

高锰酸钾氧化-亚铁滴定法测定钒铝合金钒含量

孙宝莲, 王金磊, 李波, 罗琳, 周恺, 张丹莉

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 介绍了硫酸-磷酸-硝酸混酸溶解试样, 钒铝中间合金中钒量的高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定法。考察了试样分解方法、钒的氧化条件、尿素用量、亚硝酸钠用量、溶液酸度的影响及共存离子干扰等一系列条件对钒测定结果的影响, 确定了最佳实验条件。运用此法对含钒量不同的 6 个钒铝合金样品中钒量进行 11 次测定, 含钒量从 50% 到 85%, 相对标准偏差(RSD)均不大于 0.2%, 加标回收率在 98.2%~102.5%。通过与其他 7 家实验室间的比对试验, 证实该法测定结果无明显系统偏差, 适于推广应用。

关键词: 钒铝合金; 钒; 高锰酸钾氧化-亚铁滴定法

中图分类号: TG146.4⁺18

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)10-2729-05

钛合金是航空航天、生物医学等领域非常重要的军民两用材料, 近年来需求量及产量剧增, 产品对钒、铝等合金元素控制指标严格。而钒铝中间合金是作为制备各种钛合金(TC4、TC2、TC16 等)的专用中间原料^[1,2], 要保证各种含钒、铝的钛合金产品质量, 必须确保钒铝中间合金中钒量的准确测定。《钒铝中间合金》^[3]中, 涉及的钒铝合金主要有 AIV55、AIV65、AIV75 和 AIV85 等 5 种, 其钒含量依次为 50.0%~60.0%、>60.0%~70.0%、>70.0%~80.0%和>80.0%~85.0%。本项目要求测定钒含量为 50%~85%的钒铝中间合金。

目前, 高含量钒的测定方法主要有氧化还原滴定法^[4-10]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[11]和 X 射线荧光光谱法^[12]。X 射线荧光光谱法操作简便、快速、精密度高, 但仪器昂贵, 在国内应用较少; ICP-AES 法不宜用于含钒量大于 40% 的样品分析; 化学滴定法因测定结果准确度高、测定范围广、易于掌握、操作成本低等优点, 目前仍被广泛采用。根据使用氧化剂的不同, 钒的滴定法主要以过硫酸铵氧化-亚铁滴定法和高锰酸钾氧化-亚铁滴定法为主, 高氯酸氧化-亚铁滴定法^[9,10]应用较少。过硫酸铵法^[4-7]以强氧化剂过硫酸铵作氧化剂, 钒的氧化需在加热条件下进行, 过量的过硫酸铵必需煮沸破坏完全, 再经冷却至室温后进行下一步操作。与之相比, 高锰酸钾法氧化钒的过程在常温下进行, 过量的高锰酸钾常温下以亚硝酸钠还原, 操作更简便、快速, 且铬不

干扰钒的测定。本项目将对钒铝中间合金中钒的硫酸亚铁铵滴定法测定条件和测定方法进行系统研究, 建立高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定法测定钒铝合金中钒含量的分析方法, 以满足钒铝中间合金的研制与生产需求。

1 实验

试剂: (1) 硫酸(H₂SO₄, 1.84 g/mL, AR); (2) 磷酸(H₃PO₄, 1.70 g/mL, AR); (3) 硝酸(HNO₃, 1.42 g/mL, AR); (4) 硫酸(H₂SO₄, 1+1, AR); (5) 高锰酸钾溶液(KMnO₄, 25 g/L); (6) 尿素溶液(H₂NCONH₂, 200 g/L); (7) 亚硝酸钠溶液(NaNO₂, 10 g/L); (8) 氢氧化钠溶液(NaOH, 10 g/L)。

硫酸-磷酸混合酸: 在 250 mL 水中边搅拌边小心加入 200 mL 硫酸, 50 mL 磷酸, 混匀。

硫酸-磷酸-硝酸混合酸: 于 250 mL 水中边搅拌边小心加入 200 mL 硫酸, 50 mL 磷酸, 流水冷却后加入 30 mL 硝酸, 混匀。

钒标准贮存溶液: 称取 1.7852 g 预先在 105~110 °C 干燥过的高纯五氧化二钒($w_{V_2O_5} \geq 99.99\%$)置于 300 mL 烧杯中, 加入 50 mL 氢氧化钠溶液, 低温加热溶解, 用硫酸酸化后再过量 10 mL, 冷却至室温, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 钒。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液[$c(Fe^{2+})=0.045 \text{ mol/L}$]: 称取 18.0 g 硫酸亚铁铵[(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O]于 500

收稿日期: 2015-09-28

基金项目: 有色金属行业标准制定项目(2013-1637T)

作者简介: 孙宝莲, 女, 1967 年生, 教授级高工, 西北有色金属研究院材料分析中心, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86262499, E-mail: hphan6508@aliyun.com

mL 烧杯中, 加入 100 mL 水, 在搅拌下加入 100 mL 硫酸, 使其溶解完全, 移入 1000 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。

N-苯代邻氨基苯甲酸溶液(2 g/L): 称取 0.20 g 试剂置于 100 mL 烧杯中, 加 0.20 g 无水碳酸钠, 加 20 mL 水加热溶解, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

标定: 移取 50.00 mL 钒标准贮存溶液 3 份于 3 个 500 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 硫酸-磷酸混合酸, 以水稀释至 125 mL 左右, 混匀。按实验方法进行操作, 3 份钒标准溶液平行标定所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积的极差值不应超过 0.10 mL, 取其平均值。

按式(1)计算单位体积硫酸亚铁铵标准滴定溶液相当于钒的质量:

$$T = \frac{Vc}{V_1} \quad (1)$$

式中: T 为单位体积硫酸亚铁铵标准滴定溶液相当于钒的质量, g/mL; V 为移取钒标准溶液的体积, mL; V_1 为滴定所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积的平均值, mL; c 为钒标准溶液的浓度, g/mL。

实验方法: 移取一定量的钒标准溶液于 500 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 硫酸-磷酸混合酸, 以水稀释至 125 mL 左右。滴加高锰酸钾溶液至呈现稳定的红色再过量 2 滴, 充分混匀, 放置 10 min。加入 10 mL 尿素溶液, 混匀。滴加亚硝酸钠溶液至红色恰好消失并过量 1~2 滴, 充分混匀, 放置 1 min。滴加 3 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸溶液, 用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液由紫红色恰变为亮绿色为终点。

2 结果与讨论

2.1 试样分解方法及氧化、滴定介质的选择

实验中, 在硫酸-磷酸混酸介质中进行钒的氧化和滴定, 采用硫酸-磷酸-硝酸混酸溶解法溶样。试验了两种溶样方法的溶解效率, 即分次加酸的分步溶样法和一次性加混酸的直接溶样法。试验结果显示: 2 种溶样方法均能保证试料分解完全, 钒的测定结果一致。但从分解效率、可操作性等方面综合考虑, 本法选择后一种样品分解方法, 即直接加入硫酸-磷酸-硝酸混

合酸溶样的方法。为了保证溶液介质为硫酸-磷酸, 需要溶样后冒硫酸烟 3~5 min。

2.2 钒的氧化条件选择

2.2.1 氧化剂的选择

将 V(IV) 氧化成 V(V) 的常用氧化剂有过硫酸铵、高锰酸钾等, 本法选择高锰酸钾做氧化剂。

试样溶解后, 在一定浓度的硫酸-磷酸介质中, 常温下加入高锰酸钾可以定量地将溶液中的 V(IV) 氧化为 V(V); 以亚硝酸钠还原过量的高锰酸钾, 以尿素破坏亚硝酸而不影响钒的滴定。本法能够保证 V(IV) 氧化完全, 滴定终点容易判断, 可按理论值计算钒含量, 而且铬不干扰测定, 整个氧化过程在常温下进行, 操作简便, 结果稳定, 分析速度大大提高。

2.2.2 高锰酸钾用量

根据标准电位值可知, 四价钒可被高锰酸钾氧化。KMnO₄ 溶液本身呈稳定的紫红色, 当滴加高锰酸钾溶液至呈稳定的紫红色, 证明钒被氧化完全, 高锰酸钾溶液需稍过量, 但不能过量太多, 一般过量 1 滴、2 滴为宜, 即能保证钒被充分氧化。

实验结果表明: 滴加高锰酸钾溶液至呈稳定的紫红色并过量 1~10 滴, 放置 5~10 min, 都能够达到稳定的测定结果。本法选择过量滴加 2 滴, 并放置 10 min。

2.3 尿素用量试验

尿素的加入主要是为了破坏亚硝酸, 防止亚硝酸钠对钒滴定的影响。取 50 mg 钒标多份, 按试验方法进行尿素用量试验, 尿素溶液加入量为 0~20 mL。

试验结果显示: 尿素溶液用量在 2 mL 以上, 滴定终点敏锐、结果稳定一致。因此, 本法选择尿素溶液加入量为 10 mL。

2.4 还原剂及其用量的确定

为了消除过量的 MnO₄⁻ 对钒测定的影响, 常采用亚硝酸钠或饱和草酸溶液还原 MnO₄⁻, 亚硝酸钠还具有还原可能被诱导氧化的锰(III)的作用, 因此本法选择亚硝酸钠溶液作还原剂。按试验方法进行亚硝酸钠溶液用量试验, 结果见表 1。

表 1 亚硝酸钠溶液用量

Table 1 Influence of NaNO₂

Amount of vanadium/mg	NaNO ₂ solution (10 g/L)	Fe ²⁺ standard titration solution volume/mL	Vanadium recovered/mg	Recovery/%
50	Not add	25.90	62.3	125
50	Drops to just reding	20.85	50.1	100.2
50	Add 1 drop after fading	20.80	50.0	100
50	Add 2 drops after fading	20.80	50.0	100
50	Add 3 drops after fading	20.80	50.0	100
50	Add 5 drops after fading	20.80	50.0	100

50	Add 1 mL after fading	20.70	49.8	99.5
----	-----------------------	-------	------	------

由表 1 结果可知: 当高锰酸钾加入量一定时, 用亚硝酸钠溶液滴至紫色消失后并过量 1~5 滴溶液可以将 MnO_4^- 完全还原, 钒的滴定体积及回收量基本一致。本法选择滴至紫色消失后补加 2 滴亚硝酸钠溶液。

2.5 还原时间的确定

加入亚硝酸钠溶液后, 需室温放置一定时间, 保证过量的高锰酸钾被还原完全。但放置时间过长有可能影响结果的稳定性。溶液中 $\text{V}(\text{V})$ 有被还原的可能, 而使钒的测定结果偏低。

取 50 mg 钒标准溶液多份进行还原时间试验。实验结果表明: 滴加 NaNO_3 溶液至 MnO_4^- 红色褪去后, 放置时间在 30 min 内, 滴定终点非常明显, 分析结果一致。综合考虑, 选择在 MnO_4^- 红色褪去后, 放置 1 min 进行滴定。

2.6 指示剂及用量试验

常用于硫酸亚铁铵标准溶液滴定钒的氧化还原反应指示剂主要有二苯胺磺酸钠、N-苯代邻氨基苯甲酸、二苯胺磺酸钡等, 其中 N-苯代邻氨基苯甲酸是二苯胺的衍生物, 应用最多。N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂本身具有还原性, 也参与氧化还原反应, 故指示剂的用量需一定。用量过少, 终点颜色变化不明显; 用量过多, 则会消耗一定量的硫酸亚铁铵标准滴定溶液, 增大滴定误差。

试验结果表明: 加入 3 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂能够达到满意的结果。

2.7 溶液酸度对滴定结果的影响

移取 50.00 mL 钒标准溶液分别置于一组 500 mL 锥形瓶中, 依次加入 10, 20, 40, 50, 60, 70 mL 硫酸-磷酸混合酸, 加水至 125 mL。实验结果见表 2。由表 2 可知: 用硫酸亚铁铵标准溶液滴定钒(V)时, 溶液酸度 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$ 在 1~6 mol/L 对钒的滴定结果无影响, 磷酸量的变化从 1~7 mL 对滴定亦无影响。本实验选择加入硫酸亚铁铵标准溶液的酸度 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 1.8 mol/L, 硫酸-磷酸混酸或硫酸-磷酸-硝酸混酸加入量为 50 mL。

2.8 共存元素干扰

影响钒量测定的元素主要有锰、铬、铈和钨。钒铝合金试样中主体元素为铝、钒, 含少量的铁、硅 (<0.5%) 及微量的钛、镁、铜、镓等, 不含锰、铬、铈和钨这几种干扰元素, 可不予考虑。

移取 50.0 mg 钒标准溶液, 加入一定量的共存元素, 按试验方法进行钒的测定, 进行干扰试验。结果表明: 100 mg 铝、10 mg 铁、10 mg 硅、1 mg 的钛、铜、镁等元素均不干扰钒的测定。

3 样品分析

3.1 分析步骤

称取 0.10 g 试样, 精确至 0.0001 g。置于 500 mL 锥形瓶中, 用少量水润湿, 加入 50 mL 硫酸-磷酸-硝酸混合酸, 低温加热溶解后, 再高温加热至冒硫酸白烟 3~5 min, 取下冷却。沿瓶壁缓慢加水至 125 mL 左右, 摇匀使盐类溶解, 冷却至室温。

3.2 测量精密度

按照拟定的分析方法, 对含钒量呈一定梯度的 6 个钒铝合金样品(S1、S2、S3、S4、S5、S6) 分别进行 11 次独立的测定, 测定结果列于表 3。

3.3 分析结果比对

将 6 个钒铝合金样品分别送至承德天大钒业有限责任公司(A1)、广州有色金属研究院(A2)、宝钛集团有限公司(A3)、商洛天野高新材料有限公司(A4)、东港市东方高新金属材料有限公司(A5)、北京有色金属研究总院(A6)和中南大学化学成分分析中心(A7)等 7 家实验室进行测定, 测定结果列于表 4。

由表 3、表 4 结果可知: 本方法的 RSD 不大于 0.2%, 7 家实验室的验证结果与本实验测定值均一致。

3.4 加标回收实验

选用 S1 样品为基体样本, 加入一定量的钒标准溶液(1.0 mg/mL), 按实验方法进行加标回收试验, 以考察方法的准确度, 结果见表 5。表 5 结果表明, 方法加标回收率在 99.1%~101.7%。

表 2 溶液酸度对钒滴定的影响

Table 2 Influence of acidity

Mixed acid added/mL	Acidity before titration $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mol L}^{-1}$	Acidity after titration $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mol L}^{-1}$	Volume of H_3PO_4 in solution/mL	Titrant volume /mL	Color change of titration end point
10	0.96	1.10	1	20.80	Very sharp
20	1.92	1.90	2	20.80	Very sharp
40	3.84	3.51	4	20.80	Very sharp
50	4.80	4.31	5	20.80	Very sharp
60	5.76	5.12	6	20.80	Very sharp

70	6.72	5.92	7	20.80	Very sharp
----	------	------	---	-------	------------

表 3 样品分析结果

Table 3 Analytical results of samples (%)

No.	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	Average	RSD
S1	49.45	49.30	49.60	49.41	49.55	49.35	49.60	49.45	49.35	49.45	49.40	49.45	0.20
S2	58.37	58.66	58.47	58.46	58.51	58.58	58.55	58.37	58.68	58.58	58.53	58.52	0.20
S3	66.63	66.70	66.84	66.52	66.77	66.47	66.65	66.49	66.75	66.80	66.56	66.65	0.19
S4	75.38	75.39	75.55	75.77	75.66	75.47	75.71	75.58	75.57	75.32	75.50	75.54	0.19
S5	80.63	80.85	80.81	80.88	80.92	80.88	80.7	80.55	80.95	80.51	80.74	80.77	0.19
S6	83.45	83.11	83.21	83.27	83.56	83.40	83.17	83.36	83.51	83.15	83.48	83.33	0.19

表 4 多家实验室测定结果

Table 4 Analytical results of samples in different laboratories (%)

No.	This Institute	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
S1	49.45	49.40	49.48	49.44	49.38	49.48	49.47	49.39
S2	58.52	58.55	58.58	58.73	58.68	58.60	58.41	58.40
S3	66.65	66.52	66.68	66.59	66.57	66.57	66.43	66.61
S4	75.54	75.45	75.66	75.57	75.74	75.40	75.51	75.50
S5	80.77	80.79	80.96	80.88	80.82	80.80	80.62	80.78
S6	83.33	83.37	83.61	83.74	83.41	83.39	83.56	83.36

表 5 加标回收

Table 5 Recovery experiments

No.	Sample/g	Contained vanadium/mg	Added vanadium/mg	Measured total vanadium/mg	Recovery of vanadium/%
S1	0.1000	49.45	20.00	68.72	101.7
	0.1000	49.45	30.00	78.01	99.5
	0.1000	49.45	40.00	88.10	99.1

4 结 论

1) 建立了测定钒铝中间合金中钒量的高锰酸钾氧化-亚铁滴定法。该法以硫酸-磷酸-硝酸混酸溶解试剂，在室温下用高锰酸钾氧化，亚铁标准溶液滴定钒，较传统的过硫酸铵氧化-亚铁滴定法分析速率提高一倍以上。

2) 将实验数据和其他 7 家实验室做进一步比对，证实方法准确性高、实用性强。本法适用于各种钒铝合金中钒量的测定。

参考文献 References

[1] Cheng Yong (成 勇). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(10): 1871
 [2] Li Ming(黎 明), Ming Xianquan(明宪权). *Ferro-Alloys*(铁合金)[J], 2000, 31(4): 11
 [3] YS/T579-2006[S], 2006

[4] GB/T 8704.5-2007[S], 2007
 [5] Tang Huaying(唐华应). *Sichuan Metallurgy* (四川冶金)[J], 2000(4): 43
 [6] Zheng Xiaomin(郑小敏), Yang Ping(杨 平), Dan Juan(旦 娟) et al. *Iron Steel Vanadium Titanium*(钢铁钒钛)[J], 2012, 33(6): 99
 [7] Tang Fang(唐 芳), Zhao Jianming(赵健明). *Metrology & Measurement Technique* (计量与测试技术)[J], 2010, 37 (9): 77
 [8] YS/T 540.1-2006[S], 2006
 [9] Tu Liping(涂利平). *Metallurgical Analysis*(冶金分析)[J], 2001, 21(6): 3
 [10] Li Chuanqi(李传启). *Metallurgical Analysis*(冶金分析)[J], 1991, 11(1): 59
 [11] Zhu Yuehua(朱跃华), Feng Yongliang(冯永亮), Lv Donghai (吕东海) et al. *Rock and Mineral Analysis*(岩矿测试)[J], 2012, 31(2): 258
 [12] Shi Aixia(石爱霞), Liu Baili(刘百利). *Metal Materials and*

Determination of Vanadium in Vanadium-Aluminium Alloys by KMnO_4 -Ferrous Titration Method

Sun Baolian, Wang Jinlei, Li Bo, Luo Lin, Zhou Kai, Zhang Danli

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: A KMnO_4 -Ferrous titration method was introduced for the determination of vanadium in vanadium-aluminium master alloys. The samples were digested by H_2SO_4 - H_3PO_4 - HNO_3 . The influence factors of the method, including samples digestion, vanadium oxidation conditions, the amount of carbamide and sodium nitrite, solution acidity and interference of co-existing elements were discussed so as to confirm the best experimental condition. The proposed method was applied to determine the vanadium content in six vanadium-aluminium master alloy samples whose vanadium content was different from 49.45% to 83.33%. The results show that the relative standard deviations ($n=11$) are all no more than 0.2% and the recoveries are in the range of 98.2%~102.5%. Compared with other seven laboratories, there is no significant deviation for the results of the KMnO_4 -Ferrous titration method and it is suitable for application.

Key words: vanadium-aluminium alloy; vanadium; KMnO_4 -ferrous titration method

Corresponding author: Sun Baolian, Professor, Material Analysis Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86262499, E-mail: hphan6508@aliyun.com