

电位滴定测定石煤焙烧物及其浸出液中三价、四价和五价钒

武汉地质学院北京研究生部

许国镇 戈迺钙

钒的价态测定是近几年来提出的一项重要研究课题,不同价态钒的测定方法已有评述^[1,2]。为了能在溶液状态下测定样品中钒的价态,通常采用惰性气氛、低温、选择适宜的熔剂、分解试剂及络合剂等措施,以确保原有价态的稳定。

$K_2Cr_2O_7$ 电位滴定 $V(III)$ 、 $V(IV)$ 或 $V(V)$ 时, $V(III)$ 不稳定。本文选用了 $8-12MH_3PO_4$ 作为分解试剂和络合剂,非氧化性混合酸 $HF-H_3PO_4$ 对石煤

样品分解效果甚好,同时较浓的 H_3PO_4 能与 $V(III)$ 形成十分稳定的络合物 $H_3[V(PO_4)_2]$ ^[3],可以保持 $V(III)$ 稳定十多小时^[4],并且允许在室温,大气环境下进行测定。

实 验 部 分

仪器和试剂:

PHs-2型酸度计,铂电极为指示电极,饱和甘

汞电极为参考电极, 2ml微量滴定管。

五价钒标准溶液:称取0.8927克经500℃灼烧后的光谱纯 V_2O_5 , 溶于少量NaOH溶液中, 硫酸酸化后转入250ml容量瓶中, 稀释至刻度摇匀, 1ml = 2mgV(V)。

四价钒溶液:称取5.12克分析纯硫酸钒酰溶于水, 加入少量 H_2SO_4 , 转入250ml容量瓶中稀释至刻度摇匀。用 $KMnO_4$ 标准溶液标定。

三价钒标准溶液:取一定量V(V)标准溶液, 搅拌加入适量锌粉, 至溶液呈紫色, 此时V(V)被还原为V(II)。过滤、洗涤后钒溶液转入四倍体积的磷酸介质中, 插入电极搅拌溶液几分钟, 空气氧化V(II)为V(III)或滴入少量 $K_2Cr_2O_7$ 促进其氧化。V(II)氧化为V(III)电位突跃由-115mV(SCE)上升至+300mV。采用电位控制V(III)的等当点即300mV处, 电位突跃尖锐, 易于掌握。V(III)溶液制备只需半小时即可。

1. V(III)-V(IV)分级测定:在室温、大气环境下, 12MH₃PO₄, 以0.2000NK₂Cr₂O₇分级电位滴定V(III)和V(IV), 在滴定曲线上呈现二个突跃: 第一个为V(III)氧化至V(IV), 第二个为V(III)已氧化成V(IV)和原有V(IV)进一步氧化为V(V), 突跃平缓, 由一级微商($\Delta E/\Delta V$)来确定滴定终点。钒含量在1.5—36mg范围内, 相对误差为±1%。

2. V(IV)-V(V)分别测定:6—12M H₃PO₄介质中, 由于Fe(III)/Fe(II)电位值下降⁽⁴⁾, Fe(II)可作为适宜的还原剂, 定量地将V(IV)和V(V)还原为V(III), 用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定V(III), 测得V(IV)和V(V)含量。滴定曲线上呈现三个突跃: 第一个系过量Fe(II)氧化为Fe(III); 第二个系V(III)氧化为V(IV); 第三个系V(IV)氧化为V(V), 由一级微商判断滴定终点。通过第二个或第三个突跃均可测得V(IV)-V(V)含量。另取一份V(IV)-V(V)混合液单独滴定(VIV), 由差减法求得V(V)。钒含量在5—21mg范围内, 相对误差为±1%。

3. 磷酸浓度对钒价态测定的影响:试验表明, 8—12M H₃PO₄中 $K_2Cr_2O_7$ 分级电位滴定V(III)、V(IV)能获得稳定可靠的结果, 相对误差为±1%。6M H₃PO₄中仍可进行测定V(III)-V(IV), 但第二个电位突跃明显下降。2—4M H₃PO₄中可单独测定V(III), 但第一个突跃降低, 电位读数不稳, 第二个突跃消失, 不能测定V(IV)。故选用8—

12M H₃PO₄中测定钒的价态是适宜的。

4. 干扰试验:针对我国石煤中主要化学成分⁽⁵⁾, 作了十二种阳离子和四种阴离子对本测定方法干扰试验。Ca(II)、Mg(II)、Al(III)、Cu(II)、Ni(II)、Cd(II)、Mo(VI)、W(VI)、Fe(III)、Cr(III)、F⁻、Cl⁻和SO₄²⁻等不干扰, Fe(II)、Ti(III)和NO₃⁻等干扰测定。石煤中Fe(II)主要存在于黄铁矿中, 450℃以上黄铁矿已氧化为 $\alpha-Fe_2O_3$, 不干扰测定, 基于石煤中不存在NO₃⁻, Ti(III)含量小且易被Fe(II)氧化, 故在450℃以上焙烧过的石煤进行测定, 干扰均可排除。

由于 $E^\circ V(V)/V(IV) = 1.00$ 伏, $E^\circ V(IV)/V(III) = 0.36$ 伏, $E^\circ V(III)/V(II) = -0.255$ 伏各对氧化还原电位值相差颇大, 在同一矿物中只能有相邻两种钒价态共存, 我们对1980年以前约一百多种钒矿物及含钒矿物中钒价态存在状况的考查表明: 钒以单一的或相邻的两种价态存在于矿物中, 尚未发现过三种钒价态共存于同一矿物中。基于这点, 本法适用于石煤中V(III)-V(IV)或V(IV)-V(V)的测定。若测定石煤中有可能共存的三种钒价态, 予先需要矿物分离。

5. 溶矿过程中惰性气氛试验:石煤焙烧物在溶矿过程中通N₂和不通N₂进行二组试验所测得V(III)和V(IV)数据是一致的, 故溶矿过程中不必采用惰性气氛。

样 试 分 析

一、石煤焙烧物的分析步骤:

1. V(III)-V(IV)的测定:称1.0000克样品于聚四氟乙稀烧杯中, 加入1:1磷酸8ml, 润湿样品, 再加氢氟酸5ml摇匀。盖上聚四氟乙稀盖。低温加热至沸约半小时, 直至样品分解完全, 冷却, 抽滤, 洗净杯盖后, 立即将滤液(约30ml)转入塑料烧杯中, 加60ml浓磷酸搅匀, 用0.2000NK₂Cr₂O₇滴定, 终点前后滴定液控制在0.005ml以内, 保持平衡时间1分钟左右, 测量电位值。第二个突跃的终点由一级微商($\Delta E/\Delta v$)来确定。 $K_2Cr_2O_7$ 分级滴定测得二个电位突跃相应的体积为 v_1 和 v_2 。

$$V(III) = \frac{v_1 \times 0.2000 \times 50.942}{1.0000 \times 1000} \times 100\%$$

$$V(IV) = \frac{(v_2 - 2v_1) \times 0.2000 \times 50.942}{1.0000 \times 1000} \times 100\%$$

2. V(IV)-V(V)的测定:称2.0000克样品,

加入1:1磷酸12ml和氢氟酸8—10ml按上述方法溶矿、过滤,滤液转入50ml容量瓶中加入15ml磷酸,用水稀释至刻度、摇匀。取10ml试液,加20ml磷酸,边搅拌边滴加Fe(II),使试液电位值降至250 mV以下,稳定一段时间后再用0.2000N $K_2Cr_2O_7$ 滴定至出现三个电位突跃为止。采用第二个及第三个突跃相应体积之差 $v_{合}$,即为V(IV) - V(V)之合量。另取10ml试液按上法单独滴定V(IV),体积为 $v(IV)$,由差减法计算V(V):

$$V(V) = \frac{(v_{合} - v(IV)) \times 0.2000 \times 5 \times 50.942}{2.0000 \times 1000} \times 100\%$$

二、石煤焙烧物浸出液的分析步骤

吸取一定体积的浸出液于100ml烧杯中,(碱浸液予先用1:1 H_2SO_4 酸化)加入二倍体积的 H_3PO_4 搅匀,冷却后按上述方法分别测定V(III) - V(IV)或V(IV) - V(V)。 $K_2Cr_2O_7$ 电位滴定石煤焙烧物及其浸出液中三价、四价或五价钒的分析结果列于表中,并与其它分析方法进行对照比较。这些方法是:硫磷混合酸中二苯胺磺酸钠作指示剂,V(V)容量法测定V(III),硫酸混合酸中高锰酸钾容量法测定V(IV),以磷钨钒酸分光光度法测定总钒量。

钒价态分析结果比较

试 样	本 法 测 定 结 果				V(V)容量法	KMnO ₄ 法	分光光度法
	V(III)	V(IV)	V(V)	总 钒 量	测V(III)	测V(IV)	测 总 钒 量
550℃/60分焙烧物		0.81%	0.20%	1.01%		0.82%	1.10%
600℃/60分焙烧物		0.76%	0.25%	1.01%		0.76%	1.11%
460℃/60分焙烧物 5% H_2SO_4 浸出液	0.18g/l	1.02g/l		1.20g/l	0.18g/l	0.97g/l	1.19g/l
600℃/60分焙烧物 5% H_2SO_4 浸出液		1.20g/l	0.27g/l	1.47g/l		1.17g/l	1.60g/l
800℃/30分钠盐焙 烧水浸出液			1.02g/l	1.02g/l			1.08g/l
800℃/180分焙烧 物3% Na_2CO_3 浸出液			5.20g/l	5.20g/l			5.21g/l

参 考 文 献

- [1] A. B. Долгоров等著,许国镇译,慈云祥、马慈光校《煤矸石石煤综合利用》4,104(1981)。
[3] 许国镇《理论化检验》(化学分册)18(2),46(1982)。

[3] В. С. Сырокомский, идр., Ванадатометрия, Металлургиздат, Москва(1950) la

[4] G. Gopala, Rao, et al., Tanta 10, 259 (1963)。

[5] 潘茂昌《浙江冶金》2, 56(1977)。

VANADIUM VALENCY STATE RESEARCH IN CARBONACEOUS SHALE-POTENTIOMETRIC TITRATION OF V(III), V(IV) AND V(V) IN CARBONACEOUS SHALE

Xu Guo-zhen Ge Nai-e

A potentiometric titration procedure has been developed for the determination of V(III), V(IV) and V(V) with potassium dichromate solution in carbonaceous shale.

Two potential breaks are observed in the titration curve. The first corres-

ponds to the oxidation of V(III) to V(IV), and the second to the oxidation of V(IV) to V(V). The determination of V(V) in a mixture of V(IV) and V(V) is accomplished as follow:

1) Both V(IV) and V(V) are reduced to V(III) by Fe(II) and titrated V(III) with $K_2Cr_2O_7$. Thus the total amount of V(IV) and V(V) is determined.

2) The amount of V(IV) in the mixture can be determined separately.

3) The difference between the two amounts is the amount of V(V). Under the conditions proposed for the titration of V(III), V(IV) and V(V). Ca(II), Mg(II), Al(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Mo(VI), W(VI), F^- , Cl^- and SO_4^{2-} do not interfere, but Fe(II), Ti(III) and NO_3^- interfere. The relative error of the method is $\pm 1\%$.