

试验研究

光度法联合测定锰矿中的铬和钒

李青霞, 刘 艳, 蒋洪娇

(山东省冶金科学研究院, 山东 济南 250014)

摘 要:采用过氧化钠—碳酸钠熔融锰矿, 热水浸取, 经过滤后, 于同一种母液中分别移取适当滤液, 在酸性介质中, 用光度法连续测定铬和钒的含量。试验选定硫酸(1+1)用量为2 mL, 磷酸(1+1)3 mL, 稳定时间分别是10 min及30 min, 该方法操作过程简单, 测定值与标准值相符, $RSD(n=8)Cr \leq 4.98\%$, $V \leq 4.87\%$, 而且不易受锰矿中其他成分对测定结果的影响。

关键词:锰矿; 铬; 钒; 光度法

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-4620(2013)05-0040-02

1 前 言

锰矿产品包括冶金锰矿、碳酸锰矿粉、化工用二氧化锰矿粉和电池用二氧化锰矿粉等, 主要作为炼铁和炼钢过程中的脱氧剂和脱硫剂, 用来制造合金等。锰矿中Cr和V的常用测定方法是ICP法、容量法和荧光以及离子发射光谱等方法^[1-3]。采用这些方法时, 由于锰矿中高含量Mn、Si和Fe的存在, 会严重影响测定结果。

目前常用国家标准中, Cr的测定^[4]采用三氯甲烷萃取分离后过硫酸铵氧化光度法, 分析步骤繁琐, 当溶液中含有大量Si或者需要试样量较多时, 会出现显色液浑浊的现象, 无法保证测定结果的稳定性, 而且使用三氯甲烷不环保。目前还没有V的国标化学分析方法。本实验试样以碳酸钠和过氧化钠熔融, 熔融物浸取时, Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等离子被沉淀, 而Cr和V保留在溶液中而与这些元素分离, 经过干过滤, Cr、V从基体中分离出来。方法的主要优点是利用Cr和V在碱性溶液中的共性, 缩短操作过程, 减少化学试剂的用量, 分析结果满足锰矿中Cr和V的快速测定要求。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

刚玉坩埚、马弗炉、分光光度计。无水碳酸钠和过氧化钠(1+3), 用时配制; 硫酸(1+1); 磷酸(1+1); 高锰酸钾溶液(10 g/L); 亚硝酸钠溶液(10 g/L); 二苯碳酰二肼溶液(1 g/L), 溶于无水乙醇中, 用时配制; 钨酸钠($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)溶液(10 g/L)。

Cr标准溶液: 称取0.2828 g预先经180~200℃烘干至恒重并在干燥器中冷却至室温的重铬酸钾

(基准试剂), 置于250 mL烧杯中, 用水溶解, 移入1 000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 此溶液1 mL含100 μ g Cr。

V标准溶液: 称取0.2296 g偏钒酸铵(优级纯)置于250 mL烧杯中, 加入100 mL硫酸(1+1), 加热溶解后, 取下冷却, 移入1 000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液1 mL含100 μ g V。

2.2 分析步骤

称取1.0000 g试样置于刚玉坩埚中, 加入约8 g混合溶剂, 混匀, 置于700℃马弗炉中熔融约10 min, 取出冷却后, 置于预先盛有150 mL沸水的400 mL烧杯中, 加热浸取, 趁热洗出坩埚。低温加热溶液至沸腾后加入无水乙醇, 直至绿色消失, 继续加热煮沸30 min, 冷却后, 将溶液连同沉淀一起移入250 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 过滤, 保存滤液, 此为母液。

1) Cr的测定。试样含Cr \geq 0.03%时移取5 mL滤液(<0.03%时移取10 mL滤液), 置于50 mL容量瓶中, 滴加1、2滴对硝基酚溶液, 用硫酸(1+1)中和至试液由黄色变为无色, 混匀; 再加入2 mL硫酸(1+1), 用水稀释至约30 mL。溶液冷至室温后, 加入5 mL二苯碳酰二肼溶液, 混匀, 用水稀释至刻度, 混匀。于室温放置30 min后, 将部分溶液移入比色皿中, 以水为参比, 于分光光度计波长545 nm处, 测定其吸光度, 减去随同试料所做空白的吸光度, 从工作曲线上查出相应的Cr量。

2) V的测定。移取50.0 mL滤液于100 mL容量瓶中, 滴加1、2滴对硝基酚溶液, 用硫酸(1+2)中和至试液由黄色变为无色, 混匀; 再加入2 mL硫酸(1+1), 滴加高锰酸钾溶液呈紫红色并稳定2~3 min后, 滴加亚硝酸钠溶液至紫红色完全消失, 加入3 mL磷酸(1+1), 用水稀释至约80 mL, 混匀, 加入1 mL钨酸钠溶液, 用水稀释至刻度, 混匀。室温放置30 min后, 将溶液移入比色皿中, 以水为参比, 于分光光度

收稿日期: 2013-06-24

作者简介: 李青霞, 女, 1964年生, 1988年毕业于山东大学夜大学物理专业。现为山东省冶金科学研究院工程师, 从事标准样品研发工作。

计波长 420~430 nm 处,测量其吸光度,减去空白试液的吸光度后,从工作曲线上查出相应的 V 量。

3 实验结果与讨论

3.1 工作曲线的绘制

1) Cr: 试样含 Cr 量 <0.03% 时,移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00 mL Cr 标准溶液;含 Cr 量 >0.03% 时,移取 0、3.00、5.00、7.00、10.00 mL Cr 标准溶液,置于 50 mL 容量瓶中,加入相应量试剂空白溶液,按照 Cr 的测定过程进行。以 Cr 量为横坐标,以减去空白后的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

2) V: 移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00、8.00 mL V 标准溶液于 100 mL 容量瓶中,加入 50 mL 试剂空白溶液,按照 V 的测定过程进行。以 V 量为横坐标,以减去空白后的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

3.2 硫酸及磷酸用量的选择

分别加入不同量硫酸(1+1)及不同量磷酸(1+1),按 2.2 步骤操作,实验结果分别见表 1、表 2。

表 1 硫酸用量对 Cr、V 显色的影响

硫酸 (1+1)/mL	吸光度		硫酸 (1+1)/mL	吸光度	
	Cr	V		Cr	V
0	0.201	0.112	3	0.216	0.121
1	0.210	0.117	4	0.215	0.120
2	0.215	0.121	5	0.215	0.121

表 2 磷酸用量对 V 显色的影响

磷酸(1+1)/mL	1	2	3	4	5
V 吸光度	0.117	0.119	0.120	0.121	0.120

表 1 结果表明,硫酸用量在 2 mL 时 Cr、V 吸光度即达到了稳定值,本实验选取 2 mL 硫酸。表 2 结果表明,磷酸用量在 3 mL 时 V 吸光度即达到稳定值,本实验选取 3 mL 磷酸。

3.3 稳定时间的选择

按 2.2 操作步骤,显色液于室温下放置不同的时间测量吸光度,结果见表 3。实验结果表明 Cr 元素显色过程完成 10 min 后,体系就达到了稳定状态,并且在 2 h 内吸光度没有变化;V 元素显色过程完成 30 min 后,磷钨钒酸络合物即达到稳定状态,

并且至少可以稳定 2 h。

表 3 放置时间对 Cr、V 显色的影响

显色时间/min	10	30	60	90	120	
吸光度	Cr	0.215	0.216	0.215	0.215	0.216
	V	0.116	0.120	0.121	0.120	0.120

3.4 干扰元素及消除

方法采用强碱熔融试样,水浸取,许多元素都以沉淀的形式被分离而不干扰测量。测量 Cr 含量时,Cr:V < 1:10,利用显色后放置 30 min 的方法消除 V 的干扰。

3.5 精密度实验

按实验步骤操作,分别对不同含量的标准样品进行测量。A 标样编号为 GBS-03-2587-2010, B 标样编号为 GBS-03-2588-2010,测量结果见表 4。

表 4 Cr、V 的精密度实验结果(n=8) %

标样	标准值		测量平均值		标准偏差		RSD	
	Cr	V	Cr	V	Cr	V	Cr	V
A	0.002 3	0.004 4	0.002 41	0.004 52	0.000 2	0.000 3	4.98	4.87
B	0.013 0	0.015 0	0.012 40	0.015 20	0.001 0	0.001 0	2.42	3.29

由表 4 中数据可以看出,各元素的测量值与标准值相符合,相对标准偏差 Cr ≤ 4.98%, V ≤ 4.87%。

4 结论

通过共同预处理样品,于同一母液中联合测定 Cr、V 的含量,降低了检测成本,提高了工作效率;通过对不同含量的标准样品进行测量,结果满足分析要求。

参考文献:

- [1] 李慧玲,张林.混合料中 V、Cr 分量测定方法的研究[J].四川有色金属,2007(2):37-39.
- [2] 董丙成,宋洪亭,董世凯.亚铁滴定法连续快速测定合金钢中锰、铬、钒[J].冶金标准化与质量,2007(3):17-18,37.
- [3] 吴旭辉.ICP-OES 法测定高速工具钢中钨、铬、钒、钼[J].福建分析测试,2006,15(3):8-9,31.
- [4] 冶金工业信息标准研究院标准化研究所,中国标准出版社第二编辑室.矿产品 原料及其实验方法标准汇编[M].2 版.北京:中国标准出版社,2003.
- [5] 曹宏燕.冶金材料分析技术与应用[M].北京:冶金工业出版社,2008.

Combined Determination of Chromium and Vanadium in Manganese Ore by Photometry

LI Qingxia, LIUYan, JIANG Hongjiao

(Shandong Metallurgical Science Research Institute, Jinan 250014, China)

Abstract: The manganese ore was melted by sodium dioxide-sodium carbonate, extracted with hot water and filtered. A part of the filtrate from the same kind of mother liquor was taken into a volumetric flask. In the acidic medium, the contents of Cr and V were determined by photometry. Sulfuric acid (1+1) content selected by test is 2 mL, the phosphoric acid is 3 mL and the stable times are 10 min for Cr and 30 min for V. This method is simple for operator, the value of determination is accordant with the value of standard, the RSD (n=8) ≤ 4.98% for Cr and ≤ 4.87% for V and the result of determination is not affected by other components in manganese ore.

Key words: manganese ore; chromium; vanadium; photometry