

Determination of Vanadium in Vanadium Nitrogen Alloy by Ammonium Ferrous Sulfate Titration

Lin Wan Jingchun Li

Wukun Shares Manufacturing Management Department, Kunming, Yunnan, 650302, China

Abstract

With the company's extremely efficient development pace, the requirements for daily inspection work are getting higher and higher. Based on the national standard method, the chemical wet analysis method of vanadium content in vanadium-nitrogen alloy is studied and developed in this paper. Some steps in the national standard method are optimized and simplified under the existing laboratory conditions, and a large number of experimental analysis and comparison are organized to verify the feasibility of the method. The results showed that the analysis results of this method were accurate, and the maximum deviation from the certified value of national standard substance was only 0.16%. The analysis is accurate and good, the relative standard deviation is between 0.092% and 0.166%, and the operation is simple and fast, which can meet the inspection requirements of the company.

Keywords

vanadium nitrogen alloy; vanadium content; ammonium ferrous sulfate titration method

浅析硫酸亚铁铵滴定法测定钒氮合金中钒

万林 李竞春

武昆股份制造管理部, 中国 · 云南 昆明 650302

摘要

随着公司极致高效的发展步伐, 对日常检验工作的要求也越来越高, 论文中的方法以国标方法为基础, 对钒氮合金中钒含量的化学湿法分析方法进行研究开发, 通过对国标方法中一些步骤在现有实验室条件下进行适合本实验室的优化和简化, 并组织进行大量试验分析比对, 以数据验证方法的可行性。结果表明, 此方法分析结果准确, 与国家标准物质认定值最大偏差仅0.16%; 分析精确良好, 相对标准偏差在0.092%~0.166%, 且操作简单快速, 能满足公司的检验要求。

关键词

钒氮合金; 钒含量; 硫酸亚铁铵滴定法

1 引言

钒氮合金在钢铁行业是作为一种合金添加剂使用, 可以替代钒铁用于微合金化钢的冶炼生产。钒氮合金在炼钢工艺中的用途主要是通过细化晶粒和沉淀强化作用的方式, 来大幅度提高钢材的强度、改善钢材的韧性以及抗热疲劳性等综合特性, 并能使钢材具有良好的可焊性; 钒氮合金的添加还能够形成高温下稳定的氮化物和钒氧化物, 提高钢铁的抗腐蚀性能, 有效地延长钢铁制品的使用寿命。加入钒氮合金的钢筋可以达到成本低、性能稳定、强度波动小、冷弯、焊接性能优良、基本无时效等特点。昆钢作为一个全流程、产业链齐全的全国特大型工业企业, 在很多工艺、产品中都有使用到钒氮合金, 因此, 钒和氮的含量是考核钒氮合金质量的主要技术指标。关于钒氮合金中钒含量的测定方法, 本实

验室目前暂无快速可靠的湿法分析方法。本实验室对钒氮合金中钒含量的湿法分析方法在对国标方法^[1]的再现性试验过程中, 测定结果偏差无法达到国家标准允许差, 且分析速度较慢, 不能满足生产需求。论文通过对国标方法中一些步骤在现有实验室条件下进行适合本实验室的优化和简化, 并组织进行大量试验分析比对, 达到了良好效果, 可满足公司对钒氮合金钒含量的检验要求。

2 实验原理

试验制定了以国标^[1]过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法为基础的分析方法。试样采用硝酸-硫酸-磷酸的混合酸进行消解, 在15%~25%硫酸介质中, 加入过硫酸铵, 将四价的钒(IV)氧化成为五价钒(V)后, 再加入硫酸锰溶液, 用N-苯代邻氨基苯甲酸作指示剂, 最后用硫酸亚铁铵标准溶液进行滴定, 根据硫酸亚铁铵标准溶液的消耗量就可以计算试样中钒的含量。由于现阶段已经有了认定值可靠的钒氮合金国家标准样品, 在确定了国标方法在试样分析过程中

【作者简介】万林(1982-), 男, 中国云南玉溪人, 本科, 助理工程师, 从事无机化学分析、仪器分析研究。

的细节部分与样品含量对应的各种试剂药品加入量的多少、加入时机(时间)、试液的温度控制、滴定速度对最终测定结果的影响等条件后,进行了较多的钒氮合金国家标准样品及站点样品的试验,最终确定了以国家标准样品中钒的质量分数除以该标准样品所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积数值得到的一个换算因数 T_v ,之后每个试样的钒含量结果就可以用滴定消耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积数值乘以这个换算因数 T_v ,从而可以快速得出测定数值。此方法根据分析方法的特点并结合以往的行业经验和实践,以国家标准样品为校正依据,避免了采用试剂校正的不确定性,减少了标准溶液的标定及空白值的测定实验,从而缩短了分析所用时间,实现了钒氮合金中钒含量的准确快速分析,满足了公司对钒氮合金钒含量的检验要求。

3 实验部分

3.1 分析所需化学试剂

分析中除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂和符合分析实验室用水规格和试验方法^[2]规定的三级及三级以上蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。过硫酸铵,固体;磷酸, $\rho=1.69\text{g/mL}$;硝酸, $\rho=1.42\text{g/mL}$;硫酸,1+1;硫酸锰溶液,10g/L;N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂,2g/L:称取0.2gN-苯代邻氨基苯甲酸溶于少量水中,加0.2g碳酸钠,低温加热溶解完全后冷却,加水稀释至100mL,混匀;重铬酸钾标准溶液, $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.07000\text{mol/L}$:称取3.4322g已在120℃电热恒温干燥箱中干燥至恒重的基准重铬酸钾,置于400mL烧杯中,加水溶解完全后,移入1000mL容量瓶中,稀释至刻度,混匀;硫酸亚铁铵标准滴定溶液,约0.07mol/L:称取27.45g硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 置于400mL烧杯中,加入适量硫酸(5+95),再用硫酸(5+95)稀释至1000mL,混匀;此溶液用 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.07000\text{mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液进行标定后用于对国标^[1]过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法的再现性实验。

标定及指示剂的校正:取三个500mL锥形瓶,各加入5mL磷酸($\rho=1.69\text{g/mL}$)、20mL硝酸($\rho=1.42\text{g/mL}$)、50mL硫酸(1+1),将锥形瓶置于低温电热板上加热至开始冒硫酸烟计时4~5min,取下稍冷后,沿瓶壁加80mL水,轻轻摇动后,加入5mL(0.07000mol/L)重铬酸钾标准溶液,冷却至室温,加入3滴N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂(2g/L),用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(约0.07mol/L)滴定至溶液由紫红色变为亮黄绿色为终点到达,此时不计消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积,再次加入20mL(V)重铬酸钾标准溶液后,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(约0.07mol/L)滴定至溶液由紫红色变为亮黄绿色为终点到达,记录消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积(V1)。3次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极差值不能超过0.05mL,然后按下式计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度。

$$c_1=cV/V_1 \quad (1)$$

式中: c_1 ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

C ——重铬酸钾标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——分取重铬酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定重铬酸钾标准溶液所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

3.2 分析所需器具及材料

分析中仅用通常的实验室仪器,所用的滴定管、容量瓶、吸量管应分别符合实验室玻璃仪器滴定管^[3]、实验室玻璃仪器单标线容量瓶^[4]、实验室玻璃仪器单标线吸量管^[5]要求。

3.3 实验方法

称取试样 $0.20\text{g}\pm 0.0001\text{g}$ 置于500mL锥形瓶中,沿瓶壁加少许水润湿试样,然后依次加入5mL磷酸($\rho=1.69\text{g/mL}$)、20mL硝酸($\rho=1.42\text{g/mL}$)、50mL硫酸(1+1),将锥形瓶置于低温电热板上加热至试样完全溶解,继续加热至开始冒硫酸烟,计时4~5min,取下,稍冷,沿瓶壁加100mL水,轻轻摇动后,冷却至室温。于已分解好的试液中依次加入5g过硫酸铵(固体),5mL硫酸锰溶液(10g/L)混匀,再次加热煮沸至冒大气泡后,计时2~3min,取下锥形瓶冷却至室温。加入3滴N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂(2g/L)后,立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(约0.07mol/L)滴定至溶液由紫红色变为亮黄绿色为终点到达。

3.4 分析结果的计算

按以下公式用换算因数计算钒的含量(%):

$$W_v=T_v \times V \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_v ——钒的含量,数值以质量分数(%)表示;

T_v ——换算因数,标准样品钒的百分含量(%) / 该标准样品所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积(mL);

V ——试样消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

4 结果与讨论

4.1 试验条件选择

①试样在低温电热板上加热溶解至冒硫酸烟时,时间控制在4~5min是从开始冒烟就计时,不能缩短或延长时间,时间过长会导致测定结果偏低。

②试样溶解完全并冒硫酸烟时间到后取下冷却时,需冷至室温再加水,且加水时一定要沿着瓶壁慢慢加入,以免液体喷溅伤人。

③过硫酸铵氧化剂加入5g已足够,过量的过硫酸铵要加热煮沸除去,所以在溶液冒大气泡后需再煮沸2~3min。

④用硫酸亚铁铵标准溶液滴定在接近终点前都应保持串珠状滴定速度,接近终点时应逐滴或半滴的滴定,并持续

摇动锥形瓶观察颜色变化,否则极易滴定过量。

4.2 准确度与精密度试验

4.2.1 准确度试验

因现阶段已经有了认定值可靠的钒氮合金国家标准样品,在确定了国标方法在试样分析过程中的细节部分与样品含量对应的各种试剂药品加入量的多少、加入时机(时间)、试液的温度控制、滴定速度对最终测定结果的影响等条件后,本实验室选用了四个国家标准样品进行试验,并用换算因数公式进行计算,结果见表1。

通过表1数据可见,4个国家标准样品的检测结果与标准值间的偏差最大值为0.16%,最小值为0.06%,均小于国

标法中给出的重复性限 $r=0.30\%$ 和再现性限 $R=0.40\%$,说明该方法明显优于国标方法所规定的要求,准确度较高。

4.2.2 精密度试验

用2个国家标准样品和6个本实验室的样品进行精密度试验,结果见表2。

通过表2试验数据可知,试验的8个样品的测定值,其标准偏差SD在0.0716~0.1291,相对标准偏差RSD在0.092%~0.166%,说明其精密度满足要求,检测结果稳定可靠。

5 结语

表1 钒氮合金国家标准样品中钒的测定结果(%)

样品编号	标准值	本法测定值(n=6)	平均值	偏差
GBW(E)010299	77.73	77.76 77.61 77.45 77.45 77.61 77.53	77.57	-0.16
YSBC28648-2015	75.98	75.87 75.96 75.78 76.04 75.87 75.87	75.90	-0.08
YSBC19607-2014	76.56	76.38 76.53 76.45 76.30 76.45 76.30	76.40	-0.16
YSBC28647-2015	77.58	77.61 77.53 77.70 77.53 77.78 77.70	77.64	0.06

表2 钒氮合金国家标准样品及本实验室样品中钒的测定结果(%)

样品编号	标准值	本法测定值(n=6)	平均值	标准偏差SD	相对标准偏差RSD
YSBC19607-2014	76.56	76.38 76.53 76.45 76.30 76.45 76.30	76.40	0.0920	0.120
YSBC28647-2015	77.58	77.61 77.53 77.70 77.53 77.78 77.70	77.64	0.1019	0.131
样品1 [#]		78.09 78.01 77.84 77.76 78.01 77.84	77.93	0.1291	0.166
样品2 [#]		77.53 77.53 77.61 77.45 77.45 77.61	77.53	0.0716	0.092
样品3 [#]		76.53 76.30 76.38 76.53 76.30 76.45	76.42	0.1052	0.138
样品4 [#]		76.62 76.45 76.62 76.53 76.62 76.45	76.55	0.0838	0.109
样品5 [#]		75.69 75.78 75.87 75.61 75.78 75.61	75.72	0.1046	0.138
样品6 [#]		75.01 75.10 75.18 75.10 74.92 75.01	75.05	0.0916	0.122

①本实验研究证明以过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法测定钒氮合金中钒含量的分析方法,通过对国标方法中一些步骤在现有实验室条件下进行适合本实验室的优化和简化,确定了最佳分析条件及所使用的计算方法。

②以数据验证了方法的可行性,取得了令人满意的效果。其分析结果准确度高,与国家标准物质认定值最大偏差仅0.16%;分析精确良好,相对标准偏差在0.092%~0.166%,且操作简单快速,能满足公司的检验要求。

参考文献

[1] 杨新能.GB/T 24583.1—2019 钒氮合金 钒含量的测定 硫酸亚铁

铵滴定法[S].北京:中国标准出版社,2019.

[2] 陈浩云.GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法[S].北京:中国标准出版社,2008.

[3] 刘柏军.GB/T 12805—2011 实验室玻璃仪器 滴定管[S].北京:中国标准出版社,2011.

[4] 吴文玲.GB/T 12806—2011 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶[S].北京:中国标准出版社,2011.

[5] 周宝红.GB/T 12808—2015 实验室玻璃仪器 单标线吸量管[S].北京:中国标准出版社,2015.