

文章编号:1673-9981(2013)03-0198-04

三氯化钛-重铬酸钾滴定法测定镍铁合金中的全铁含量

许洁瑜,戴凤英,麦丽碧,陈晓东

广州有色金属研究院分析测试中心,广东 广州 510650

摘要:用盐酸-硝酸混合酸分解试样,以氨水-氯化铵沉淀铁离子,使其与干扰元素分离.用盐酸溶解沉淀,用三氯化钛还原 Fe^{3+} ,以二苯胺磺酸钠为指示剂,重铬酸钾标准滴定溶液测定镍铁合金中的全铁含量.实验结果表明,该方法具有良好的精密度,准确度高,能够满足对镍铁合金中全铁含量测定的要求.

关键词:镍铁合金;三氯化钛;重铬酸钾;全铁;滴定法

中图分类号: O655.23

文献标识码: A

铁含量是镍铁合金的一项重要指标,高含量的铁大多采用容量法进行测定,常用的检测方法有氯化亚锡-氯化高汞-重铬酸钾滴定法、氯化亚锡-三氯化钛-重铬酸钾滴定法、铝-三氯化钛-重铬酸钾滴定法、EDTA 滴定法、硫酸铈滴定法等.GB/T 6730.5—2007 中关于铁矿石中全铁含量的测定是采用三氯化钛-重铬酸钾滴定法^[1],而对镍铁合金中全铁含量的测定未有相关标准和文献报道,鉴于环保和健康等因素的考虑,本文拟采用三氯化钛还原、重铬酸钾直接滴定测定镍铁合金中的铁,该方法易操作,具有良好的精密度和准确度,能够满足对镍铁合金中全铁含量测定的要求.

1 实验部分

1.1 主要试剂

盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、高氯酸、磷酸、氨水、氯化铵,所用试剂均为分析纯;所用水为二级蒸馏水.

氯化铵溶液(20 g/L):称取 2 g 氯化铵溶于 150 mL 烧杯中,加适量水溶解,用水稀释至 100 mL,混匀.

三氯化钛溶液:取 5 mL 市售三氯化钛溶液(15%~20%)用盐酸(1+9)稀释 20 倍,用时现配.

钨酸钠溶液(250 g/L):称取 25 g 钨酸钠于 250

mL 烧杯中,加适量水溶解,加入 5 mL 磷酸,用水稀释至 100 mL,混匀.

二苯胺磺酸钠溶液(2 g/L):将 0.2 g 二苯胺磺酸钠溶于少量水中,稀释至 100 mL.

硫酸亚铁铵溶液(20 g/L):称取 2 g 硫酸亚铁铵溶于 100 mL 硫酸(5+95)中,混匀.

硫酸-磷酸混合酸:将 150 mL 硫酸边搅拌边注入 700 mL 水中,再加入 150 mL 磷酸,冷却,混匀.

氨水-氯化铵洗液:取 1 g 氯化铵于 250 mL 烧杯中,加适量水溶解,加入 1 mL 氨水,用水稀释至 100 mL,混匀.

重铬酸钾标准滴定溶液 $c(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0360 \text{ mol/L}$:将基准试剂重铬酸钾在 150 °C 下烘 1 h,取出,置于干燥器中冷却至室温,称取 1.7559 g 经烘干处理过的重铬酸钾于烧杯中,用水溶解,移入 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀.

1.2 实验方法

称取 0.1 g(精确至 0.0001 g)试样于聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL 盐酸,低温溶解,再加入 10 mL 硝酸,继续加热至试样完全溶解,滴加 5~10 滴氢氟酸助溶.用少量水冲洗杯壁,加入 10 mL 高氯酸,加热至冒白烟,2~3 min 后取下,稍冷,用水冲洗杯壁,加入 5 mL 盐酸,5 mL 水,加热使可溶性盐

收稿日期:2013-05-14

作者简介:许洁瑜(1981-),女,广东河源人,工程师,硕士.

溶解.将试液转入 250 mL 玻璃烧杯中,盖上表面皿,继续加热至冒高氯酸白烟 2~3 min,取下烧杯,稍冷,加入 10 mL 热盐酸,加水至 100 mL,加热至近沸,加入 2~3 g 氯化铵,搅拌,滴加氨水至出现氢氧化铁沉淀并过量 15 mL,加热煮沸 5 min,取下静置片刻,趁热用中速滤纸过滤,用氨水-氯化铵洗液洗涤烧杯和沉淀 8~10 次.将沉淀用 20 mL 热盐酸(1+1)溶解于原烧杯中,用热水和盐酸(1+1)交替洗涤滤纸至无黄色(溶液体积不超过 150 mL).加入 15 滴钨酸钠溶液,滴加三氯化钛溶液至出现稳定的蓝色,缓慢滴加重铬酸钾溶液至蓝色消失,不记毫升数.立即加入 20 mL 硫酸-磷酸混合液,3 滴二苯胺磺酸钠溶液,用重铬酸钾标准溶液滴定至溶液呈稳定的紫色为终点,并记下所消耗的体积 V .

2 结果与讨论

2.1 空白测定

随同试样进行空白试验,以此为试剂空白溶液,在加入硫酸-磷酸混合酸之前,准确加入 10 mL 硫酸亚铁铵溶液,然后再加入 20 mL 硫酸-磷酸混合酸,滴加 3 滴二苯胺磺酸钠溶液,以重铬酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈稳定的紫色为终点,记下所消耗的体积 V_1 ;再准确加入 10 mL 硫酸亚铁铵溶液后,以重铬酸钾标准滴定溶液滴定溶液至终点,记下所消耗的体积 V_2 ,前后两次体积差,即为试剂空白和指示剂所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积 V_0 ($V_0 = V_1 - V_2$).

2.2 数据处理

按式(1)计算试样中铁的质量分数 $w(\text{Fe})$:

$$w(\text{Fe}) = \frac{c \times (V - V_0) \times 55.85}{m \times 1000} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: c —重铬酸钾标准滴定溶液的浓度, mol/L; V —滴定试样溶液所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积, mL; V_0 —滴定空白试液所消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积, mL; m —试样的质量, g; 55.85—铁的摩尔质量, g/mol.

2.3 试样的分解

考虑到镍铁合金中的共存元素有镁、锰、镍、铬、铝、钼、钒、铜、钛、锆、硅等,将试样用盐酸-硝酸混合酸溶解,加入氢氟酸可溶解硅等杂质元素,用高氯酸冒烟可赶氟并将铬等氧化.

2.4 滴定时硫酸-磷酸混合酸浓度的确定

在滴定过程中加入硫酸可调节试液酸度使氧化还原反应加快进行;加入磷酸能与被重铬酸钾滴定氧化后的三价铁离子生成磷酸铁无色络合物,降低溶液中 Fe^{3+} 的浓度,从而降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位,使滴定时的电位突跃增大,使 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Fe^{2+} 之间的反应更加完全,并避免二苯胺磺酸钠指示剂过早地变色,减少终点误差,同时生成磷酸铁无色络合物,也消除了 Fe^{3+} 的黄色对观察终点的影响^[2].试验证明,试液中含 20 mL 硫磷混合酸为宜.

2.5 精密度实验与测定方法对照实验

取 5 个不同的试样,各试样分别按实验方法独立地进行 5 次测定,实验结果列于表 1.由表 1 可见,本方法的精密度高,重现性和稳定性好.

表 1 精密度试验
Table 1 Precision test

试样 编号	测定结果 $w(\text{Fe})/\%$	平均值 $w(\text{Fe})/\%$	标准 偏差	RSD /%
1	75.98,75.93,76.17, 76.05,76.19	76.06	0.11	0.14
2	85.05,84.99,85.24, 85.16,84.97	85.08	0.12	0.14
3	86.76,86.87,86.48, 86.66,86.69	86.69	0.14	0.16
4	87.41,87.35,87.39, 87.47,87.58	87.44	0.089	0.10
5	88.46,88.59,88.48, 88.55,88.39	88.49	0.078	0.088

分别采用氯化亚锡-氯化高汞-重铬酸钾法和三氯化钛-重铬酸钾滴定法(本法)对 1~3 号试样进行测定,测定结果列于表 2.

表 2 对照试验
Table 2 Comparison test

试样 编号	测定结果 $w(\text{Fe})/\%$	
	三氯化钛-重 铬酸钾滴定法	氯化亚锡-氯化高 汞-重铬酸钾法
1	75.93	76.15
2	85.20	85.11
3	86.55	86.42

由表 2 可见,采用本法所得的测定结果与氯化亚锡-氯化高汞-重铬酸钾法的测定结果相吻合.

2.6 共存元素的干扰试验

镍铁合金中的共存元素有镁、锰、镍、铬、铝、钼、钒、铜、钛、铅等,根据各元素含量的不同,在 2 号试样中加入不同含量的共存元素进行干扰试验,分析步骤同 1.2 节,测定结果列于表 3.

表 3 共存元素的干扰试验
Table 3 Interference test of coexistent elements

共存元素	共存元素加入量	测定结果 $w(\text{Fe})/\%$
Mg	5 μg	85.06
	10 μg	85.11
	20 μg	85.15
Mo	5 μg	84.98
	10 μg	85.01
	20 μg	85.07
Cu	5 μg	85.22
	10 μg	85.08
	20 μg	85.00
Zr	5 μg	85.08
	10 μg	84.99
	20 μg	85.10
Mn	50 μg	84.98
	100 μg	85.12
	150 μg	85.13
	200 μg	85.03
Al	50 μg	85.14
	100 μg	85.11
	150 μg	85.02
	200 μg	85.23
V	50 μg	85.20
	100 μg	85.01
	150 μg	85.09
	200 μg	85.16
Ni	5 mg	85.07
	10 mg	85.20
	20 mg	85.15
	30 mg	85.17
Cr	2 mg	85.03
	5 mg	85.09
	10 mg	85.01
Ti	2 mg	85.08
	5 mg	85.21
	10 mg	85.18

由表 3 可见,样品中的镁、钼、铜、铅的含量不超过 20 μg ,锰、铝、钒的含量不超过 200 μg ,镍的含量不超过 30 mg,铬、钛的含量不超过 10 mg,均不影响铁的测定结果.

2.7 回收试验

为了考察本法的准确度,在 1 号和 2 号试样中加入不同含量的铁标准进行加标回收试验,测试方法与样品分析方法一致,结果列于表 4.

表 4 加标回收试验
Table 4 Recovery test

试样 编号	铁加入量 /mg	实测得铁含量 /mg	回收铁量 /mg	回收率 /%
1	0.00	75.90	—	—
	50.00	125.29	49.39	98.78
	100.00	177.96	102.06	102.06
2	0.00	85.13	—	—
	50.00	135.89	50.76	101.52
	100.00	183.93	98.80	98.80

由表 4 可见,在拟定的试验条件下,回收率在 98.78%~102.06% 之间,符合常量分析要求.

3 结 论

实验证明,采用三氯化钛-重铬酸钾滴定法测定镍铁合金中的全铁含量,方法精密度高,准确度高,稳定性好,能够满足镍铁合金中全铁含量测定的要求.

参考文献:

[1] 徐修平,海冰,曾申进. GB/T 6730.5-2007,铁矿石 全铁含量的测定 三氯化钛还原法[S].北京:中国标准出版社,2008.
[2] 薛明浩,王俊秀,张小燕,等. 测定铁矿石中 TFe 的重铬酸钾滴定法改进实验[J]. 山东冶金,2009,31(2): 49-53.

Determination of total iron in nickel-iron alloy by titanium trichloride-potassium dichromate titration

XU Jieyu, DAI Fengying, MAI Libi, CHEN Xiaodong

Analytical and Testing Research Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: Using hydrochloric acid and nitric acid to solubilize samples, using aqueous ammonia and ammonium chloride to precipitate Fe^{3+} , Fe^{3+} can be separated from interference elements. The precipitate can be dissolved by hydrochloric acid, and titanium trichloride is used to reduce Fe^{3+} , then total iron quantity can be determined by potassium dichromate titration. The method with good precision can meet the requirements of nickel-iron alloy in the determination of total iron.

Key words: nickel-iron alloy; titanium trichloride; potassium dichromate; total iron; titration

(上接第 155 页)

Progress of dressing-metallurgy combination technology of tungsten

ZHU Wei, LIU Zhiqiang, GUO Qiusong, CHEN Huaijie

Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals) National Key Laboratory for Separation and Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: This paper analyzed the status of tungsten resource and industry in our country, and proposed a new way of tungsten dressing-metallurgy combination technology. The tungsten metallurgy technology, especially chlorine metallurgy was also described, as well as the application prospect and the problem of chlorine metallurgy in tungsten dressing-metallurgy combination field were summarized in the paper.

Key words: tungsten metallurgy; chlorine metallurgy; dressing-metallurgy combination