

硫酸亚铁铵滴定法测定钛铝钒合金中钒

周礼仙

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川攀枝花 617000)

摘要:应用硫酸亚铁铵滴定法测定钛铝钒合金中钒时,存在试样较难溶解且试样中较高含量钛易水解干扰终点颜色判断的问题。实验采用硝酸-氢氟酸-硫酸体系溶解试样,通过加入氢氧化钠使其与基体钛发生反应生成三钛酸钠沉淀的方法实现了钛与钒的分离,于硫-磷混酸介质中,用高锰酸钾将滤液中的钒全部氧化为五价钒,以亚硝酸钠还原过量的高锰酸钾,再用尿素分解多余的亚硝酸钠,以N-苯基邻氨基苯甲酸为指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定钒,建立了硫酸亚铁铵滴定法测定钛铝钒合金中钒的方法。共存元素干扰试验说明试样中的共存元素不干扰测定。将实验方法应用于测定两个钛铝钒合金试样中的钒(质量分数在3%~6%之间),结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)为0.20%和0.25%。按照实验方法测定6个钛铝钒合金试样中钒,结果与火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定值相一致。

关键词:钛铝钒合金;钒;硫酸亚铁铵;滴定法

文献标志码:A **文章编号:**1000-7571(2018)06-0070-05

钛铝钒合金是银白色的金属,无毒,具有优良的耐蚀性、小的密度、高的比强度及较好的韧性和焊接性等一系列优点,常用在医疗、航空、石化等高端领域。此外,钛铝钒合金在航空航天材料中也展现出较好的发展前景^[1]。钛铝钒合金属于 $\alpha+\beta$ 型钛合金,主要合金有TC3、TC4、TC10。在熔铸过程中添加钒有固溶强化和稳定 β 相、细化晶粒的作用,从而达到优异改良的目的。

钒的测定方法有滴定法^[2-5]、光度法^[6-9]和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[10]等。其中,硫酸亚铁铵滴定法操作简单、快速,便于广泛使用。钛铝钒合金试样较难溶解,在酸、碱、盐溶液中都有较强的抗腐蚀性能,同时试样中较高含量的钛水解后影响终点颜色的观察。本文采用硝酸-氢氟酸混合酸溶解试样,再加入硫酸冒烟赶净硝酸、氢氟酸,同时将氢氧化钠加入到试液中与基体钛反应生成三钛酸钠沉淀,过滤,从而达到分离钛与钒的目的。以此建立了硫酸亚铁铵滴定法测定钒含量的分析方法。该方法不需要特殊试剂和仪器,可在普通实验室广泛普及。

1 实验部分

1.1 方法原理

采用硝酸-氢氟酸-硫酸体系溶解试样。实验将

氢氧化钠加入到试液中与基体钛反应生成三钛酸钠沉淀,过滤,从而达到分离钛与钒的目的。在常温下,于硫-磷混酸介质中,以高锰酸钾氧化钒,亚硝酸钠还原过量的高锰酸钾,同时用尿素分解多余的亚硝酸钠,用硫酸亚铁铵标准滴定液滴定钒,根据消耗的硫酸亚铁铵标准滴定液体积,求得钒含量。

1.2 主要仪器与试剂

硫酸(1+1);磷酸;硝酸;氢氟酸;尿素溶液:100 g/L;硫酸亚铁铵溶液:50 g/L,称取5 g硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于100 mL硫酸(5+95)中,混匀;高锰酸钾溶液:25 g/L;亚硝酸钠溶液:20 g/L;N-苯基邻氨基苯甲酸溶液:2 g/L,称0.2 g N-苯基邻氨基苯甲酸溶于100 mL 2 g/L碳酸钠溶液中,混匀;氢氧化钠溶液:200 g/L;硫酸亚铁铵标准溶液:0.01 mol/L,称取4 g硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于500 mL烧杯中,加300 mL水、20 mL硫酸(1+1),干过滤于1000 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀;五氧化二钒标准溶液:1.000 mg/mL,称取0.5000 g基准五氧化二钒于300 mL烧杯中,加入10 mL氢氧化钠溶液,低温加热至溶解完全,冷却,加入25 mL硫酸(1+1),移入500 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

实验用水为三级以上蒸馏水或去离子水。

收稿日期:2018-01-28

作者简介:周礼仙(1985—),女,工程师,主要从事化学分析工作;E-mail:447387581@qq.com

1.3 五氧化二钒标准溶液的标定

移取 20.00 mL 1.000 mg/mL 五氧化二钒标准溶液于 500 mL 锥形瓶中,加 50 mL 硫酸(1+1)、5 mL 磷酸、50 mL 水、3~4 滴 N-苯基邻氨基苯甲酸溶液为指示剂,摇匀,用硫酸亚铁铵标准溶液缓缓滴定至亮绿色为终点。按照式(1)计算滴定 1 mL 硫酸亚铁铵标准溶液消耗的五氧化二钒质量(T)。

$$T = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \quad (1)$$

式中: c_1 为五氧化二钒标准溶液的质量浓度,mg/mL; V_1 为移取的五氧化二钒标准溶液体积,mL; V_2 为滴定所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积,mL。

1.4 实验方法

称取 0.2500 g 试样于 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加 10 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸,250℃ 加热溶解。待试样溶解完全,将试液转入 300 mL 烧杯中,加 20 mL 硫酸(1+1),置于高温电炉盘上加热至冒硫酸烟。取下,冷却至室温。加 10 mL 水,用氢氧化钠溶液将试样调至中性,补加 40 mL 氢氧化钠溶液,滴加 2 滴高锰酸钾溶液,加热煮沸。取下,干过滤于 500 mL 锥形瓶中,用水洗涤烧杯 2~3 次。用硫酸调至中性。加 5 mL 磷酸、50 mL 硫酸(1+1),冷却。

向试液中加 5 mL 50 g/L 硫酸亚铁铵溶液,在不断摇动下滴加高锰酸钾溶液至稳定的微红色,静置 1~2 min,使钒氧化完全。随后加 10 mL 尿素溶液,滴加亚硝酸钠溶液至微红色恰好消失并过量 1 滴,放置 1~2 min,滴加 3~4 滴 N-苯基邻氨基苯甲酸溶液为指示剂,摇匀,用硫酸亚铁铵标准溶液缓缓滴定至亮绿色为终点。

试样中钒质量分数的计算公式见式(2)。

$$\omega = \frac{T \times V_3}{m} \times 0.05602 \quad (2)$$

式中: ω 为试样中钒的质量分数,%; V_3 为滴定消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,mL; m 为试样量,g。

2 结果与讨论

2.1 溶样方法

钛铝钒合金具有强的抗腐蚀性能,较难溶解。设计了 3 种溶样方法对 2# 钛铝钒合金试样进行试验。方法 1:氢氧化钠熔融-酸化法。称取 0.2500 g 试样于银坩埚中,加 3.0 g 氢氧化钠,置于马弗炉中,在 600℃ 下保温 20 min,取出,冷却。熔体用 30 mL 硫酸(1+1)溶解。方法 2:单一硫酸分解法。称取 0.2500 g 试样于 250 mL 玻璃烧杯中,加 20 mL 硫酸(1+1),低温加热溶解试样,接近冒烟时,滴加硝酸分解碳化物,继续加热至冒硫酸烟。方法 3:硝酸-氢氟酸-硫酸分解法。称取 0.2500 g 试样于 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加 10 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸,置于低温电炉盘上 250℃ 加热溶解。待试样溶解完全,将试液转入 300 mL 烧杯中,加 20 mL 硫酸(1+1),置于高温电炉盘上加热,冒硫酸烟 2 min,取下,冷却。分别向上述 3 种溶样方法得到的试液中加入 20 mL 水,低温溶解盐类,过滤于 500 mL 锥形瓶中,用水洗各方法得到的烧杯 4~5 次,将残渣洗入原烧杯中。按照溶样方法 3 处理残渣,并按照实验方法中的测定方法分别测定其中钒的含量,结果见表 1。表 1 中:滤液中钒的含量相当于滤液中钒在试样中的质量分数,残渣中钒的含量相当于残渣中钒在试样中的质量分数。

表 1 溶样方法对测定结果的影响

Table 1 Influence of sample dissolution method on determination results

$\omega/\%$

方法编号 Method No.	溶样现象 Dissolution phenomenon	滤液中钒的含量 The content of vanadium in filtrate	残渣中钒的含量 The content of vanadium in residue	试样中钒的含量 The content of vanadium in sample
1	有颗粒存在	3.17	1.47	4.64
2	有颗粒存在	3.64	1.01	4.05
3	试液澄清	4.63	0.02	4.65

由表 1 可知:采用方法 1 和方法 2 溶解试样,所得试液中均有颗粒存在,这说明采用这两种方法均不能完全溶解试样;按照方法 1 和方法 2 溶样后所得残渣中钒的含量与滤液中钒的含量相比均不可忽

略;而方法 3 处理的样品试液澄清,且残渣中钒含量极少,不影响准确度,可忽略不计。由于钛铝钒合金属于高温、耐热合金,且钛含量较高,因此通过加氢氟酸分解钛、硝酸分解试样溶解时产生的碳化物可

将试样溶解完全,最后通过加入硫酸冒烟的目的是赶净硝酸、氢氟酸。综上所述,实验选用方法3进行溶样,且通过直接测定方法3溶样后试液中钒的含量来计算得到试样中钒的含量。

2.2 试样量

选取3#钛铝钒合金试样,按照实验方法在试

样量为0.1~0.6g范围内进行单因素变量考察,结果见表2。由表2可知,当试样量为0.2~0.4g时,钒测定值的相对标准偏差(RSD)较小,同时考虑到试样量为0.5~0.6g时,溶解样品时间过长,稍微有喷溅现象,且滴定体积过大,会造成一定误差。因此,实验选择试样量为0.25g。

表2 试样量试验

Table 2 Sample mass experiment

方法编号 Sample No.	试样量 Sample mass/g	钒测定值 Found of V w/%	平均值 Average w/%	相对标准偏差 RSD/%
3	0.1	3.20, 3.24, 3.26, 3.28, 3.27, 3.30	3.28	0.58
	0.2	3.24, 3.22, 3.20, 3.21, 3.20, 3.24	3.22	0.26
	0.3	3.22, 3.20, 3.23, 3.21, 3.22, 3.24	3.22	0.20
	0.4	3.25, 3.20, 3.24, 3.20, 3.24, 3.24	3.23	0.29
	0.5	3.10, 3.15, 3.06, 3.18, 3.11, 3.20	3.13	0.61
	0.6	3.12, 3.10, 3.08, 3.07, 3.20, 3.09	3.11	0.68

2.3 将溶液调至中性后氢氧化钠溶液的加入量

由于试样中钛含量较高(如钛铝钒合金中钛的质量分数约90%),滴定时加入磷酸容易造成钛水解、试液混浊,影响终点的观察。实验将氢氧化钠加入到试液中与基体钛反应生成三钛酸钠沉淀,过滤,从而达到分离钛与钒的目的。分别称取8份0.2500g钛铝钒合金试样,加入5.00mL 1.000mg/mL五氧化二钒标准溶液,按照实验方法溶解后调至中性,分别加入不同量的氢氧化钠溶液进行试验。

同时用盐酸分别将加入氢氧化钠溶液后所得的沉淀洗入500mL三角瓶中,参考GB/T 6730.23-2006《铁矿石 铝片还原硫酸高铁滴定法测定矿石中钛含量》测定沉淀中钛的含量,结果见表3。表3中:沉淀中钛的含量相当于沉淀中钛在试样中的质量分数。由表3可知:当氢氧化钠溶液加入量为30~45mL时,沉淀中钛的含量和回收率趋于稳定,说明此时对基体钛的分离效果较好。因此实验选择将溶液调至中性后加入40mL氢氧化钠溶液。

表3 将溶液调至中性后氢氧化钠溶液的加入量对钒测定结果的影响

Table 3 Influence of the addition amount of sodium hydroxide solution on the determination results of vanadium after the solution was neutral

V(NaOH)/mL	钒测定值 Found of V w/%	钒回收率 Recovery of V/%	沉淀中钛的含量 The content of Ti in precipitate w/%
0	6.03	107	21.15
10	6.01	106	59.16
20	5.88	104	74.21
25	5.81	103	86.43
30	5.75	102	89.76
35	5.66	99	90.03
40	5.65	99	90.04
45	5.66	99	90.03

2.4 滴定条件的优化

2.4.1 硫酸(1+1)用量

试验发现,酸度低时,指示剂显色灵敏度差,终点不明显;酸度高时,显色时间变长,终点延长,造成测定结果偏高。称取7份0.2500g 2#钛铝钒合金试样,按照实验方法处理,用硫酸调至中性后分别加

入不同量的硫酸(1+1)进行试验,结果见表4。由表4可见:硫酸(1+1)用量为30.00~55.00mL时,钒的测定结果保持稳定。因此实验采用加入50mL硫酸(1+1)。

2.4.2 磷酸用量

磷酸用量过少,滴定突跃不明显,指示剂显色灵

表 4 硫酸用量试验

Table 4 Experiment of sulphuric acid dosage

V(H ₂ SO ₄)/mL	25.00	30.00	40.00	50.00	55.00	60.00	70.00
w(V)/%	4.54	4.63	4.64	4.65	4.65	4.83	4.85

敏度差,影响终点的判断;磷酸用量过多,酸度过高,终点迟缓,使测定值偏高。称取 6 份 0.2500 g 2# 钛铝钒合金试样,按照实验方法进行处理,分别加入不同量的磷酸进行试验,结果见表 5。由表 5 可见:磷酸的用量为 5.00~15.00 mL 时,钒的测定结果稳定。因此实验采用加入 5.00 mL 磷酸。

表 5 磷酸用量试验

Table 5 Experiment of phosphoric acid dosage

V(H ₃ PO ₄)/mL	2.00	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00
w(V)/%	4.73	4.65	4.64	4.65	4.77	4.81

2.5 共存元素的影响

分别移取 10.00 mL 1.000 mg/mL 五氧化二钒标准溶液于 4 个 500 mL 锥形瓶中,再根据钛铝钒合金试样组分实际含量,分别加入不同含量的 Al³⁺、Sn(IV)、Fe³⁺、Cu²⁺ 等,考察这些共存元素对钒测定结果的干扰情况。试验结果表明,钛铝钒合金试样中 Al³⁺、Sn(IV)、Fe³⁺、Cu²⁺ 等共存元素对钒的测定没有影响。

3 样品分析

3.1 精密度试验

依照实验方法选择 3# 和 4# 钛铝合金样品做精密度试验,结果见表 6。由表 6 可见,测得结果的相对标准偏差(RSD, n=6)为 0.20%~0.25%。

表 6 精密度试验 (n=6)

Table 6 Precision test

样品编号 Sample No.	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	相对标准 偏差 RSD/%
3	3.22, 3.20, 3.23, 3.21, 3.22, 3.24	3.22	0.20
4	5.71, 5.76, 5.78, 5.72, 5.75, 5.70	5.74	0.25

3.2 方法对照试验

取 6 个钛铝钒合金试样,在上述选定的实验条件下,采用实验方法对钒进行测定,并采用火焰原子吸收光谱法(FAAS)^[11] 做对照试验,结果见表 7。由表 7 可见,两种方法测定结果基本一致。

表 7 不同方法对钛铝钒合金中钒的测定结果对比

Table 7 Determination results comparison of vanadium in titanium-aluminum-vanadium alloy samples by different methods

试样编号 Sample No.	实验方法 Proposed method	火焰原子吸收光谱法 Flame atomic absorption spectrometry
1	2.02	2.05
2	4.65	4.61
3	3.22	3.25
4	5.74	5.73
5	4.32	4.30
6	5.17	5.12

参考文献:

- [1] 阚文斌,林均品.增材制造技术制备钛铝合金的研究进展[J].中国材料进展,2015(2):15-23.
KAN Wen-bin, LIN Jun-pin. Research progress on fabrication of aluminide fabricated by additive manufacturing [J]. Materials China, 2015(2): 15-23.
- [2] 刘素琴,桑玉,李林德,等.电位滴定法测定钒电池电解液中不同价态的钒[J].理化检验:化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis), 2007, 43(12): 90-93.
- [3] 付二红,蒙玉林,汪磊.可视滴定法测定钒铝中间合金中的钒时称样量和滴定液浓度的优化[J].化学分析计量, 2013, 22(2): 97-101.
FU Er-hong, MENG Yu-lin, WANG Lei. Optimization of the sampling and titration concentration of vanadium in the determination of vanadium in aluminium-vanadium master alloy by visual titration [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2013, 22(2): 97-101.
- [4] 刘兴沂,魏燕,金玉清,等.硫酸亚铁铵滴定法快速测定钒氮铁合金中的钒[J].山东冶金, 2009, 31(1): 48-49.
LIU Xing-yi, WEI Yan, JIN Yu-qing, et al. The determination of vanadium in vanadium ferroalloys was quickly determined by ammonium ferrous sulfate titration [J]. Shandong Metallurgy, 2009, 31(1): 48-49.
- [5] 陈自斌,杨新能,李小青,等.硫酸亚铁铵滴定法测定铁矿石中钒含量国家标准研究[J].冶金标准化与质量, 2012, 50(1): 6-9.
CHEN Zi-bin, YANG Xin-neng, LI Xiao-qing, et al. Study on national standard for the determination of vanadium in iron ore by ammonium ferrous sulfate titrimetric method [J]. Metallurgical Standardization and Quality, 2012, 50(1): 6-9.
- [6] 唐华. PAR 光度法测定钒[J].高师理科学刊, 2000, 20(2): 35-37.

- TANG Hua. Assay vanadium by par absorbance analysis [J]. *Journal of Science of Teachers*, 2000, 20(2): 35-37.
- [7] 韦筱香, 余莉莉. 钼试剂萃取光度法测定合金钢中微量钒含量[J]. *化学过程与装备*, 2010(3): 148-149, 109.
- WEI Xiao-xiang, YU Li-li. Determination of trace amount of vanadium in alloy steel by tantalum reagent extraction photometric method [J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2010(3): 148-149, 109.
- [8] 邱林友, 赵尔燕. 分光光度法测定铸铁中钒[J]. *现代铸铁*, 1991(3): 35-37.
- QIU Lin-you, ZHAO Er-yan. Determination vanadium in cast iron by the spectrophotometry [J]. *Modern Cast Iron*, 1991(3): 35-37.
- [9] 罗守宽. 磷钨钼钒杂多酸光度法测定钒[J]. *冶金分析*, 1997, 17(3): 51-53.
- LUO Shou-kuan. Determination of vanadium phosphorus vanadium molybdenum tungsten heteropoly acid spectrophotometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 1997, 17(3): 51-53.
- [10] 赵德平, 王劲榕. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛剂中钨钾铁钒[J]. *冶金分析*, 2013, 33(2): 39-43.
- ZHAO De-ping, WANG Jin-rong. Determination of potassium aluminum titanium agent Fe-V by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(2): 39-43.
- [11] 国防科学技术工业委员会. HB 7716. 2—2002 钛合金化学成分光谱分析方法第 2 部分: 火焰原子吸收光谱法测定钒含量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.

Determination of vanadium in titanium-aluminum-vanadium alloy by ammonium ferrous sulfate titrimetry

ZHOU Li-xian

(State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, China)

Abstract: There were some problems during determination of vanadium in titanium-aluminum-vanadium alloy by ammonium ferrous sulfate titrimetry. For example, the sample was hardly dissolved. Moreover, the high-content titanium in sample was easily hydrolyzed, which would interfere with the judgment of color at titration endpoint. After the sample was dissolved in nitric acid-hydrofluoric acid-sulfuric acid system, sodium hydroxide was added to react with matrix titanium to form sodium trititanate precipitate, realizing the separation of titanium and vanadium. In mixed sulfuric acid-phosphoric acid medium, vanadium in filtrate was fully oxidized to pentavalent vanadium with potassium permanganate. The excessive potassium permanganate was reduced with sodium nitrite, and then the excessive sodium nitrite was decomposed with urea. The content of vanadium was titrated with ammonium ferrous sulfate standard solution with N-phenylanthranilic acid as indicator. Consequently, a determination method of vanadium in titanium-aluminum-vanadium alloy was established by ammonium ferrous sulfate titrimetry. The interference tests of coexisting elements indicated that the coexisting elements in the sample did not interfere with the determination. The content of vanadium with mass fraction in range of 3%-6% in two titanium-aluminum-vanadium alloy samples was determined according to the experimental method. The relative standard deviation (RSD, $n = 6$) was 0.20% and 0.25%, respectively. The proposed method was applied for determination of vanadium in six titanium-aluminum-vanadium alloy samples, and the results were consistent with those obtained by flame atomic absorption spectrometry (FAAS).

Key words: titanium-aluminum-vanadium alloy; vanadium; ammonium ferrous sulfate; titrimetry