

用四氧化三锰加硫酸的方法制备不同含硫量的管理样

骆艳华, 王 凡, 陈思学

(中钢集团 安徽天源科技股份有限公司技术中心, 安徽 马鞍山 243000)

摘要: 采用向 Mn_3O_4 中加入已知浓度的硫酸, 制备不同硫含量的 Mn_3O_4 、 MnO_2 、 $MnSO_4$ 的混合物管理样, 将制备的混合物处理之后, 用高频红外碳硫仪进行分析. 结果表明, 所得结果与实际含硫量基本相吻合. 对硫管理样进行 XRD 分析, 结果表明, 硫管理样中的 $MnSO_4$ 含有结晶水, 并由此得出碳硫仪测定结果与实际硫含量相符的原因.

关键词: 红外吸收; Mn_3O_4 ; S

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2008)03-0151-04

高频红外碳硫仪被广泛应用于钢铁^[1]、煤炭^[2]、矿石^[3]等领域, 具有分析精度较高、分析速度较快等优点. 但是适合磁性材料行业应用的标样难以控制, 为了充分发挥高频红外碳硫仪在磁性材料行业中的作用, 需要研制不同含硫量的管理样. 本文采用无锡高速分析仪器有限公司制造的高频红外碳硫仪对 Mn_3O_4 中的 S 含量进行分析, 不仅拓宽了碳硫仪的应用领域, 又为 Mn_3O_4 中 S 的分析找到一种便捷的分析手段.

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

HIR-944 高频红外碳硫分析仪(包括稳压电源、高频感应炉、红外检测仪、微型计算机、打印机及电子天平)(无锡高速分析仪器有限公司), 陶瓷坩埚: 1200 °C灼烧 2 h, 冷却至室温, 置于干燥器中.

XRD 衍射仪(X'Pert 荷兰帕纳科公司生产).

纯铁助熔剂($C \leq 0.001\%$, $S \leq 0.001\%$), 高纯锡粒(纯度 $\geq 99.95\%$), 钨粒($C \leq 0.0008\%$, $S \leq 0.0005\%$, 粒度: 0.4~1.0 mm), O_2 (纯度 99.5%), 30# 碳钢(GBW(E)010042 $S = 0.031\%$), 石膏(GBW03111 $S = 15.056\%$), Mn_3O_4 (本公司生产), H_2SO_4 (98%), Na_2SO_4 (基准试剂).

1.2 试验方法

取 20 mL 98% 浓硫酸稀释至 500 mL 容量瓶中, 用碳酸钠(鼓风干燥箱 100 °C烘 2 h)标定稀释后的硫酸溶液的浓度, 以本公司生产的 Mn_3O_4 ($S = 300 \sim 400$ ppm) 为制作样, 向其中加入已知浓度的硫酸, 制备不同含硫量的 Mn_3O_4 、 MnO_2 和 $MnSO_4$ 的 8 个混合物. 将含不同浓度的各混合物用高频红外碳硫仪和 XRD 进行分析.

2 结果与讨论

2.1 样品的制备

制备 8 个不同硫含量的 Mn_3O_4 样, 向各 Mn_3O_4 中加入不同体积已知浓度的硫酸(用碳酸钠标定, 浓度为 0.714 mol/L), 将样品在 100 °C 鼓风干燥箱内干燥 14 h, 干燥后的质量见表 1.

当向 Mn_3O_4 中加入少量的硫酸后, 体系将发生如下的化学变化:



加入硫酸后样品干燥后的理论重量为:

$$m(Mn_3O_4) + m(H_2SO_4) - m(H_2O) \quad (1)$$

样品的实际重量采用万分之一天平称量所得.

由表 1 可以看出, 样品制备好后, 实际重量与理论重量相差较大, 实际重量较根据反应式计算得出

收稿日期: 2008-07-17; 修订日期: 2008-08-13.

作者简介: 骆艳华(1977-), 女, 硕士, 主要从事磁性材料的研究.

的重量增加. 原因可能是由于 $MnSO_4$ 中含有结晶水, 所以实际重量会比理论计算的重量多.

如果样品中的 $MnSO_4$ 含有结晶水, 则样品的理论重量为:

$$m(Mn_3O_4) + m(H_2SO_4) - m(H_2O) + \frac{18x \cdot m(MnSO_4)}{151} \quad (2)$$

其中 x 为结晶水的个数, 假设结晶水的个数 $x = 1, 2$, 则可以计算出样品的理论重量. 见表 2.

由表 2 可以看出, 假设 $MnSO_4$ 中含有 1 个结晶水时, 样品的实际重量比理论重量高, 但同时比含 2 个结晶水样品的重量低, 所以有必要对 $MnSO_4$ 进行 XRD 分析.

2.2 样品的 XRD 分析

对 8 个样品进行 XRD 分析, 见图 1. 由图 1 可以看出, 随着样品中硫含量的增加, 表征 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 和 MnO_2 的特征峰越明显, 峰强度越大.

$MnSO_4$ 和 MnO_2 的特征谱图已经在图 1 上标

表 1 样品处理前后的重量变化表

Table 1 Weight change of sample before and after dealing

样品编号	Mn_3O_4/g	H_2SO_4/g	失水/g	不含结晶水样品的理论重量/g	干燥后实际重量/g
0	20.0000	0.0000	0.0000	20.0000	20.0000
1	20.0026	0.1399	0.0257	20.1168	20.1513
2	20.0270	0.3499	0.0643	20.3126	20.4495
3	20.0735	0.6997	0.1285	20.6447	20.8610
4	20.0103	1.7493	0.3213	21.4383	22.0704
5	20.0113	3.4986	0.6426	22.8673	23.9657
6	20.0002	5.2479	0.9639	24.2842	25.7666
7	20.0419	6.9972	1.2852	25.7539	27.6740

注: 干燥后样品的理论重量按式 1 计算得出.

表 2 含结晶水样品的理论重量

Table 2 Theory weight of sample containing crystallization water

编号	$MnSO_4$ 中的结晶水/g	含 1 个结晶水样品的理论重量/g	含 2 个结晶水样品的理论重量/g	干燥后实际重量/g
0	0	20.0000	20.0000	20.0000
1	0.026	20.1428	20.1688	20.1513
2	0.064	20.3766	20.4406	20.4495
3	0.129	20.7737	20.9027	20.8610
4	0.321	21.7593	22.0803	22.0704
5	0.643	23.5103	24.1533	23.9657
6	0.964	25.2482	26.2122	25.7666
7	1.285	27.0389	28.3239	27.6740

出. 由图 1 可以看出, 当混合物中硫含量达到 0.59% 时, 也就是批样中的 2[#] 样中 $Mn_3O_4 : MnO_2 : MnSO_4 = 100 : 0.75 : 2.5$ 时, 才能在 XRD 的谱图上反映出 $MnSO_4$ 的存在, 当混合物中硫含量达到 2.62% 时, 也就是批样中的 4[#] 样中 $Mn_3O_4 : MnO_2 : MnSO_4 = 100 : 4 : 15$ 时, 才能在 XRD 的谱图上反映出 MnO_2 的存在.

2.3 样品的 XRD 与标准谱图比较

以 7[#] 样品为例, 将 7[#] 样品的 XRD 谱图与标准谱图进行比较(见图 2). 由图 2 可以看出, 7[#] 样品

中 $MnSO_4$ 谱图与 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 较吻合, 即采用向 Mn_3O_4 中添加硫酸的方法制备含硫管理样时, $MnSO_4$ 所含结晶水的个数为 1 个. 图 2 中 $MnSO_4 \cdot H_2O$ (卡片号为 00-003-0370) 的谱图为本实验所用 X 衍射仪所附带的标准卡片库中的谱图.

2.4 碳硫仪的测量

由于采用本实验所用的碳硫仪进行测量时, 需要标准样品对仪器进行校正, 另外在校正系数时, 所采用的标样的含硫量尽可能与待测样接近. 所以本实验中以 30[#] 碳钢 (GBW(E) 010042, 其中 $S =$

0.031%) 和石膏(GBW03111, 其中 $S = 15.056\%$) 进行系数校正。

以 30# 碳钢 (GBW (E) 010042, 其中 $S = 0.031\%$) 校正系数(因 30# 碳钢的硫含量与 0# 样接

近), 对 0# 样品进行测量, 保证样品称样量与标样相同。由于 0# 与 1# 的硫含量相差甚远, 所以以石膏 (GBW03111, 其中 $S = 15.056\%$) 校正系数后, 再对 7# 样品进行测量, 使样品的称样量为标样称样量的

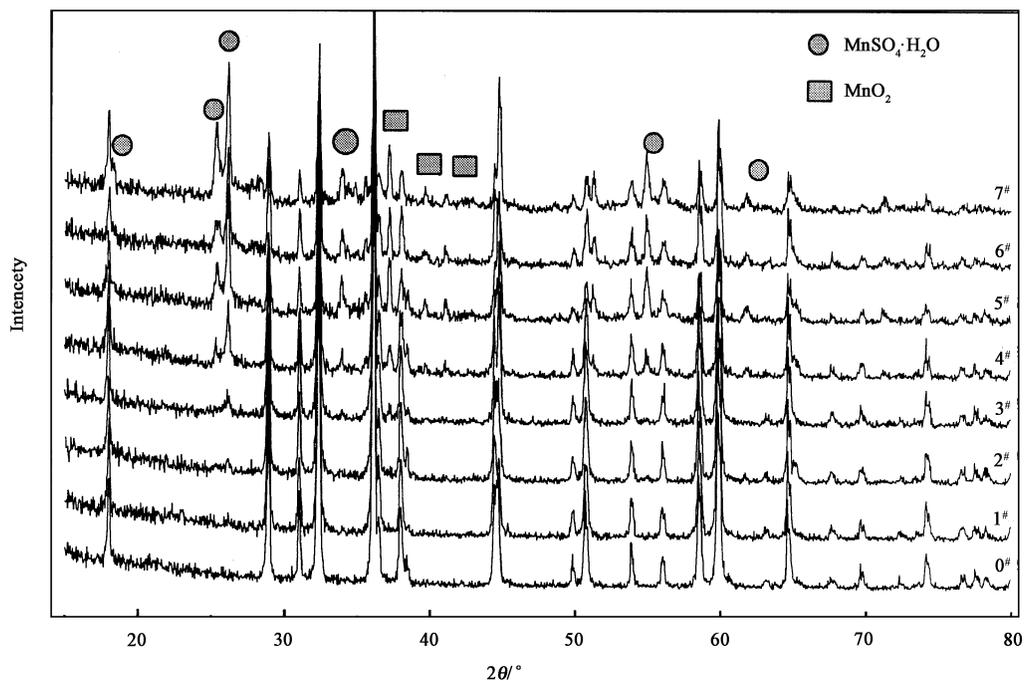


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD of the mixture

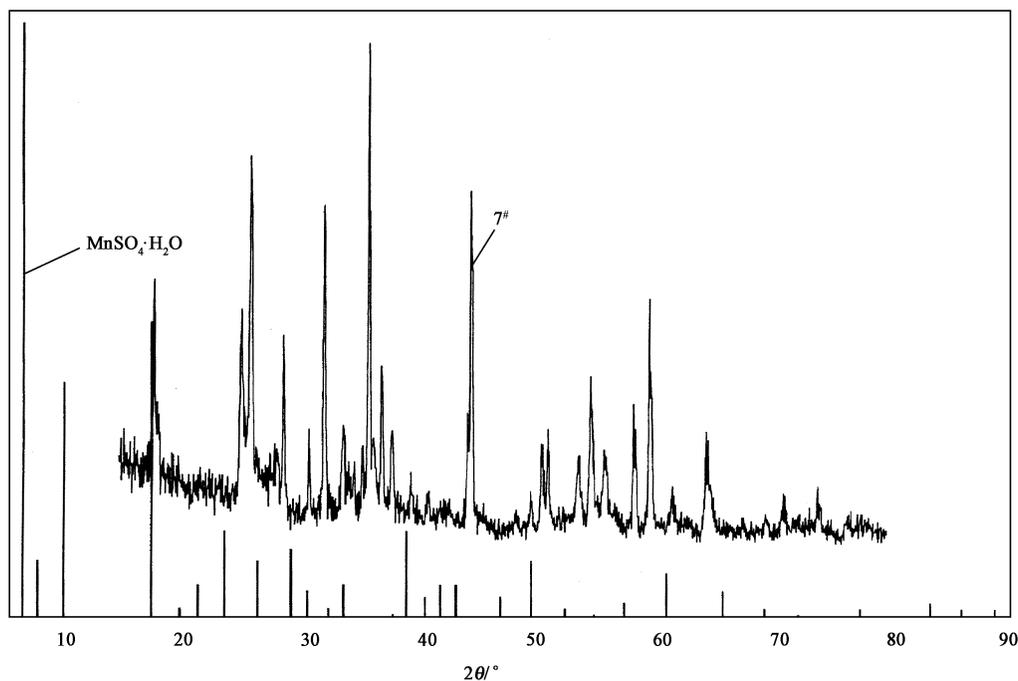


图 2 样品与标准物质的 XRD

Fig. 2 XRD of No7 sample and of standard

一半. 然后, 以 7[#] 测得的平均值为校正系数(之所以采用 7[#] 平均值进行校正, 是因为 7[#] 与 6[#] 的硫含量相差不多), 对 6[#] 样品进行测量, 以此类推, 直到测完 1[#] 样品.

样品理论含硫量 = (加入的硫重量 + 原四氧化

三锰中的硫) / 样品的理论重量,

样品实际含硫量 = (加入的硫重量 + 原四氧化三锰中的硫) / 样品的实际重量.

由表 3 可以看出, 碳硫仪测得的含硫量与实际重量计算的结果相符合, 与用含一个结晶水的样

表 3 样品中硫的测量值与实际值分析

Table 3 Measure data and real data of S in sample

编号	不含结晶水 样品理论含 硫量 / %	含一个结晶 水样品理论 含硫量 / %	样品实 际含硫 量 / %	碳硫仪测定值 / %			极差	碳硫仪测 定平均值 / %	测定值与理 论含硫量的 相对误差 / %
0	0.0350	0.0350	0.0350	0.03434	0.03652	0.03480	0.00218	0.0352	0.5714
1	0.2622	0.2619	0.2618	0.2607	0.2435	0.2503	0.0172	0.2515	3.9710
2	0.5974	0.5955	0.5936	0.5877	0.5835	0.5858	0.0042	0.5856	1.6625
3	1.1417	1.1346	1.1302	1.1429	1.1584	1.1508	0.0155	1.1506	1.4102
4	2.6994	2.6596	2.6231	2.6895	2.6753	2.6820	0.0075	2.6824	0.8573
5	5.0308	4.8932	4.8018	4.8672	4.8756	4.8713	0.0084	4.8714	0.4455
6	7.0914	6.8206	6.6856	6.6773	6.6697	6.6863	0.0166	6.6777	2.0951
7	8.9067	8.4834	8.2911	8.1617	8.2916	8.3002	0.1385	8.2512	2.7418

品重量计算的结果也比较接近, 因此可以将此批样品作为不同含硫量的管理样试用. 当然, 干燥后含一个结晶水的样品重量均略高于实际重量, 原因有待进一步探讨. 或许有少量 $MnSO_4 \cdot nH_2O$ ($n > 1$) 的存在, XRD 检测不出.

3 结论

(1) 样品制备好后的质量偏差是由硫酸锰的结晶水引起的, 将硫酸锰的结晶水考虑在内, 碳硫仪测得的数据与实际含硫量和理论含硫量基本一致.

(2) 碳硫仪测得的含硫量与实际含硫量一致, 因此用 Mn_3O_4 加硫酸的方法制备不同含硫量的管理样是可行的.

参考文献:

- [1] 蒋启翠. 高频燃烧-红外吸收法测定钢铁中微量碳硫[J]. 冶金分析, 2005, 25(4): 95-96.
- [2] 谢华林, 文海初, 李坦平. 高频红外吸收法测定煤中的碳和硫[J]. 水泥技术, 2005, 4, 26-27.
- [3] 肖红新. 红外吸收法测定铅锌矿中的高硫[J]. 广东有色金属学报, 2005, 15, 70-72.

Prepared Different Kind of Management Sample with Mn_3O_4 Adding Sulphuric Acid

Luo Yarhua, Wang Fan, Chen Sixue

(Sinosteel Anhui Tianyuan Technology Co., Ltd. Technology Center, Maanshan 243000, China)

Abstract: Different sulfur content mixtures of Mn_3O_4 , MnO_2 , $MnSO_4$ was prepared by adding known concentration sulfur acid to Mn_3O_4 . The prepared mixtures was analysed with high-frequency infrared carbon-sulfur. The tested data indicate that the percentages of sulfur in those mixtures are in line with the true. XRD analysis result shows that because $MnSO_4$ contains crystallization water, the data of sulfur tested by high-frequency infrared carbon-sulfur are equal to the really value.

Key words: infrared absorption; Mn_3O_4 ; sulfur

Classifying number: O657.32