

高碳铬铁中铬含量检测的改进

李梁军 杨海欣 (中国检验认证集团广西有限公司, 广西 防城港 538001)

摘要: 以氢氧化钠和无水碳酸钠为熔剂, 在镍坩埚中熔样。用高纯铬粉来标定硫酸亚铁铵标准溶液的滴定度, 在硝酸银催化下用过硫酸铵将铬氧化成重铬酸, 加热分解过量的过硫酸铵并除掉硝酸银, 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。详细研究了熔样的方法、硫酸亚铁铵溶液的标定方法对测定结果的影响, 并确定了最佳测定条件。该方法应用于实际样品的分析, 相对标准偏差为 0.15-0.19%。

关键词: 碱熔法; 高碳铬铁; 铬; 改进

高碳铬铁又称碳素铬铁, 是生产不锈钢的重要原料, 铬的含量直接决定了不锈钢的属性, 所以准确测定高碳铬铁中铬的含量非常重要。铬含量的准确测定关键之处在于样品前处理和测定手段两个方面, 高碳铬铁矿的前处理方式主要有两种: 碱熔法和酸溶法, 由于高碳铬铁中碳的含量在 5% 以上, 而且高碳铬铁中碳和铬通常形成非常稳定的碳化铬和氮化铬, 酸溶时, 需要加热至冒高氯酸烟来除碳, 检测周期比较长。而碱熔的熔样方式, 由于其较强的熔解能力和氧化能力, 所以一般采用碱熔法来分解试样。通常检测铬含量的方法有硫酸亚铁铵滴定法、ICP-AES 方法、电位滴定法、X 射线荧光法等, 由于高碳铬铁中铬的含量通常在 50% 以上, 所以硫酸亚铁铵滴定法更受欢迎。

国家标准 GB/T 4699.2-2008 采用硫酸亚铁铵来滴定重铬酸溶液, 再用高锰酸钾标准溶液进行逆滴定过量的硫酸亚铁铵溶液, 此方法操作繁琐费时, 检测周期长, 且每次都需要标定两种标准溶液: ①用高锰酸钾溶液标定硫酸亚铁铵溶液; ②用草酸钠溶液标定高锰酸钾溶液。本工作是在国家标准 GB/T4699.2-2008 的基础上进行了三处改进, 分别为: ①采用高纯铬粉与试样同时熔样; ②采用碱熔样酸化后的高纯铬粉对硫酸亚铁铵滴定溶液进行标定; ③采用硫酸亚铁铵标准溶液进行直接滴定。由于标定物质与试样同时熔样、同时分析, 很大程度上抵消了在熔样、酸化、滴定等过程中的系统效应带来的误差, 大大提高了结果的准确性, 改进后的方法操作简便、省时, 还能应用在铬铁矿中铬含量的检测中, 具有更广泛的应用价值。

1 实验部分

1.1 主要试剂和标准溶液

过氧化钠; 无水碳酸钠; 硫酸; 磷酸; 高锰酸钾; 硝

酸银; 过硫酸铵; 氯化钠; 高纯铬粉 (高纯试剂); 0.10mol/L 硫酸亚铁铵标准滴定溶液。

1.2 实验方法

称 0.50g 试样 (精确至 0.1mg), 放入预先加有 5g 过氧化钠和 3g 无水碳酸钠的镍坩埚中, 充分搅匀, 再加 1g 过氧化钠覆盖在表面上。将坩埚置于马沸炉中缓慢升温至 750℃, 保持 10min-15min, 取出冷却到室温。将坩埚放入 500mL 的烧杯中, 加 100mL 沸水, 洗出坩埚。稍冷后加入 50mL 硫酸 (1+1), 煮沸 10min。冷却后定容至 250mL 容量瓶中。

分取 25.00mL 溶液于 300mL 锥形瓶中, 加水 100mL, 加入 20mL 浓硫酸, 5mL 浓磷酸, 用水稀释至 200mL。加入 0.5mL 高锰酸钾, 10mL 硝酸银溶液, 30mL 过硫酸铵溶液, 在电热板上加热煮沸约 10min。取下, 加入 10mL 氯化钠溶液 (5%), 继续煮沸至溶液体积约 150mL 时, 用流水冷却至室温。用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至浅黄色时, 加入 3 滴 N- 苯基邻氨基苯甲酸, 继续滴定至溶液颜色为浅绿色即为滴定终点。随同试样做空白实验。

标准溶液的标定: 称取 0.2g 高纯铬粉 (精确至 0.1mg), 放入预先加入 5g 过氧化钠和 3g 无水碳酸钠的镍坩埚中, 再加 1g 过氧化钠覆盖, 以下操作同 1.3。

2 结果与讨论

2.1 样品熔融时间的选择

分别对两个高碳铬铁标准样品熔融时间进行了实验: 750℃下熔融 5min、10min、15min、20min。结果 (见表 1) 熔融时间为 5min 时, 因样品还未完全溶解, 检验结果偏低。熔融时间 10min-15min 检验结果与标样标准值符合较好, 20min 时因时间太久溶液爬出杯壁导致检验结果偏低。

表 1 熔融时间对实验结果的影响

样品标号 \ 熔融时间 (min)	5	10	15	20	标准值 (Cr%)
GBW01424	68.13%	68.60%	68.69%	68.52%	68.75 ± 0.19
GBW (E) 10257	55.90%	56.09%	56.11%	56.00%	56.16 ± 0.15

表 2 两种方法的结果比较

样品编号	本实验方法 (Cr%)	GB/T4699.2-2008 标准方法 (Cr%)	标准值 (Cr%)
GBW01424	68.64%	68.70%	68.75 ± 0.19
GBW (E) 10257	56.10%	56.06%	56.16 ± 0.15
高碳铬铁 1#	62.34%	62.41%	/
高碳铬铁 2#	55.80%	55.71%	/

表 3 铬含量精密度结果

样品序号	测定值 (Cr%)	平均值 (Cr%)	相对标准偏差 RSD (%)
GBW01424	68.63、68.72、68.61、68.81、68.78、68.75、68.59、68.70、68.60、68.58、68.89	68.70	0.15
GBW (E) 10257	56.02、56.06、56.30、56.28、56.25、56.04、56.20、56.19、56.13、56.05、56.27	56.16	0.19

故本方法选择熔融温度在 10min-15min 之间。

2.2 共存元素的影响

由于硫酸亚铁铵滴定 Cr 时的主要干扰物质有 Mn、V、Ce 等高价元素,与高价 Cr 同时在滴定过程中被还原,消耗亚铁标准溶液而导致 Cr 测定结果偏高。

Mn 的来源有可能伴生在铬铁矿中,或者人为加入用来指示铬的被氧化程度。在消除其干扰时所选择的还原物质应只还原 Mn 而不能影响 Cr。在还原剂的选择方面,本实验选择还原性较弱、成本较低的 NaCl。既能消除 Mn 的干扰,又能沉淀完成催化后的 Ag^+ 。需要注意的是,由于有少量 Cl_2 的产生,应煮沸至少 10min 以上,否则会产生返终点现象。

通常情况下,V 和 Ce 在铬铁矿中含量较低,对高含量 Cr 的测定影响甚微。1% 的 V 相当于 0.34% 的 Cr,若 V 的含量大于 0.5%,可采用 $KMnO_4$ 返滴法来消除其影响;而 1% 的 Ce 相当于 0.124% 的 Cr,若 Ce 的含量大于 1%,可通过校正加以扣除。

2.3 两种分析方法结果比较

按照本实验方法和国标方法对高碳铬铁标准样品、实际样品进行测定。结果(见表 2)两种方法检测结果与标准值比较都在允差之内;本方法与国标方法检验结果符合性很好。

(上接第 148 页)的应用受到限制。另外,在现阶段的矿山开采作业时,有些瓦斯监控系统在运行过程中只具备远程报警与断电功能,在数据信息的传输兼容性效果并不好,以至于瓦斯监测系统发挥不了其最大功能与作用,不能为矿山工作的安全生产运行提供技术支持。

3 强化矿山工作中瓦斯监控系统的相关措施

3.1 资源共享

重视瓦斯监测系统的标准化建设,是达到信息技术最大功能化目的的关键所在。同时也是达到数据共享的目的^[3]。目前,在我国矿山煤矿开采的发展中,大多数的煤矿企业只注重瓦斯监控系统应用的软硬件的优化升级,导致瓦斯监控系统的应用技术没有得到规范与统一,影响了瓦斯监控系统管理的时效性,限制了瓦斯监控系统的最大发挥作用。基于此,为了提高瓦斯监测数据资源的充分利用率,提升煤矿企业之间的沟通,相关企业应重视对于系统规范化的技术标准。根据对现阶段矿山工作的实际情况来分析,再结合对目前矿上应用的瓦斯监控系统的运行模式的评估,建立规范且统一的技术标准,是提升瓦斯监控系统高效运行的核心所在。

3.2 提升系统检测性能

在瓦斯监控系统运行的过程中,系统的检测性能关系到矿山环境和系统设备参数的全面性与准确性。因此,企业需要注意加强在矿上工作中应用瓦斯监测系统的性能检测,将传感器作为数据传输的核心,来提高瓦斯监测系统中瓦斯参数的检测效果。基于此,相关煤矿企业首先要注意强化传感器的升级和引进,再结合自身的资金状况和系

2.4 精密度试验

取 2 个高碳铬铁标准样品和 2 个高碳铬铁样品分别称取 11 份,按照本方法做精密度试验,测定结果(见表 3)。实验结果表明:采用本方法测定 11 份试样,检验结果相对标准偏差在 0.15%-0.19% 之间,满足要求。

3 结论

本方法参照 GB/T4699.2-2008 标准方法,本方法的优点为:采用与试料同步进行分析的高纯铬粉来标定硫酸亚铁铵的滴定度,抵消了溶样、移取、滴定等过程的误差;减少了国标方法中高锰酸钾返滴定硫酸亚铁铵的步骤,检验过程简便,检验结果可靠准确,可以节省了检验人员的检验时间,大大提高工作效率。

参考文献:

- [1] 李冬梅,蒋月娟,董珍,张学斌.过氧化钠熔融法测定高碳铬铁中铬的改进[J].理化检验 化学分册,2011.47(10):1229-1230.
- [2] 赵晶晶,宁海龙,常健辉.自动电位滴定法测定铬铁合金中的铬含量[J].分析仪器,2011(5):59-61.
- [3] 王慧,王国新,许玉宇,等.电感耦合等离子体光谱法测定高碳铬铁中铬、镍、铜、磷、硅、钼和钛[J].光谱法与光谱分析,2011,31(9):2558-2560.

统运行要求的评估分析,来引进精度高的数据传感器,从而提高整个瓦斯监控系统的检测质量与水平。

4 结束语

综述所述,在矿山的工作中,瓦斯监控系统作为保障煤矿生产经营安全的重要工具,其应用是煤矿企业开展安全管理的关键所在。同时,也是帮助企业管理者实时且全面掌握矿山的具体经营情况和环境的基本手段。通过对瓦斯监测的信息与数据进行综合分析,为矿山安全开采工作的开展提供基础保障,为远程信息交换与控制的发展提供数据支持。基于此,煤矿企业需正视瓦斯监测系统在矿山工作中的应用重要性,理应加大瓦斯监测系统的应用与建设力度。与此同时,深入探究现阶段瓦斯监控系统在矿上工作中的应用,能够切实的为煤矿开采工人的工作安全得到有效保障。

参考文献:

- [1] 向鼎立,王永平.煤矿瓦斯监测监控系统日常管理[J].中国设备工程,2020(17):171-172.
- [2] 梁鹏.工作面瓦斯监控系统的应用研究[J].机械管理开发,2020,35(07):228-229.
- [3] 刘志波.煤矿瓦斯监控系统的应用[J].当代化工研究,2020(14):62-63.

作者简介:

张欣(1987-),男,云南大理人,白族,毕业于中国矿业大学安全工程专业,研究生,工程师,现从事“一通三防”及安全管理方面研究。