

高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定法 测定碳化钒中钒的含量

王录锋¹, 王彬彬¹, 谢秀琼¹, 先小容¹, 张高庆¹, 李国伟²

(1. 攀枝花学院 钒钛学院, 攀枝花 617000; 2. 国家钒钛制品质量监督检验中心, 攀枝花 617000)

中图分类号: O655.2

文献标志码: B

文章编号: 1001-4020(2021)12-1136-03

碳化钒是一种重要的合金添加剂,能提高硬质合金的耐蚀性、耐磨性、强度等综合性能,因此广泛应用于合金中^[1]。碳化钒中一般钒的质量分数为75%~83%,碳的质量分数为9%~14%^[2]。

目前,高含量钒的测定方法主要有氧化还原滴定法^[3-5]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[6-9]、X射线荧光光谱法^[10-11]和分光光度法^[12]。ICP-AES不宜用于分析钒的质量分数大于45%的样品;X射线荧光光谱法操作简单、分析快速,但仪器昂贵;分光光度法操作简单,但分析效率低;化学滴定法由于准确度高、易于掌握、操作成本低等优点,目前被广泛运用。钒的滴定法根据使用的氧化剂可分为过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法、高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定法、高氯酸氧化-硫酸亚铁铵滴定法^[13-14],以前两种为主,后者应用较少。高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定法只需在常温下就可将钒氧化,其中过量的高锰酸钾在常温下也可采用亚硝酸钠还原;而过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法则需在加热条件下才能氧化钒,其中过量的过硫酸铵在煮沸条件下才能使其完全破坏掉,且需冷却至常温后才可进行下一步,操作相对更复杂。本工作通过优化碳化钒中钒的测定条件及方法,建立了高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定法测定碳化钒中钒含量的方法,结果令人满意。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

X'Pert3 Powder型X射线衍射仪;SA224S-CW型电子天平;TM-0914型陶瓷纤维马弗炉。

钒标准溶液:4.0 g·L⁻¹,称取0.714 2 g预先

经105℃烘1 h并置于干燥器内冷却至室温的五氧化二钒于200 mL烧杯中,加入50%(体积分数,下同)硫酸溶液10 mL后加热,冷却后再加水30 mL,再次冷却后转移至100 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

重铬酸钾标准溶液:0.070 00 mol·L⁻¹(以1/6 K₂Cr₂O₇计),称取3.432 2 g预先经120℃烘1 h干燥至恒重后置于干燥器中冷却的重铬酸钾基准试剂于250 mL烧杯中,用水溶解后转移至1 L容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液:0.10 mol·L⁻¹,称取39.213 1 g硫酸亚铁铵[(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O]溶于5%(体积分数,下同)硫酸溶液中,并用5%硫酸溶液稀释至1 L,混匀。

硫酸亚铁铵溶液:50 g·L⁻¹,称取5 g硫酸亚铁铵溶于100 mL的5%硫酸溶液中,混匀。

N-苯代邻氨基苯甲酸溶液:2 g·L⁻¹,称取0.2 g N-苯代邻氨基苯甲酸溶于少量水中,加0.2 g无水碳酸钠后低温加热溶解,用水稀释至100 mL,混匀。

混合熔剂:无水碳酸钠和硼酸经烘干后以质量比2:1混合,研细,并混匀。

高锰酸钾溶液:质量浓度为25 g·L⁻¹。

草酸溶液:质量分数为1%。

硫酸锰溶液:质量分数为4%。

重铬酸钾基准试剂;五氧化二钒纯度不小于99.95%;硝酸、磷酸、硫酸、盐酸均为分析纯;试验用水为三级水。

1.2 硫酸亚铁铵标准滴定溶液的标定

准确移取3份5 mL重铬酸钾标准溶液于3个500 mL锥形瓶中,分别依次加入50%硫酸溶液20 mL、磷酸5 mL、水70 mL,加3滴N-苯代邻氨

基苯甲酸溶液,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定,溶液由紫红色变为亮绿色即为终点,不记录所消耗的体积;再加入重铬酸钾标准溶液 20 mL,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定,溶液由紫红色转变为亮绿色即为终点,记录此时所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积。

平行标定重铬酸钾标准溶液所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积的极差应不超过 0.10 mL,取其平均值。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度的计算公式为

$$c = \frac{c_1 V}{V_1} \quad (1)$$

式中: c 为硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c_1 为重铬酸钾标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为所移取重铬酸钾标准溶液的体积, mL; V_1 为滴定重铬酸钾标准溶液所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积的平均值, mL。

1.3 试验原理

碳化钒样品经硝酸溶解后,加入硫酸蒸发至冒烟,冷却后加入磷酸、高锰酸钾,高锰酸钾将溶液中钒(IV)氧化成钒(V)。用草酸除去过量的高锰酸钾,以 *N*-苯代邻氨基苯甲酸作为指示剂,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液进行滴定。根据硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗量,计算碳化钒中钒的含量。

1.4 试验方法

1.4.1 样品分解

称取 0.10 g(精确至 0.000 1 g)碳化钒样品于 200 mL 玻璃烧杯中,加入 20 mL 的 33%(体积分数)硝酸溶液,加热至样品溶解(有少量残渣),冷却。再用中速定量滤纸过滤,滤液收集于 500 mL 烧杯中,并用热水洗涤滤纸及残渣至中性,得到的滤液作为主液保存。

接着将滤纸置于铂坩埚中,加入混合熔剂 2.0 g,覆盖在其表面,放入 300 °C 马弗炉中进行灰化后,于 800 °C 灼烧 20 min,取出冷却。用 1~2 滴水润湿残渣,加入 50% 硫酸溶液 4 滴和氢氟酸 2 mL,低温加热蒸发至白烟冒尽,再加 17%(体积分数)盐酸溶液 5 mL,继续加热浸取熔融物,将得到的浸取液合并于主液中。

1.4.2 钒的氧化及滴定

在上述所得溶液中加入 50% 硫酸溶液 20 mL,继续加热至冒白烟 2~3 min,用水稀释至 100~150 mL,再加入 5 mL 磷酸后,滴加高锰酸钾溶液至粉红色在 2 min 内不消失。接着加入硫酸锰溶液

10 mL,草酸溶液 0.5~1 mL,摇动至粉红色消失。加入 50% 硫酸溶液 20 mL,并滴加 2~3 滴 *N*-苯代邻氨基苯甲酸溶液,立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定,溶液由紫红色变为亮绿色即为滴定终点,记录此时消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积。

1.5 结果计算

碳化钒中钒的质量分数(w)为

$$w = \frac{c(V_2 - V_0) \times 50.94}{m \times 1000} \times 100\% \quad (2)$$

式中: c 为硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_2 为滴定样品时所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL; V_0 为滴定样品空白时所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL; m 为样品量, g; 50.94 为钒的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 碳化钒物相分析

目前国内碳化钒制备方法主要使用冶金级五氧化二钒,与碳混合后在高温下进行反应制备。硬质合金生产中对原料杂质要求较高,本试验所使用的碳化钒采用偏钒酸铵制备^[15]。图 1 为碳化钒的 X 射线衍射(XRD)图,经 jade 软件分析,与标准谱图分析比对,可知碳化钒物相为 V_8C_7 。

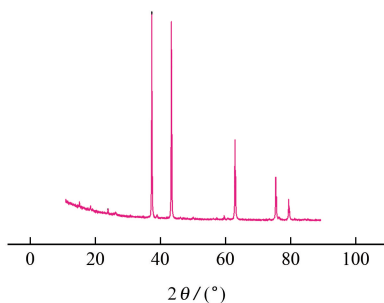


图 1 碳化钒的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of vanadium carbide

2.2 样品分解方法

选取碳化钒样品,分别采用酸溶解法、酸溶再碱熔残渣法(试验方法)进行分解,结果见表 1。

表 1 样品分解方法的对比

Tab. 1 Comparison of sample decomposition methods

样号	分解方法	样品分解情况
VC-1	酸溶解法	有少量残渣
	酸溶再碱熔残渣法	分解完全

结果表明:经硝酸溶液溶解碳化钒样品,主体已溶解,但经过滤还存在少量残渣,说明样品分解不完

全,这将影响测定结果的准确度;为防止残渣中存在未溶解的碳化钒,酸溶解后再碱熔残渣,以保证碳化钒样品溶解完全。因此,试验选择酸溶再碱熔残渣法作为样品分解方法。

2.3 干扰试验

影响钒测定的元素主要有锰、铬、铈和钨^[7-8]。将碳化钒样品溶解后,经 ICP-AES 测定^[7-8]。结果表明,碳化钒中干扰元素含量较低,对主元素钒测定干扰较小,其中铝、钙、镁等质量分数均小于 0.1%,锰、铬、钨和铈等干扰元素未检出。因此,碳化钒样品中钒的测定可不考虑干扰。

2.4 精密度试验

按照试验方法测定 1 个碳化钒样品,平行测定 7 次,所得钒的测定值为 80.56%,计算标准偏差为 0.209 8%,相对标准偏差为 0.26%。说明本方法测定碳化钒中钒,满足 GB/T 24583.1-2019《钒合金钒含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》的精密度要求(钒质量分数大于 60.00%的重复性限为 0.30%)。

2.5 方法比对

选取 1 个碳化钒样品,采用国家标准方法 GB/T 24583.1-2019 和本试验高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定法分别测定其中钒的含量,所得质量分数分别为 80.93%,80.99%,相对误差为 0.074%,结果表明本方法与 GB/T 24583.1-2019 测定结果基本一致。

2.6 回收试验

选用 THF-1 样品为基体,加入一定量的 2.0 g·L⁻¹钒标准溶液进行加标回收试验,结果见表 2。

表 2 回收试验结果

Tab. 2 Results of test for recovery

样号	本底值 <i>m</i> / mg	加标量 <i>m</i> / mg	测定总量 <i>m</i> / mg	回收率 / %
THF-1	80.99	80.03	160.45	99.3
		81.43	160.67	97.9
		82.46	163.43	100

由表 2 可知,钒的回收率为 97.9%~100%,说明方法准确度较高。

本工作采用酸溶再碱熔残渣法处理试样后,以

高锰酸钾氧化钒,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定钒,根据消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积,最终得到碳化钒中钒的含量,方法的精密度和准确度均较高。

参考文献:

- [1] 陈佑剑.常见过渡金属碳化物的制备及其性能研究[D].温州:温州大学,2012.
- [2] 周宗权,倪海平,朱胜友.制取碳化钒试验研究[J].钢铁钒钛,1994,15(1):44-48.
- [3] 周金芝,李佗.硫酸亚铁铵滴定法连续测定铝钒锡铬合金中钒和铬[J].冶金分析,2015,35(6):70-73.
- [4] 李传启.硫酸亚铁铵滴定法快速测定钢铁中钒[J].冶金分析,2008,28(6):79-80.
- [5] 李传启,邹安妮.硫酸亚铁铵滴定法连续测定钢铁中铬钒[J].广州化学,2018,43(4):56-59.
- [6] 成勇,袁金红,彭慧仙,等.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛磁铁矿中钨钒钼[J].冶金分析,2013,33(12):43-46.
- [7] 成勇.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定偏钒酸钠中钒含量[J].理化检验-化学分册,2014,50(11):1466-1467.
- [8] 孙喜顺,张海岩.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定混料和配料中的钒、钛、铝、镁和锰[J].理化检验-化学分册,2016,52(8):972-974.
- [9] 王干珍,汤行,叶明,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定含碳质钒矿石中硅铝铁钒磷[J].冶金分析,2016,36(5):30-34.
- [10] 高树峰,张海岩,张玉平,等.X射线荧光光谱法测定氮化钒铁中铁、钒、硅的含量[J].理化检验-化学分册,2014,50(6):681-684.
- [11] 姚强,朱宇宏,王琼,等.X射线荧光光谱法测定钒铁合金中钒铝硅钨[J].冶金分析,2016,36(9):62-65.
- [12] 侯明,谢长君.1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚-过氧化氢光度法测定土壤中痕量钒[J].理化检验-化学分册,2009,45(6):721-723.
- [13] 刘艳花.钒酸锰中钒、锰含量的联合测定[J].湖南师范大学自然科学学报,2018,41(1):60-63.
- [14] 孙宝莲,王金磊,李波,等.高锰酸钾氧化-亚铁滴定法测定钒铝合金钒含量[J].稀有金属材料与工程,2016,45(10):2729-2733.
- [15] 曹知勤.高纯碳化钒的制备及其在硬质合金中的应用[D].成都:西华大学,2011.