

微波消解-重铬酸钾滴定法测定 稀土发火合金中铁含量

黄 辉*, 赵 华, 巩 琛, 李 颖, 李本涛, 刘 霞, 万晓东

(中国兵器工业集团 第五三研究所, 山东 济南 250031)

摘 要:以盐酸作为消解试剂,采取高压密闭微波加热方法对稀土发火合金样品进行消解,加入氨水从而去除铜干扰,生成的沉淀加入盐酸溶解,加入二氯化锡三价铁还原,剩余的三价铁以钨酸钠为指示剂,加入三氯化钛进行还原。最后加入硫磷混酸,用重铬酸钾标准滴定溶液进行滴定,滴至二苯胺磺酸钠指示剂呈紫色,实现对稀土发火合金中铁量的测定。方法用于5个稀土发火合金样品中铁量的测定,相对标准偏差($n=11$)均小于0.3%,回收率在99.6%~100.4%之间。本方法适用于稀土发火合金中铁含量的测定。

关键词:微波消解;重铬酸钾;滴定法;稀土发火合金;铁

中图分类号: O614.33; O655.23

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2018)05-0116-06

稀土素有“工业维生素”的美称,稀土金属添加至镁、铝、铜、锌、镍等有色合金中,可以改善合金的物理化学性能^[1]。稀土发火合金是由混合稀土元素(主要为轻稀土元素如镧、铈、镨、钕等)与其他改性金属制成的,具有发火率高、硬度大、耐腐蚀及耐磨等特点,作为金属燃烧剂广泛应用于多种燃烧武器中。铁元素作为稀土发火合金中主要的改性金属,可显著提高合金硬度,并与铈作用,形成 CeFe_5 和 CeFe_3 等金属间化合物,当合金中含铁量在12%以下时,合金的加工性能良好,发火性能差,但当含铁量高于25%时,则硬度高,挤压力大,成型不良,其在合金中的含量一般控制在18%~22%之间,因此在稀土发火合金制备

生产过程中需要测定并控制样品中的铁量。

目前,铁含量的测定方法主要有氧化还原滴定法^[2,3]、电位滴定法^[4]、X射线荧光光谱法^[5]、分光光度法^[6,7]、火焰原子吸收光谱法^[8]、电感耦合等离子体发射光谱法^[9,10]、电感耦合等离子体质谱法^[11,12]等。其中,氧化还原滴定法是国家标准中测定全铁含量应用最广泛的方法,具有操作简便,结果准确可靠等特点。目前,没有关于稀土发火合金中铁元素的检测技术报道。

本文介绍了使用微波消解-重铬酸钾法测定稀土发火合金中铁的方法,该法用于稀土发火合金中铁元素含量的测定,结果表明方法的精密度和加标

收稿日期:2016-12-21

基金项目:国防技术基础研究计划支持项目

作者简介:黄 辉(1981-),女,山东青岛人,硕士研究生,高级工程师,主要研究方向为ICP-AES、AAS、ICP-MS等分析方法的研究及应用。

* 通讯联系人(E-mail:huanghuicc@sina.com)

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.201805015

回收量良好,可以满足稀土发火合金科研生产中的检测需求。

1 实验部分

1.1 主要试剂

二氯化锡溶液 100 g/L;硫磷混酸:将 200 mL 浓硫酸在搅拌下沿壁缓慢加入到 500 mL 水中,再加 300 mL 浓磷酸。钨酸钠溶液 250 g/L。三氯化钛溶液(1+14)。二苯胺磺酸钠指示剂溶液 5 g/L。重铬酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0.1 \text{ mol/L}$]:按 GB/T 601-2002 化学试剂标准滴定溶液的制备中 4.5 的方法进行配制,准确称取约 4.9 g(精确至 0.0001 g)重铬酸钾基准试剂(预先在 150 ℃烘干 1 h),加水溶解后转移至 1 L 容量瓶中,高纯水定容刻度,摇匀。硫酸亚铁铵溶液:按 GB/T 601-2002 化学试剂标准滴定溶液的制备中 4.13 的方法进行配制,称取 40 g 硫酸亚铁[(NH_4)₂Fe(SO_4)₂·6H₂O],溶于 300 mL 硫酸溶液(20%)中,加 700 mL 水定容至刻度,摇匀。氨水、硝酸、盐酸均为优级纯;实验使用电阻率为 18 MΩ·cm 的超纯水(美国 Millipore 公司)。

1.2 实验方法

称取 0.2 g 试样,置于微波消解罐中,加入 4 mL 盐酸,反应停止冒泡后,置于微波消解仪中,按照表 1 设置微波程序,进行消解,完成后转移至 100 mL 烧杯中,加入 4 mL 氨水生成大量棕色沉淀,采用抽滤瓶抽滤,沉淀经四次洗涤后,将滤膜和沉淀均置于 250 mL 锥形瓶中,加入 10 mL 浓盐酸溶解样品,滴加 SnCl₂ 溶液至呈浅黄色,加 15 滴钨酸钠溶液,用三氯化钛溶液滴至出现“钨蓝”且保持 30 s 以上,迅速加 10 mL 硫磷混酸,4 滴二苯胺磺酸钠,逐滴加入重铬酸钾标准滴定溶液至呈现稳定的紫色,记录消耗的重铬酸钾体积。

1.3 空白实验

实验过程同时做空白。研究表明,如果实验过程采用二苯胺磺酸钠作为指示剂,常会显示出较大的指示剂空白,这是由二苯胺类指示剂反应机理的

复杂性所引起的。因此不能单独通过做空白实验加以校正。本实验过程采用与样品接近的硫酸亚铁铵溶液标定重铬酸钾的方式消除指示剂空白值的影响。具体过程如下:以相同的试剂,按照与试样测定过程相同的操作方法进行,但在滴定前加入 5 mL 硫酸亚铁铵溶液,以二苯胺磺酸钠为指示剂用重铬酸钾标准溶液进行滴定,记录消耗体积,再加入相同体积的硫酸亚铁铵溶液,重复以上过程,记录消耗的重铬酸钾标准溶液体积,两次体积的差即为空白溶液消耗的重铬酸钾标准溶液体积 V_0 ,重复以上空白实验,直至 V_0 为恒定值。

表 1 微波消解程序

Table 1 Optimized operating parameters for microwave digestion

Temperature programming	Power/W	Temperature/℃	Hold time/min
Step1	1600	180	30

1.4 结果计算

稀土发火合金中铁的质量分数按以下公式计算:

$$\omega(Fe) = \frac{c(1/6 K_2Cr_2O_7) \times (V - V_0) \times M(Fe) \times V}{m \times 1000} \times 100$$

式中: $c(1/6 K_2Cr_2O_7)$ 为重铬酸钾滴定溶液的浓度, mol/L; V 为滴定过程实际消耗的重铬酸钾溶液的体积, L; V_0 为空白溶液所消耗的重铬酸钾溶液的体积, L; $M(Fe)$ 为铁的摩尔质量, 55.85 g/mol; m 为稀土发火合金样品的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 方法原理

试样经密闭微波消解法溶解,经氨水分离,使样品中的铜以铜氨络离子的形式游离于溶液中,经过滤使铜被有效分离,沉淀经盐酸溶解后,用二氯化锡将大量的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,以钨酸钠为指示剂,用三氯化钛将余 Fe^{3+} 还原,进一步将钨酸根还原生

成“钨蓝”,滴加重铬酸钾至蓝色刚好消失。加入硫磷混酸,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定 Fe^{2+} 至二苯磺酸钠指示剂呈现稳定的紫色,记录消耗的重铬酸钾标准溶液的体积,同时做空白实验,然后根据计算公式求得合金样品中的铁含量(图 1)。

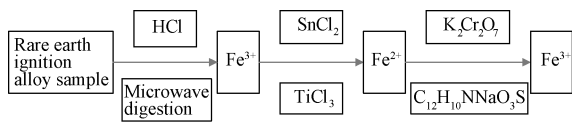


图 1 实验过程原理示意图

Fig. 1 Principle of analysis

2.2 溶样方法

稀土发火合金包含钨、铈、镨、钕和非稀土元素铁、镁、铜、锌等以及少量杂质元素硅等。实验发现,在常压加热情况下,使用硝酸、盐酸、王水、氢氟酸等均不能将试样分解完全。本文采用加入盐酸微波消解的方法分解试样,试样可以分解完全。

2.3 微波消解用酸

三个微波消解罐中称入约 0.5 g 样品,分别加入 8 mL 硝酸、8 mL 盐酸、8 mL 王水,采用同样的微波消解程序(如表 1 所示)分解试样。结果表明:采用 3 种溶剂均可以将试样分解完全,其中,盐酸和王水分解后的样品呈黄色,硝酸分解后的样品呈无色。比较 3 种溶剂分解后的样品中的铁含量,结果基本一致。本文中選擇盐酸作为微波消解过程的溶剂。

2.4 氨水用量

稀土发火合金样品中含有大量的共存离子,其中铜离子的存在会对铁含量产生影响^[13]。 Cu^{2+} 容易被 Ti^{3+} 还原为 Cu^+ ,而 Cu^+ 又会被重铬酸钾氧化,使得铁含量的检测结果偏高。而被氧化的铜离子会氧化亚铁离子,这又会导致铁含量的检测结果偏低。另外, Cu^{2+} 的存在使得形成的“钨蓝”容易褪色,且 Cu^{2+} 含量越高,褪色越快。加入氨水可以使溶液中的铜以铜氨络合物的形式游离于溶液中,从而消除样品中的铜干扰。按着铜离子与氨水的络合比例计算得到的氨水加入量再稍过量,可以确保铜离子被有效去除。样品中有大量的稀土元素,在

此过程中会与铁元素一起生成沉淀,尤其是高铈元素,但被还原后,由于 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的标准电势比 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 高,因此不会对测试结果产生影响。因此,实验过程中加入 4 mL 氨水。

2.5 钨酸钠用量

样品经盐酸分解后,加入二氯化锡还原大量的铁,剩余少量的铁使用三氯化钛还原,加入三氯化钛前,分别加入 0、5 滴、10 滴、15 滴、20 滴钨酸钠溶液,考察钨酸钠加入量对测定结果的影响。结果表明:钨酸钠加入量对铁含量的测定没有明显的影响,不加钨酸钠时由于没有颜色指示会导致无法判断三氯化钛的加入终点,不能保证定量还原。因此,本文中選擇加入 10 滴钨酸钠溶液以确保出现明显指示变色终点。

2.6 三氯化钛用量

三氯化钛溶液可将 Fe^{3+} 定量还原为 Fe^{2+} ,过量的三氯化钛溶液可继续还原钨酸钠指示剂,因此当试液出现“钨蓝”即表示 Fe^{3+} 被完全还原^[14]。由于溶液中可能存在 Cu^{2+} 会催化氧化三氯化钛,因此生成“钨蓝”会很快褪色。按 1.2 实验方法,以测定稀土发火合金中质量分数为 20.33% 的铁含量为例,考察了三氯化钛加入量对实验结果的影响,见表 2,由实验结果可见,随着三氯化钛加入量的增加,“钨蓝”持续时间增长,滴定终点颜色更趋向于明显的紫色。因此,本方法选择逐滴加入 5 滴三氯化钛溶液用以还原 Fe^{3+} 。

2.7 硫磷混酸用量

据文献报道,试液中加入硫磷酸,一方面可以保证溶液滴定前的酸度,另一方面经重铬酸钾氧化后生成的 Fe^{3+} 可与磷酸反应生成无色的稳定的 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$ 配位体,从而降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电势^[15],因而滴定突跃范围增大,终点判断正确,反应也更完全。同时 Fe^{3+} 浓度减少,可以避免 Fe^{3+} 氧化二苯胺磺酸钠指示剂^[16],由于生成无色的 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$,同时可避免黄色的 Fe^{3+} 影响终点的观察。考察了硫磷混酸加入量分别为 0.5 mL、10 mL、15 mL、20 mL 的影响,结果表明,不加硫磷混酸时,溶液滴定时无明显变色,加入 5 mL 硫

磷混酸时颜色有变化,加入 10 mL 硫磷混酸时滴定终点颜色变化明显,最终选择加入 10 mL 硫磷混酸。

表 2 三氯化钛溶液加入量的影响

Table 2 Effect of TiCl₃ amount

Number	Dosage of TiCl ₃ solution	Experimental phenomena	Found/ %
1	A drop	Solution appears blue, then turns colorless after 2 s and appears dark-purple at the end point of titration.	20.11
2	Three drops	Solution appears blue, then turns colorless after 10 s and appears dark-purple at the end point of titration.	20.17
3	Four drops	Solution appears blue, then turns colorless after 22 s and appears dark-purple at the end point of titration.	20.22
4	Five drops	Solution appears blue, then turns colorless after 35 s and appears purple at the end point of titration.	20.32
5	Seven drops	Solution appears blue, then turns colorless after 38 s and appears purple at the end point of titration.	20.45

2.8 二苯胺磺酸钠用量

样品经还原后加入 10 mL 硫磷混酸,考察二苯胺磺酸钠指示剂加入量分别为 0、1、2、3、4、5 滴的影响。结果表明,当加入量少于 3 滴时,滴定终点成蓝黑色,而非紫色。由于过量的二苯胺磺酸钠指示剂会消耗重铬酸钾,引起正误差,因此本文中加入了 4 滴二苯胺磺酸钠指示剂。

2.9 精密度实验

准确称取 0.5 g 样品(精确至 0.0001 g),按照实验方法进行操作,进行 11 次测量,结果见表 3。

2.10 回收率实验

准确称取 0.5 g 样品(精确至 0.0001 g),加入不同量的高纯铁粉,加入 8 mL 盐酸,置于微波消解仪中,按照表 1 中的程序进行消解,完成后转移至 100 mL 容量瓶中,定容至刻度,摇匀。分取试液 50 mL 于 100 mL 烧杯中,按实验方法进行操作,结

果见表 4。

表 3 稀土发火合金样品精密度试验结果(n=11)/%

Table 3 Results of test for precision/%

Sample number	Found	Average	SD	RSD
1 [#]	22.87, 22.85, 22.77, 22.91, 22.89, 22.87, 22.88, 22.89, 22.88, 22.86, 22.89	22.87	0.036	0.16
2 [#]	20.83, 20.82, 20.92, 20.82, 20.86, 20.91, 20.88, 20.91, 20.92, 20.91, 20.88	20.88	0.040	0.19
3 [#]	20.33, 20.38, 20.32, 20.27, 20.27, 20.32, 20.32, 20.33, 20.31, 20.32, 20.24	20.31	0.038	0.19
4 [#]	19.33, 19.44, 19.43, 19.42, 19.39, 19.44, 19.43, 19.41, 19.40, 19.42, 19.41	19.41	0.031	0.16
5 [#]	18.77, 18.71, 18.75, 18.72, 18.69, 18.79, 18.77, 18.69, 18.77, 18.78, 18.79	18.75	0.039	0.21

表 4 稀土发火合金样品回收率实验结果(n=11)

Table 4 Results of test for recovery

Sample number	Found/ mg	Added/ mg	Total found/mg	Recovery/ %
1 [#]		25	82.2	99.6
	57.2	50	107.1	99.8
		75	132.4	100.3
2 [#]		25	77.4	100.0
	52.4	50	102.3	99.8
		75	127.3	99.9
3 [#]		25	75.6	99.6
	50.7	50	100.8	100.2
		75	125.6	99.9
4 [#]		25	73.5	100.0
	48.5	50	98.6	100.2
		75	123.3	99.7
5 [#]		25	71.9	100.4
	46.8	50	96.7	99.8
		75	121.7	99.9

3 结 论

建立了微波消解-重铬酸钾滴定法测定稀土发火合金中的铁含量,对溶样方法、微波消解用酸、氨水用量、钨酸钠用量、三氯化钛用量、硫磷混酸用量、二苯磺酸钠用量等条件进行了优化,方法的精密度和加标回收量良好,表明建立的方法可以用于稀土发火合金科研生产中的检测。

参考文献:

- [1] 王小青,吴俊子,胡文鑫,等. 铈对 3003 铝合金耐腐蚀性能的影响[J]. 稀土,2017,38(1):49-54.
Wang X Q, Wu J Z, Hu W X, et al. The effect of rare earth cerium on the corrosion resistance of 3003 aluminum alloy[J]. Chinese Rare Earths, 2017, 38(1):49-54.
- [2] 谢岁强,胡秀艳,李晓燕,等. 氯化亚锡-次甲基蓝-重铬酸钾无汞滴定法测定铁矿石中全铁[J]. 冶金分析, 2013, 33(4):72-74.
Xie S Q, Hu X Y, Li X Y, et al. Determination of total iron in iron ore by stannous chloride-methylene blue-potassium dichromate mercury-free titration[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(4):72-74.
- [3] 丁慧,于玥,王巧玲,等. 碘量法测定进口蒙古铁矿石中全铁[J]. 冶金分析, 2009, 29(12):73-77.
Ding H, Yu Y, Wang Q L, et al. Determination of total iron in imported Mongolian iron ore by iodometry[J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(12):73-77.
- [4] 应海松,王艳,廖海平. 微波溶样-自动电位滴定法测定铁矿石中全铁量[J]. 岩矿测试, 2007, 26(5):413-415.
Ying H S, Wang Y, Liao H P. Determination of total iron ores by automatic potentiometric titrimetry with microwave digestion sample treatment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(5):413-415.
- [5] 廖海平,付冉冉,任春生,等. X 射线荧光光谱法测定铁矿石中全铁及 18 个次量成分[J]. 冶金分析, 2011, 31(5):36-40.
Liao H P, Fu R R, Ren C S, et al. Determination of total iron and eighteen minor components in iron ore by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(5):36-40.
- [6] 李国强,杨建军,何家洪,等. 分光光度法测定铁(Ⅲ)的研究进展[J]. 冶金分析, 2014, 34(1):34-44.
Li G Q, Yang J J, He J H, et al. Review of the research on the determination of trace iron with spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(1):34-44.
- [7] 张金磊,黄广君,黄科瑞,等. 分光光度法测定 4 种芒果中的铁含量[J]. 理化检验:化学分册, 2016, 52(10):1138-1141.
Zhang J L, Huang G J, Huang K R, et al. Spectrophotometric determination of iron in 4 varieties of mangoes[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2016, 52(10):1138-1141.
- [8] 王娜,滕新华,吴彦涛,等. 三氯化铝浸取-火焰原子吸收光谱法测定水系沉积物中低含量的碳酸铁[J]. 岩矿测试, 2015, 34(2):229-233.
Wang N, Teng X H, Wu Y T, et al. Determination of low-content iron carbonate in stream sediments by flame atomic absorption spectrometry with aluminum chloride extraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(2):229-233.
- [9] 郑敏辉. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铝工业用晶粒细化剂中铝铁锰[J]. 冶金分析, 2015, 35(2):57-60.
Zheng M H. Determination of aluminum, iron and manganese in grain refiner used in aluminum industry by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(2):57-60.
- [10] 徐晓霞,张海峰,谭智毅,等. 微波灰化-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石油焦中铁[J]. 检验检疫学刊, 2015, 25(3):21-24.
Xu X X, Zhang H F, Tan Z Y, et al. Determination of iron in petroleum coke by ICP-AES with microwave ash technology[J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2015, 25(3):21-24.
- [11] 李敏,连晓文,梁旭霞,等. 电感耦合等离子体质谱法测定水中低浓度铁受钙干扰的消除[J]. 理化检验:化学分册, 2012, 48(7):815-817.
Li M, Lian X W, Liang X X, et al. On the elimination of interference of calcium in the ICP-MS determination of

iron with low concentration in water[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B; Chemical Analysis, 2012, 48(7): 815-817.

[12] 王征,赵学珏,孙传强,等.电感耦合等离子体质谱法测定痕量铁元素时碰撞反应池条件的探讨[J]. 冶金分析, 2015, 35(6): 1-7.

Wang Z, Zhao X H, Sun C Q, et al. Discussion on collision/reaction cell conditions for determination of trace iron by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(6): 1-7.

[13] 海冰. 铁矿石共存元素对铁含量测定的影响及消除方法[J]. 金属矿山, 2016, (6): 93-96.

Hai B. Influence of coexistence elements on iron ore and elimination method[J]. Metal Mine, 2016, (6): 93-96

[14] 王际祥,李西忠,董丙成,等.三氯化钛还原-重铬酸钾滴定法测定球团矿中 TFe[J]. 山东冶金, 2011, 32(2): 52-54.

Wang J X, Li X Z, Dong B C, et al. Determination of total iron in pellet by titanium trichloride reduction and potassium dichromate titration [J]. Shandong Metallurgy, 2011, 32(2): 52-54.

[15] 刘冠龙,许俊鸿. 重铬酸钾滴定法快速测定钛铁矿中钛铁含量[J]. 冶金分析, 2012, 32(3): 74-76.

Liu G L, Xu J H. Rapid determination of titanium and iron in ilmenite by potassium dichromate titrimetry [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(3): 74-76.

Determination of Iron in Rare Earth Pyrophoric Alloy by Microwave Digestion and Potassium Dichromate Titration

HUANG Hui, ZHAO Hua, GONG Chen, LI Ying, LI Ben-tao, LIU Xia, WAN Xiao-dong

(The 53rd Research Institute of China North Industries Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract: After the sample was dissolved by hydrochloric acid coupled with microwave digestion method at high pressure in a closed system, ammonium hydroxide solution was first added to reduce the interference of copper. The precipitate was then dissolved by hydrochloric acid. Stannous chloride was added to reduce majority of ferric iron, then titanium trichloride solution was added to reduce the residue ferric iron. Finally, iron was titrated by potassium dichromate standard titration solution with sodium diphenylamine as indicator for determination of iron in rare earth pyrophoric alloy. The method was applied for determination of five rare earth pyrophoric alloy samples, of which the relative standard deviations (RSD, n=11) were smaller than 0.3%, and the standard addition recoveries were between 99.6% and 100.4%. This method is applicable to the determination of iron in rare earth pyrophoric alloy.

Key words: microwave digestion; potassium dichromate; titration; rare earth pyrophoric alloy; iron