

试验研究

水蒸气蒸馏—酸碱滴定法测定氮钒合金中氮

薛明浩, 王俊秀, 张小燕, 魏新晖, 王艳芹

(山东鲁丽钢铁有限公司, 山东 寿光 262724)

摘要: 样品用硫酸、磷酸溶解, 样品溶液用氢氧化钠溶液碱化后, 以水蒸气蒸馏, 蒸馏出的氮用硼酸溶液吸收。以甲基红—次甲基蓝为指示剂, 用氨基磺酸标准溶液滴定, 根据氨基磺酸标准溶液消耗量, 计算样品中的氮含量。方法精密度高, 结果准确, 相对标准偏差($n=6$) $<0.736\%$, 加标回收率在 $99.2\% \sim 100.5\%$ 。

关键词: 水蒸气蒸馏; 酸碱滴定法; 氮钒合金; 氮

中图分类号: O655.22

文献标识码: A

文章编号: 1004-4620(2013)02-0045-02

1 前言

氮钒合金中氮含量一般为 $12\% \sim 15\%$, 是近几年来国内冶金企业炼钢过程中使用的一种新型合金剂铁合金原材料, 其作用优于钒铁合金^[1]。氮含量是考核氮钒合金质量的重要技术指标之一, 也是氮钒合金进厂质量把关和价格结算的主要凭证。

氮的测定方法, 基本上可分为化学法和仪器法, 化学法包括水蒸气蒸馏—酸碱滴定法和水蒸气蒸馏吸收光度法; 仪器法包括真空熔融微压法和惰性气体熔融法。惰性气体熔融法的热导检测氮的方法已经发展成由微机控制、具有多种功能的全自动分析仪器, 如TC—600氮氧仪(美国LECO公司), EMGA—620氮氧分析仪(日本HORIBA)等。

仪器分析法具有氮化物分解完全、结果准确、分析速度快、效率高的特点, 目前在国内迅速普及, 对一些大型企业有逐渐取代化学分析方法的趋势。但因购买仪器费用较高, 对国内大多数中小型冶金企业来说, 化学分析方法仍是目前测定氮的主要分析方法, 并特别适应于氮钒合金中高氮含量的分析。

对于氮钒合金中氮的化学分析方法, 国内未见报道, 尚无氮钒合金标准物质与标准分析方法可循。鉴于此, 参考有关文献^[2-4], 在水蒸气蒸馏—酸碱滴定法测定钢铁及合金钢中氮的分析方法的基础上, 通过大量的实验, 很好地解决了样品的溶解和滴定氮的标准物质等关键问题, 测定结果满意。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

1) 仪器采用定氮蒸馏装置。

2) 试剂。磷酸, ρ 约 1.70 g/mL ; 硫酸(1+1); 50%氢氧化钠溶液; 2.5%硼酸溶液; 混合指示剂: 称取 0.125 g 甲基红和 0.083 g 次甲基蓝溶解于 100 mL 无水乙醇中, 混匀; 氨基磺酸标准溶液: 称取 0.9310 g 氨基磺酸基准试剂(预先在减压硫酸干燥器中放置 48 h)于烧杯中, 加水溶解后, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液 1 mL 相当于 1.0 mg 氮; 氮标准溶液(1.0 mg/mL): 用氯化铵(光谱纯试剂)按常法溶解于无氨的蒸馏水中。

2.2 操作步骤

1) 样品溶液的制备。称取 0.1000 g 样品于 250 mL 锥形瓶中(随同样品作空白实验)。加 30 mL 硫酸(1+1), 8 mL 磷酸(ρ 约 1.70 g/mL), 加热溶解, 继续加热至冒硫酸烟约 22 min , 使样品溶解完全。取下冷却后, 沿瓶壁加水 80 mL , 加热溶解盐类至试液清亮后, 取下冷却至室温。

2) 水蒸气蒸馏。从漏斗中将试液加入蒸馏瓶, 用少量水冲洗净 250 mL 锥形瓶, 于接收瓶中加入 20 mL 硼酸溶液, 将冷凝器蛇形管的下端插入接收瓶的硼酸溶液中。从漏斗慢慢加入 100 mL 氢氧化钠溶液于蒸馏瓶中, 用蒸馏水冲洗净漏斗并用水稀释至溶液体积约为 250 mL , 通入由水蒸气发生瓶送来的水蒸气进行蒸馏, 蒸馏速度保持在 5 mL/min 左右。待接收瓶中的溶液总体积达到 $110 \sim 120 \text{ mL}$ 时, 降下接收瓶, 使冷凝器蛇形管的下端离开液面, 用水洗涤冷凝器蛇形管的下端表面, 取出接收瓶。

3) 用氨基磺酸标准溶液滴定氮量。于蒸馏出溶液的接收锥形瓶中, 加入 3 滴混合指示剂, 在不断摇动下用氨基磺酸标准溶液滴定至溶液由亮绿色变成红色为终点。

4) 按下式计算氮的质量分数($\%$):

$$w(\text{N}) = \frac{(V - V_1) \times 0.0010}{m} \times 100$$

式中: V 为滴定试液时所消耗氨基磺酸标准溶液的体积, mL ; V_1 为滴定空白实验溶液时所消耗氨基磺

收稿日期: 2012-10-15

作者简介: 薛明浩, 男, 1968年生, 1991年毕业于潍坊学院化学系。现为山东鲁丽钢铁有限公司董事长, 高级工程师, 从事企业管理工作。

酸标准溶液的体积, mL; 0.001 0为每 mL 氨基磺酸标准溶液相当于氮的质量, g; m 为样品的质量, g。

3 实验结果与讨论

按照实验方法对样品中的氮含量进行测定, 分析结果见表 1。

表 1 不同样品中氮含量测定结果 %

| 样品 | 本法测定值($n=6$) | 平均值 | SD | RSD |
|-------|--|-------|-------|-------|
| 09-22 | 12.15, 12.07, 11.99, 12.15, 11.99, 12.20 | 12.09 | 0.089 | 0.736 |
| 10-09 | 14.82, 14.88, 14.93, 14.86, 14.93, 14.80 | 14.87 | 0.054 | 0.363 |
| 10-16 | 13.34, 13.41, 13.28, 13.44, 13.28, 13.46 | 13.37 | 0.080 | 0.598 |
| 10-21 | 12.82, 12.88, 12.96, 12.80, 12.93, 12.86 | 12.87 | 0.062 | 0.482 |

3.1 溶解酸的选择

由于氮在氮化钒铁合金中主要以化合物如 Fe_4N 、 $V(C, N)$ 、 Mn_3N_2 等形式存在, 只有极少一部分成为固溶体, 各种氮化物的溶解特性很不一致^[2]。为此, 本方法实验先加入稀硫酸(1+1)溶解样品, 再加入磷酸加热蒸发至冒烟, 使样品溶解完全, 实验结果表明效果很好。本法以加入 36~40 mL 硫酸(1+1)及 8~10 mL 磷酸为宜。

3.2 蒸发冒硫酸烟时间的控制

用硫酸、磷酸溶解样品时, 必须在蒸发至冒烟状态下才能将样品全部溶解。如果冒烟时间过长, 可能会导致难溶性焦磷酸盐的形成, 造成测定氮结果偏低。因此必须很好地控制炉温和冒烟时间。实验表明, 冒烟以 22 min 左右为宜。

3.3 氢氧化钠溶液加入量

氢氧化钠溶液缓慢加入蒸馏瓶中, 否则会与实验溶液强烈反应, 将样品溶液从漏斗冲出或冲入缓冲瓶, 使实验报废。将试液移入蒸馏瓶中, 根据试液中硫酸、磷酸的量, 必须加入定量的氢氧化钠溶液使之成为碱性, 在强碱性介质中, 以水蒸气进行蒸馏, 蒸出的氨用硼酸溶液吸收。一般加入 100~110 mL 氢氧化钠溶液(50%)为最佳。

3.4 空白值实验

本实验应在无硝酸、无氨水的环境中进行, 空白值过高及不准确时将直接影响样品分析结果。

每次测定样品前, 应按照分析样品时相同的操作步骤, 进行两次以上的空白实验。空白值折合氮的质量应保持在 0.1 mg 以下, 取其平均值作为空白值。

3.5 氮的回收率实验

称取 0.100 0 g 不含氮的钒铁合金(含钒量 $\leq 55\%$)标准样品于 250 mL 锥形瓶中, 分别加入不同量的氮标准溶液(1.0 mg/mL), 按照实验方法进行测定, 测定结果见表 2。

表 2 加入氮标准溶液回收率

| 氮加入量/ mg | 测得值/ mg | 回收率/ % | 氮加入量/ mg | 测得值/ mg | 回收率/ % |
|-------------|------------|-----------|-------------|------------|-----------|
| 6 | 5.95 | 99.17 | 12 | 11.96 | 99.67 |
| 8 | 8.00 | 100 | 13 | 13.07 | 100.54 |
| 9 | 9.05 | 100.5 | 14 | 14.05 | 100.36 |
| 10 | 9.95 | 99.5 | 15 | 14.94 | 99.60 |
| 11 | 11.06 | 100.5 | | | |

该方法的加标回收率在 99.2%~100.5%, 结果满意。

4 结论

样品用适当的稀硫酸(1+1)溶解, 比用浓硫酸溶解的速度快。本方法先加入硫酸(1+1)溶解, 再加入磷酸后至蒸发冒烟 22 min 左右能使样品完全溶解; 然后把样品溶液移入专用蒸馏瓶中, 再加入定量的氢氧化钠溶液使之成为碱性后, 通水蒸气进行加热蒸馏使氨蒸出, 经冷凝后流入接收瓶中, 用氨基磺酸标准溶液滴定氮钒合金中氮量, 取得了令人满意的结果。方法简便、快捷、效率高, 满足了中小冶金企业分析氮钒合金中氮量的需要。

参考文献:

- [1] 赵乃成, 张启轩. 铁合金生产实用技术手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 218.
- [2] 国家机械工业委员会. 工业分析[M]. 北京: 机械工业出版社, 1990: 216.
- [3] 鄯国强. 工厂实用化学分析手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1995: 344.
- [4] 鞍钢钢研所. 实用冶金分析[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1990: 696.

Determination of the Nitrogen in Vanadium Nitrogen Alloy by Steam Distillation and Acid-base Titration

XUE Minghao, WANG Junxiu, ZHANG Xiaoyan, WEI Xinhui, WANG Yanqin

(Shandong Luli Iron and Steel Co., Ltd., Shouguang 262724, China)

Abstract: Samples are dissolved with sulfuric acid and phosphoric acid, alkalinized with sodium hydroxide solution and distilled with steam. The distilled nitrogen is absorbed with boric acid solution. Making methyl red-methylene blue as indicator, titrating with amino sulfonic acid standard solution and according to the consumption of the amino sulfonic acid standard solution, the content of nitrogen in the sample is calculated. The precision of this analysis method is high and the results are accurate, the relative standard deviation is less than 0.736% and the recovery ratio is between 99.2% and 100.5%.

Key words: steam distillation; acid-base titration; nitrogen vanadium alloy; nitrogen