.93-----Co的摩尔质量;

[0027] 58.69-----Ni的摩尔质量;

[0028] I_{Co} -----为ICP上所得的Co的谱线强度;

[0029] I_{Ni} -----为ICP上所得的Ni的谱线强度。

[0030] 4.3 计算矫正

[0031] 由①②得出钴镍含量如下:

$$[0032] \quad Co (\%) = \frac{\Sigma M}{M_{Co} + M_{Ni}} \times M_{Co} \times 58.93 \times 100;$$

$$[0033] \quad Ni (\%) = \frac{\Sigma M}{M_{Co} + M_{Ni}} \times M_{Ni} \times 58.69 \times 100;$$

[0034] 其中:Co(%),Ni(%)分别是试样中钴镍的含量(%);

[0035] 5、用5ml 1+1的HCl溶解滤纸上的Fe沉淀,用80-100℃热水洗涤滤纸至无色并反复清洗滤纸将滤液扩容,滤液于电炉上煮沸2-4分钟,取下冷却至室温(18-25℃);

[0036] 6、用1+1的氨水调溶液pH=2(用精密试纸测试),加热至溶液80-120℃,滴加10%

的磺基水杨酸,用EDTA滴定溶液由紫红变为亮黄;

[0037] 计算出试样中Fe的含量:

$$[0038] \quad \text{铁的百分含量} = \frac{c \times v_1 \times 55.84 \times n_1}{m} \times 100000;$$

[0039] 铁的百分含量———试样中铁的百分含量;

[0040] c———EDTA的摩尔浓度(mol/L);

[0041] v_1 ———滴定时消耗EDTA的体积(mL);

[0042] n_1 ———稀释倍数;

[0043] 55.84———Fe的摩尔质量;

[0044] m———称的样品的质量(g)。

[0045] 质量分数超过37%的盐酸称为浓盐酸,市售浓盐酸的浓度为37%,实验用浓盐酸一般为37.5%。

[0046] 紫脲酸铵,又称5-((六氢-2,4,6-三氧代-5-嘧啶基)亚氨基)-2,4,6(1H,3H,5H)嘧啶三酮单铵盐;骨螺紫;氨基紫色酸;红紫酸铵;紫尿酸胺;5,5'-次氨基二巴比妥酸铵盐。其制备方法如下:10g三氧化铬、4g水和40g冰乙酸加热溶解,冷却至30℃,分批慢慢加入16g巴比妥酸,控制反应温度45-50℃。之后在50℃保温半小时,放置过夜,加入10g冰乙酸,滤集结晶物。取4g结晶物与8g水混合加热溶解,滤去不溶物。滤液移入乙酸铵-冰乙酸溶液中通氨,析出结晶,过滤,用沸乙醇洗涤,得紫脲酸铵。

[0047] 进一步的,所述pH=5.5缓冲溶液由400g六次甲基四胺溶于1000ml水,加100ml盐酸,混匀后制得。

[0048] 进一步的,所述pH=10缓冲溶液由54g氯化铵溶于水,加350ml氨水,用水稀释至1L制得。

[0049] 进一步的,所述ICP检测中,RF入射功率为1.2KW;等离子气体流速为14.0L/min;辅助气流速为1.2L/min;载气流速为0.7L/min;光谱温度为38℃;积分时间为35s;积分次数为2次。

[0050] 进一步的,所述检测Co和Ni的波长为:Co:228.616nm,Ni:231.604nm。

[0051] 本发明申请所述的铁钴镍三元合金粉末中铁、钴、镍含量的测定方法,既能够使Fe沉淀完全,又不会沉淀Co、Ni,具有操作简单、测样速度快、成本低的优点,能满足大批量的检测需要。

附图说明

[0052] 图1是本发明实施例的流程框图。

具体实施方式

[0053] 以下对本发明所述技术方案进行非限制性地描述,目的是便于公众更好理解所述技术方案。

[0054] 实施例一 模拟实验:($c_{\text{EDTA}}=0.0505\text{mol/L}$)

[0055] 称取纯钴0.4936g,纯铁0.9451g,纯镍0.9949g,加酸后定容于250ml容量瓶,获得模拟三元混合溶液,按上述方法对铁、钴、镍的含量进行检测如下:

[0056] 1、准确移取5ml上述溶液于锥形瓶中,缓慢加入pH=5.5的缓冲溶液至生成红棕色沉淀,放置10-15min,用定量滤纸过滤,滤液收集于另一250ml的锥形瓶中;

[0057] 2、滤液用EDTA标准溶液滴定至终点前1ml,加入pH=10的缓冲溶液10ml和0.2g紫脲酸胺指示剂,溶液呈淡黄色,继续用EDTA滴定溶液,溶液变为紫红色为终点,消耗的EDTA体积为Co和Ni的含量,从而计算出Co、Ni总金属物质的量;

[0058] 3、准确移取5ml步骤1溶液于500ml容量瓶中,于ICP上测出Co、Ni的谱线强度并计算出Co、Ni物质的量浓度,

[0059] 计算出试样中Co、Ni的百分含量,方法如下:

[0060] 3.1 滴定

$$[0061] \quad \Sigma M = \frac{c \times v \times n_1}{1000m} \text{-----} \textcircled{1}$$

[0062] 其中: ΣM -----滴定的钴、镍的总金属的物质的量 (10^{-6}mol/g);

[0063] c -----EDTA的摩尔浓度 (mol/L);

[0064] v -----滴定时消耗EDTA的体积 (mL);

[0065] n_1 -----稀释倍数 (在该实施例中, n_1 为50倍);

[0066] m -----称的样品的质量 (g);

[0067] 3.2 ICP检测

$$[0068] \quad M_{Co} = \frac{I_{Co} \times n_2}{58.93} \quad M_{Ni} = \frac{I_{Ni} \times n_2}{58.69} \text{-----} \textcircled{2}$$

[0069] 其中: M_{Co} -----ICP检测的钴的含量 (mol/g);

[0070] M_{Ni} -----ICP检测的镍的含量 (mol/g);

[0071] n_2 -----稀释倍数 (在该实施例中, n_2 100倍);

[0072] I_{Co} ——为ICP上所得的Co的谱线强度;

[0073] I_{Ni} ——为ICP上所得的Ni的谱线强度。

[0074] 3.3 计算矫正

[0075] 带入①②得出钴镍含量如下:

$$[0076] \quad Co (\%) = \frac{\Sigma M}{M_{Co} + M_{Ni}} \times M_{Co} \times 58.93 \times 100;$$

$$[0077] \quad Ni (\%) = \frac{\Sigma M}{M_{Co} + M_{Ni}} \times M_{Ni} \times 58.69 \times 100;$$

[0078] 其中: $Co (\%)$ 、 $Ni (\%)$ 分别是试样中钴镍的含量 (%);

[0079] 4、用5ml 1+1的HCl溶解滤纸上的Fe沉淀,用80-100℃热水洗涤滤纸至无色并反复清洗滤纸至滤液100ml,滤液于电炉上煮沸2-4分钟,取下冷却至室温 (18-25℃);

[0080] 5、用1+1的氨水调溶液pH=2 (用精密试纸测试),加热至溶液80-120℃,滴加5滴10%的磺基水杨酸,用EDTA标准溶液滴定由紫红变为亮黄;

[0081] 计算出试样中Fe的含量:

$$[0082] \quad \text{铁的百分含量} = \frac{c \times v_1 \times 55.84 \times n_1}{m} \times 100000$$

[0083] 铁的百分含量-----试样中铁的百分含量 (%);

[0084] c -----EDTA的摩尔浓度(mol/L)；

[0085] v_1 -----滴定时消耗EDTA的体积(mL)；

[0086] n_1 -----稀释倍数(在该实施例中, n_1 为50倍)

[0087] m -----称的样品的质量(g)。

[0088] 所述ICP检测中,RF入射功率为1.2KW;等离子气体流速为14.0L/min;辅助气流速为1.2L/min;载气流速为0.7L/min;光谱温度为38℃;积分时间为35s;积分次数为2次。

[0089] 进一步的,所述检测Co和Ni的波长为:Co:228.616nm,Ni:231.604nm。

[0090] 所得结果如下:

元素	滴定值		理论值	相对比
Co	①19.97%	②19.97%	20.28%	98.78%
	③20.20%	④19.99%		
Ni	①40.62%	②40.62%	40.88%	99.39%
	③40.86%	④40.42%		
Fe	①38.24%	②38.53%	38.84%	98.71%
	③38.23%	④38.36%		

[0092] 相对比一般在95-105%之间即表明该方法可靠,上表结果表明,本发明申请所述方法的检测结果准确。

[0093] 实施例二 加标回收实验:

[0094] 加标回收率是实验室内经常用以自控的一种质量控制技术,目的是判断试样的测定过程对测定结果的影响,一般回收率要求在95%-105%之间。此测定方法回收率在95%至105%之内,说明该方法适用于钴镍铁三元合金的检测。

[0095] 选择一个三元合金样品,定量加入Co、Ni、Fe的标准物质0.1974g、0.3980g、0.3780g,定容100mL容量瓶,取5mL按照本发明申请所述的检测方法,进行加标回收试验,所得实验结果如下:

[0096]

元素	样品消耗体积	加标回收消耗体积	回收率
Co	① 10.45ml	① 20.40ml	① 99.50%
	② 10.48ml		② 101.30%
Fe	① 6.81ml	① 13.20ml	①95.62%
	② 6.78ml		②96.06%

[0097] 采用沉淀分离法滴定,加标回收效果较好,所得检测数据准确。

[0098] 应该明确的是,上述内容并非对所述技术方案的限制,事实上,凡以相同或近似原理对所述检测方法,包括各个步骤、反应条件、反应时间进行的改进和变化,以及相同功能试剂的替换,都在本发明所要求的技术方案之内。

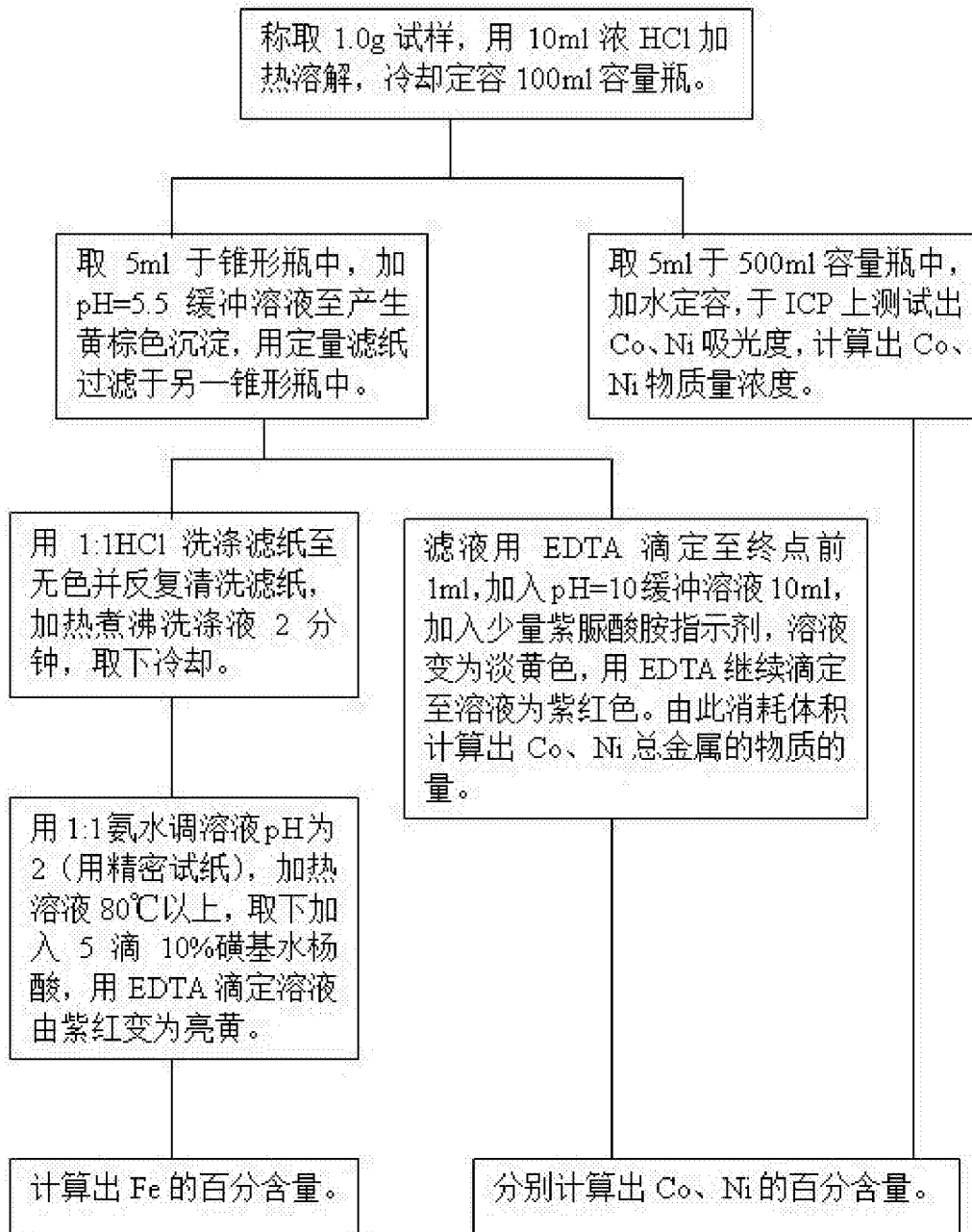


图1