

试验研究

碳化钙合金中 Si、P、CaC₂ 的联合快速测定

马清文, 王俊秀, 李龙霞, 魏新晖, 王艳芹
(山东鲁丽钢铁有限公司 技术中心, 山东 寿光 262724)

摘要: 试样以碱性混合熔剂熔融, 酸化浸取、定容, 移取部分试液, 通过控制测定各元素的酸度, 分别用硅钼蓝光度法测定硅、磷钼蓝光度法测定磷, 分析结果均在允许误差范围内。剩余试液加三乙醇胺及半胱氨酸掩蔽铁、铝及锰等元素的干扰, 以氢氧化钾溶液调节 pH 值 > 12.5, 加钙指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定碳化钙量, 取得了令人满意的结果, 相对标准偏差硅 ≤ 1.424 4%, 磷 ≤ 5.053 6%, 碳化钙 ≤ 0.346 4%, 满足了快速分析的需要。

关键词: 碳化钙合金; 分光光度法; 硅; 磷; 碳化钙

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-4620(2011)05-0123-02

碳化钙(俗称电石)是近年来研制的新型脱硫、脱氧剂, 具有与硅钙合金同样的脱硫、脱氧净化钢液等作用。由于碳化钙合金较硅钙合金价格低、效果好, 炼钢用碳化钙合金取代硅钙合金, 可以降低生产成本。这种特殊合金, 目前国标、冶标都尚未制定有关测试方法。为此, 根据经验, 在参考有关相似分析方法^[1-4]的基础上, 经过分析实验, 制定了碳化钙合金中 Si、P、CaC₂ 的联合快速测定方法。试样用碱性混合熔剂熔融后, 以稀盐酸酸化、浸取、定容, 用同一母液联合测定合金中 Si、P、CaC₂ 的含量, 满足了快速分析的需要。

1 实验部分

1.1 试剂

碱性混合熔剂: 无水碳酸钠+硼酸+无水碳酸钾 = 3+2+1; 盐酸(密度 1.19 g/mL); 3.5% 钼酸铵溶液; 草硫混合酸: 草酸(4%) 4份与硫酸(1+3.5) 1份混合摇匀; 6% 硫酸亚铁铵溶液: 称取硫酸亚铁铵 60 g, 溶解于预先加有 8 mL 硫酸的水中, 以水稀释至 1 000 mL; 5% 酒石酸钾钠溶液; 1% 硝酸钼溶液: 称取 1 g 硝酸钼溶解于 100 mL 硝酸(1+3)中; 2% 抗坏血酸溶液: 称取 2 g 抗坏血酸溶解于 100 mL 乙醇(1+1)中; 硫代硫酸钠—无水亚硫酸钠溶液: 称取 0.2 g 硫代硫酸钠溶于 100 mL 水中, 加 1 g 无水亚硫酸钠溶解后备用; 三乙醇胺(1+3); 1% 硫酸镁溶液; 20% 氢氧化钾溶液; 1% 半胱氨酸溶液; 钙指示剂: 称取 1 g 钙指示剂与 100 g 氯化钾混匀、研细、烘干, 保存于磨口瓶中备用; EDTA 标准溶液: 0.01 mol/L。

1.2 试验方法

1.2.1 试样母液的制备

称取 0.250 0 g 试样置于预先盛有碱性混合熔剂

3 g 的铂金坩埚中混匀, 再覆盖上 1 g 碱性混合熔剂, 盖上坩埚盖于 950 ~ 1 000 °C 高温炉中熔融 4 ~ 5 min, 取出稍冷却, 置于预先盛有 100 mL 热水的 250 mL 烧杯中, 在搅拌下加 20 mL 盐酸, 加热浸取至熔融物全部溶解, 用水冲洗净坩埚, 移入 500 mL 容量瓶中, 冷却至室温, 以水稀释至刻度, 摇匀为母液。

1.2.2 钼蓝光度法测定硅

移取 5 mL 母液于 100 mL 容量瓶中, 加 10 mL 钼酸铵溶液, 置于沸水浴中加热 30 s, 取出, 以流水冷却至室温, 加 25 mL 草硫混合酸, 5 mL 硫酸亚铁铵溶液, 以水稀释至刻度, 摇匀。用 2 cm 比色皿, 在 721 分光光度计上、于波长 650 nm 处、以水为参比液测定吸光度值。在工作曲线上求得硅的质量分数。称取含硅量不同的钛铁合金标样 3 ~ 5 个, 按同样方法操作显色测量吸光度值并绘制工作曲线。

1.2.3 钼蓝光度法测定磷

移取 50 mL 母液于 100 mL 容量瓶中, 加 3 mL 高氯酸, 混匀, 5 mL 硝酸钼溶液, 2 mL 硫代硫酸钠—亚硫酸钠溶液, 10 mL 抗坏血酸溶液, 5 mL 钼酸铵溶液, 5 mL 酒石酸钾钠溶液, 以水稀释至刻度, 摇匀。放置 8 ~ 10 min, 3 cm 比色皿, 在 721 分光光度计上、于波长 650 nm 处、以水为参比液测定吸光度值。在工作曲线上求得磷的质量分数。称取含磷量不同的石灰石标样 3 ~ 5 个, 按同样方法操作显色测量吸光度值并绘制工作曲线。

1.2.4 EDTA 滴定法测定碳化钙

移取 50 mL 母液于 500 mL 锥形瓶中, 加 100 mL 水, 10 mL 三乙醇胺溶液, 5 mL 硫酸镁溶液, 20 mL 氢氧化钾溶液, 1 mL 半胱氨酸溶液, 摇匀, 加 0.05 ~ 0.08 g 钙指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至紫红色变蓝色为终点。按下式计算碳化钙的质量分数(%):

$$w(\text{CaC}_2) = \frac{C \times V \times 40.08 \times 1.60}{m \times 50 / 500 \times 1000} \times 100$$

收稿日期: 2011-08-08

作者简介: 马清文, 男, 1968 年生, 1990 年毕业于昌潍师专化学系。现为鲁丽钢铁有限公司副总经理, 高级工程师, 从事质量管理工作。

式中: C 为EDTA标准溶液的浓度, mol/L; V 为滴定钙消耗的EDTA体积, mL; 1.60为钙换算为碳化钙的系数; 40.08为钙的摩尔质量, g/mol; m 为试样量, g。

2 试验结果与讨论

因至今未见有碳化钙合金标样, 故用含硅、磷、

钙含量相近似的石灰石、钛铁合金、硅钙合金标样代替碳化钙合金标样, 试验结果如表1~3所示。从表1~3分析结果可以看出, 该方法分析误差完全在国标误差允许范围内, 相对标准偏差硅 $\leq 1.424\%$, 磷 $\leq 5.053\%$, 碳化钙 $\leq 0.346\%$, 有较好的重现性, 方法可行。

表1 样品试验硅分析结果对比 %

标样号	标准值	测定值($n=5$)	平均值	SD	RSD
GSBH42002-92	4.82	4.78, 4.72, 4.76, 4.80, 4.84	4.78	0.044 7	0.935 6
GSBH42002-93	3.59	3.56, 3.59, 3.52, 3.64, 3.52	3.57	0.050 8	1.424 4
GBW01430	4.68	4.64, 4.66, 4.60, 4.60, 4.60	4.62	0.028 3	0.612 2
No.66-30	4.10	4.08, 4.14, 4.18, 4.16, 4.20	4.15	0.046 0	1.108 9

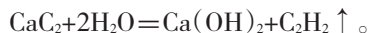
表2 样品试验磷分析结果对比 %

标样号	标准值	测定值($n=5$)	平均值	SD	RSD
YSBC28705-93	0.002 5	0.002 4, 0.002 5, 0.002 6, 0.002 4, 0.002 5	0.002 5	0.000 1	3.373 6
YSBC28708-93	0.002 5	0.002 6, 0.002 4, 0.002 5, 0.002 7, 0.002 7	0.002 6	0.000 1	5.053 6
YSBC28709-93	0.002 6	0.002 6, 0.002 5, 0.002 5, 0.002 4, 0.002 5	0.002 5	0.000 1	2.828 4
YSBC28712-93	0.004 1	0.003 9, 0.004 2, 0.004 0, 0.004 0, 0.004 2	0.004 1	0.000 1	3.304 5

表3 样品试验碳化钙分析结果对比 %

标样号	钙标准值	碳化钙标准值	测定值($n=5$)	平均值	SD	RSD
GSBH12002-90	27.12	43.392	43.20, 43.30, 43.46, 43.30, 43.25	43.30	0.097 6	0.225 3
GBW01431	30.03	48.048	47.92, 47.84, 48.00, 48.19, 48.22	48.03	0.166 4	0.346 4
55692			83.90, 84.20, 84.34, 84.30, 84.36	84.22	0.189 2	0.224 7

1) 碳化钙合金由石灰石与焦炭在1 800~2 300 °C高温条件下反应生成, 遇水生成氢氧化钙和乙炔:



用碱性熔剂溶解试样分析Si、P、CaC₂时, 未见铂金坩埚内熔融物溅失和乙炔特臭气体味, 因而用本法分析Si、P、CaC₂时操作是安全的。

2) 用钛铁合金代替碳化钙合金标样绘制硅工作曲线, 用稀盐酸浸取铂金坩埚内熔融物时, 因含有大量的钛元素, 试液呈三价钛的紫色, 可加5、6滴H₂O₂(10%)氧化为四价钛(紫色褪去), 加热煮沸分解过剩的H₂O₂, 否则影响钼蓝光度法测定硅。大量钛、钙存在不影响钼蓝光度法分析硅^[4]。

3) 碳化钙合金中大量钙元素存在不干扰钼蓝光度法测定磷^[2], 硅的影响以酒石酸钾钠抑制掩蔽, 三价铁的影响用抗坏血酸还原消除之。

4) 在pH ≥ 12.5 碱性介质中, 用EDTA滴定法测

定钙时, 三价铁和重金属的干扰用三乙醇胺及半胱氨酸络合掩蔽之。

3 结 语

用同一方法处理试样, 联合快速测定Si、P、CaC₂, 缩短了分析周期且节约试剂, 分析误差完全在国标分析误差范围内。方法可用于碳化钙中Si、P、CaC₂的例行分析及进厂碳化钙的质量把关验收测定工作。

参考文献:

- [1] 魏恩双. 钼蓝光度法快速测定铬铁中硅[J]. 山东冶金, 2005(6): 44-45.
- [2] 吴诚. 金属材料化学分析[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2003: 10-106, 122.
- [3] 薛明浩, 王俊秀, 王际祥. 转炉渣中CaO和CaF₂的分析[J]. 冶金标准化与质量, 2006(6): 11-12.
- [4] 王际祥. 用半胱氨酸作测定钙的掩蔽剂[J]. 山东冶金, 1985(2): 41-42.

Joint and Fast Determination of Si, P and CaC₂ in Calcium Carbide Alloy

MA Qing-wen, WANG Jun-xiu, LI Long-xia, WEI Xin-hui, WANG Yan-qin

(The Technology Center of Shandong Luli Iron and Steel Co., Ltd., Shouguang 262724, China)

Abstract: The sample was melted with alkaline mixed flux, acid treating, leaching and constant volume. Removing part solution and by controlling and determining the acidity of elements, the silicon-molybdenum blue photometric method was used to determine silicon and phosphor-bismuth-molybdenum blue photometric method to determine phosphor respectively, with all the analytical results within the range of permissible error. As for the remaining test solution, triethanolamine and cysteine were added to mask the disturbance of the elements such as iron, aluminum and manganese, potassium hydroxide solution was used to adjust pH value to more than 12.5. Then the indicator of calcium was added and EDTA standard solution was used to titrate the content of calcium carbide, obtaining satisfactory results, with the relative standard deviations of silicon, phosphorus and calcium carbide being less than 1.424 4%, 5.053 6% and 0.346 4% respectively, meeting the requirements in fast analysis.

Key words: calcium carbide alloy; spectrophotometric method; silicon; phosphorus; calcium carbide