



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114252439 A

(43) 申请公布日 2022.03.29

(21) 申请号 202111659645.2

(22) 申请日 2021.12.31

(71) 申请人 东北大学

地址 110819 辽宁省沈阳市和平区文化路  
三巷11号

(72) 发明人 孙丽枫 马雪雪

(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心  
21200

代理人 温福雪

(51) Int.Cl.

G01N 21/79 (2006.01)

G01N 31/16 (2006.01)

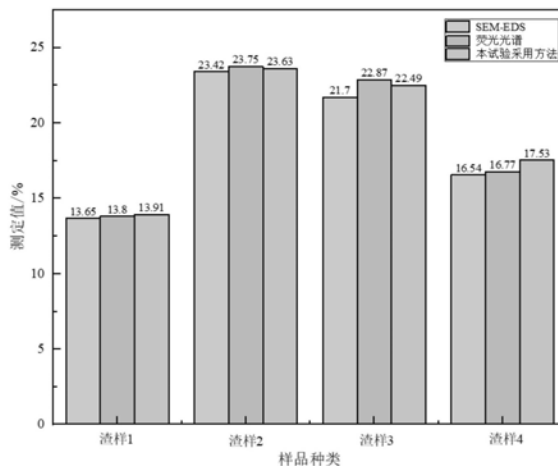
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种基于硫酸亚铁铵滴定法测定含稀土冶金渣中铈含量的检测方法

(57) 摘要

本发明属于冶金化学分析领域,提出了一种基于硫酸亚铁铵滴定法测定含稀土冶金渣中铈含量的检测方法。将含铈渣样加热酸溶并稀释,取稀释后的溶液加入磷酸、硫酸溶液;若溶液中出现紫色,则加入尿素和亚硝酸钠对干扰离子进行掩蔽,加入苯代邻氨基苯甲酸指示剂作为终点指示剂,并用硫酸亚铁铵标准溶液将其滴定至终点。本发明所述的方法与传统硫酸亚铁铵滴定法相比,安全性高,溶解渣样更彻底,检测结果更为精确,为含铈渣系中铈含量的测定提供有效途径。



1. 一种基于硫酸亚铁铵滴定法测定含稀土冶金渣中铈含量的检测方法,其特征在于,具体步骤如下:

第一步、取CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-MgO渣样,加入去离子水和混合酸溶液,加热至渣样完全溶解后,冷却至室温;以一定稀释倍数向溶解后的溶液添加蒸馏水作为待测溶液;

第二步、取部分待测溶液加入AR级磷酸,冷却至室温;再加入硫酸溶液;

第三步、第二步中所得溶液出现紫红色,加入尿素溶液并滴加亚硝酸钠溶液至紫红色消失并过量;

第二步中所得溶液不出现紫红色,直接开始第四步;

第四步、向上一步所得溶液中加入苯代邻氨基苯甲酸试剂,溶液变为紫红色;用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液颜色由紫红色变为亮黄色,且30s内不褪色;记录滴定过程所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积为V。

2. 根据权利要求1所述的基于硫酸亚铁铵滴定法测定含稀土冶金渣中铈含量的检测方法,其特征在于,计算氧化铈的含量:

$$w = \frac{V \cdot c \times 172.12 \cdot f}{m \times 1000} \times 100$$

式中:w——二氧化铈的质量分数,%;

V——渣样消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,mL;

c——硫酸亚铁铵标准溶液浓度,mol/L;

172.12——二氧化铈的相对分子质量;

m——消耗渣样的质量,g;

f——稀释倍数。

3. 根据权利要求1或2所述的基于硫酸亚铁铵滴定法测定含稀土冶金渣中铈含量的检测方法,其特征在于,所述每1g渣样加入1~2mL去离子水和10~15mL混合酸溶液。

4. 根据权利要求3所述的基于硫酸亚铁铵滴定法测定含稀土冶金渣中铈含量的检测方法,其特征在于,所述混合酸溶液为AR级盐酸与AR级硝酸按体积比5:1混合而成。

5. 根据权利要求4所述的基于硫酸亚铁铵滴定法测定含稀土冶金渣中铈含量的检测方法,其特征在于,所述第一步中加热的温度控制在30℃~50℃,加热时长10min-15min。

6. 根据权利要求5所述的基于硫酸亚铁铵滴定法测定含稀土冶金渣中铈含量的检测方法,其特征在于,所述稀释倍数区间取5~10倍。

7. 根据权利要求6所述的基于硫酸亚铁铵滴定法测定含稀土冶金渣中铈含量的检测方法,其特征在于,所述硫酸溶液的质量分数为48%~50%。

8. 根据权利要求7所述的基于硫酸亚铁铵滴定法测定含稀土冶金渣中铈含量的检测方法,其特征在于,所述尿素溶液质量浓度为1%。

9. 根据权利要求8所述的基于硫酸亚铁铵滴定法测定含稀土冶金渣中铈含量的检测方法,其特征在于,所述第二步中部分待测溶液、AR级磷酸、硫酸溶液以及第三步中尿素的体积比为1:1:5:1。

## 一种基于硫酸亚铁铵滴定法测定含稀土冶金渣中铈含量的检测方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于冶金化学分析领域,具体涉及一种基于硫酸亚铁铵滴定法测定含稀土冶金渣中铈含量的检测方法。

### 背景技术

[0002] 用传统炼钢渣系进行稀土钢冶炼时,稀土氧化物会与渣中的 $\text{SiO}_2$ 反应形成高熔点的稀土硅酸盐,导致渣系的熔点和黏度急剧增加,还会和渣系中其他组元发生反应,影响冶金功能。国内先后研究了含 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 精炼渣熔点和粘度的变化规律,发现 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 可提高 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的溶解吸收速率,还可以改善钢液脱硫效果,增大硫容。因此新型稀土钢冶金的精炼渣及中间包覆盖剂 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 渣中铈含量的高低对其冶金性能有直接影响,故对冶金渣系中铈含量的检测分析手段则显得尤为重要。

[0003] 对于氧化铈含量的测定,目前国内外已公开了许多分析检测的方法。其中硫酸亚铁铵滴定法和ICP-AES法在玻璃、镍合金、化合物及矿石等方面运用广泛,但是在冶金渣系的检测方法中没有相关报道。

[0004] 已有硫酸亚铁铵滴定法测定铈含量的技术中,绝大多数研究均在渣液滴定过程的影响因素方面,然而在用酸溶解渣样的过程中,忽略了溶解温度及溶解速率等因素导致酸溶液挥发带走的铈离子,该过程对于最终测定结果的影响结果并没有明确研究,从而影响了硫酸亚铁铵滴定法的精度。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是针对含铈的冶金渣系特殊的成分特点,以硫酸亚铁铵滴定法为基础,研究渣样溶解过程对测定结果的影响作用,实现硫酸亚铁铵滴定法对冶金渣系中氧化铈含量的检测分析,并且提高检测精度。

[0006] 本发明提供一种以硫酸亚铁铵滴定法为基础的测定含铈渣样中氧化铈含量的分析方法,其目的在于快速准确测定渣中铈含量,其具体内容为将含铈渣样加热酸溶并稀释至一定倍数,取适量稀释后的溶液,向其中加入磷酸进一步提取铈离子,加入硫酸溶液提供酸性环境,若溶液中出现紫色,则加入尿素和亚硝酸钠对干扰离子进行掩蔽,加入苯代邻氨基苯甲酸指示剂作为终点指示剂,并用硫酸亚铁铵标准溶液将其滴定至终点。本方法为含铈渣样中铈含量的测定提供途径,具有操作简便、快捷,实验结果准确可靠的特点。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0008] 一种基于硫酸亚铁铵滴定法测定含稀土冶金渣中铈含量的检测方法,具体步骤如下:

[0009] 第一步、取适量 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2-\text{MgO}$ 渣样,加入去离子水和适量酸溶液,加热至渣样溶解完全后取下,冷却至室温。以一定稀释倍数向溶解后的溶液添加蒸馏水作为待测溶液。

[0010] 第二步、取部分待测溶液加入AR级磷酸,冷却至室温;再加入(5+95)硫酸溶液摇匀;

[0011] 第三步、第二步中所得溶液出现紫红色,加入质量浓度为1%的尿素并滴加亚硝酸钠至紫红色消失并过量2滴;第二步中所得溶液不出现紫红色,直接开始第四步;

[0012] 第四步、向上一步所得溶液中加入2滴苯代邻氨基苯甲酸试剂,溶液变为紫红色;用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液颜色由紫红色变为亮黄色,且30s内不褪色;记录滴定过程所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积为V。

[0013] 计算氧化铈的含量:

$$[0014] \quad w = \frac{V \cdot c \times 172.12 \cdot f}{m \times 1000} \times 100$$

[0015] 式中:w——二氧化铈的质量分数,%;

[0016] V——渣样消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,mL;

[0017] c——硫酸亚铁铵标准溶液的质量浓度,mol/L;

[0018] 172.12——二氧化铈的相对分子质量;

[0019] m——消耗渣样的质量,g;

[0020] f——稀释倍数。

[0021] 所述每1g渣样加入1~2mL去离子水和10~15mL酸溶液。

[0022] 所述酸溶液为AR级盐酸与AR级硝酸按体积比5:1混合的酸溶液。

[0023] 所述第一步中加热的温度控制在30℃~50℃;加热10~15min。

[0024] 所述第二步中部分待测溶液、AR级磷酸、(5+95)硫酸溶液以及第三步中尿素的体积比为1:1:5:1,且(5+95)硫酸溶液的质量分数为48%~50%。

[0025] 所述苯代邻氨基苯甲酸试剂质量浓度为0.2%。

[0026] 所述硫酸亚铁铵标准溶液为0.015mol/L硫酸亚铁铵标准溶液。

[0027] 本发明采用AR级盐酸与AR级硝酸按体积比5:1混合的酸溶液,在温度30℃~50℃的水浴锅内加热10~15min左右对渣样进行溶解,最大程度抑制溶解过程中铈离子的挥发。通过改变酸溶方式,以实现含铈冶金渣系中铈含量的准确检测,提高检测精度。首次将硫酸亚铁铵滴定法用于冶金渣系中氧化铈含量的检测分析。

[0028] 本发明的有益效果:本发明在已有硫酸亚铁铵滴定法的基础上,为确定溶样过程对滴定过程的影响,从溶样时所用酸浓度、溶样温度和溶样时长等方面对滴定结果进行研究,确定最佳试验条件。本发明所述的方法与传统硫酸亚铁铵滴定法相比,安全性高,溶解渣样更彻底,检测结果更为精确,为含铈渣系中铈含量的测定提供有效途径。

## 附图说明

[0029] 图1溶解用酸的浓度与渣样溶解量的关系;

[0030] 图2各成分样品的分析结果。

## 具体实施方式

[0031] 实施例1

[0032] 本实施例1中取1.0000g的含稀土冶金渣CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-MgO渣样1于锥形瓶中,加

1mL蒸馏水湿润试料。因为不同的酸对含铈渣样的溶解能力不同,当盐酸—硝酸体积比为5:1且盐酸用量大于5mL时,样品溶解效果更好,溶解速率快,且硝酸溶解铈化合物对铈的价态无影响。根据溶解用酸适当过量的原则,向其中加入10mL盐酸、2mL硝酸低温加热至渣样溶解。分别选用盐酸(AR)—硝酸(AR)混合酸、稀释5倍的混合酸和稀释10倍的混合酸,按照试验方法对渣样进行溶解试验。采用稀释后的混合酸对渣样进行分解时,样品溶解效果并不好,出现溶解不完全现象。相反地,选用盐酸(AR)—硝酸(AR)混合酸对渣样进行溶解试验时,渣样溶解完全。试验结果如图1所示。因此,试验选择加入10mL盐酸(AR),2mL硝酸(AR)对样品进行溶解。并将其置于水浴锅中在温度50℃的水浴锅内加热10min左右,直至渣样溶解完全后取下,冷却至室温。本研究设计温度梯度和时间梯度对酸溶结果进行了研究,结果如表1所示。发现当加热时间为15min时,随着加热温度的升高,滴定结果越偏离已知值且偏低;并且在相同的加热温度下,加热时长越长滴定结果越低,与已知值相差越大。因此溶解样品时采用中低温度为宜,若温度过高则在样品未溶解完全时,可使反应瓶中的水分蒸干,导致反应瓶中的温度过高,而使盐酸和硝酸蒸发,盐酸烟的挥发可把样品中的部分 $Ce^{4+}$ 带走,造成滴定结果偏低。溶解样品时采用的加热时长在10~15min左右为宜,若时间过短,渣样不能完全酸溶;若时间过长也会导致水分的大量流失,从而使盐酸挥发带走样品中的部分 $Ce^{4+}$ 。取冷却后的溶液于100ml容量瓶中,并用蒸馏水稀释至刻度,作为待测溶液使用。取10ml待测溶液于锥形瓶中,加入10ml磷酸(AR)进一步提取铈离子,在室温中稍冷后再加入50mL(5+95)硫酸溶液摇匀,在冷水浴中冷却至室温,保证铈离子处于一个酸性环境。此时溶液并无紫红色出现,因此直接向所得溶液中加入2滴质量浓度为0.2%的苯代邻氨基苯甲酸试剂,溶液摇匀后呈紫红色,这是因为指示剂会被待测溶液中的少许 $Ce^{4+}$ 氧化而呈现紫红色。再用0.015mol/L硫酸亚铁铵标准溶液滴定待测液,在加入硫酸亚铁铵溶液后, $Fe^{2+}$ 与待测液中 $Ce^{4+}$ 发生氧化还原反应,此时滴定终点的溶液呈现 $Fe^{3+}$ 的亮黄色,并且 $Ce^{4+}$ 也是橙黄色,当反应溶液由紫红色变为亮黄色,且30s内不褪色即为滴定终点。记录滴定过程所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积为V。根据实验测得硫酸亚铁铵标准溶液的消耗量 $V=7.30mL$ ,将其结果带入下式中计算氧化铈的含量:

$$[0033] \quad w = \frac{V \cdot c \times 172.12 \cdot f}{m \times 1000} \times 100$$

[0034] 式中:w——二氧化铈的质量分数,%;

[0035] V——样品消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,mL;

[0036] c——硫酸亚铁铵标准溶液的质量浓度,mol/L;

[0037] 172.12——二氧化铈的相对分子质量;

[0038] m——消耗样品的质量,g;

[0039] f——稀释倍数。

[0040] 对本次硫酸亚铁铵标定实验取其平均值可知此次配制的硫酸亚铁铵标准溶液浓度为0.0136mol/L,即上式中c为0.0136mol/L。以一定稀释倍数向溶解后的溶液添加蒸馏水作为待测溶液,此次滴定过程中定容为100mL,但在滴定时取用10mL,因此上式中f为10。将V、c和f带入上式可知 $w_{(CeO_2)}/\% = 13.91\%$ 。

[0041] 表1溶解样品的速率对铈测定值的影响(质量分数%)

	温度	15min		30min	
		已知值	测定值	已知值	测定值
		$w_{(\text{CeO}_2)}/\%$	$w_{(\text{CeO}_2)}/\%$	$w_{(\text{CeO}_2)}/\%$	$w_{(\text{CeO}_2)}/\%$
[0042]	30°C	13.65	13.91	13.65	13.15
	50°C	13.65	13.80	13.65	12.77
	70°C	13.65	11.81	13.65	1.38
	90°C	13.65	0.92	13.65	0.75

## [0043] 实施例2

[0044] 本实施例2中取1.0000g的含稀土冶金渣CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-MgO渣样2于锥形瓶中,加1mL蒸馏水湿润试料。加入12.5mL盐酸(AR),2.5mL硝酸(AR)对样品进行溶解。并将其置于水浴锅中在温度50°C的水浴锅内加热12min左右,直至渣样溶解完全后取下,冷却至室温。取冷却后的溶液于100ml容量瓶中,并用蒸馏水稀释至刻度,作为待测溶液使用。取10ml待测溶液于锥形瓶中,加入10ml磷酸(AR)进一步提取铈离子,在室温中稍冷后再加入50mL硫酸溶液摇匀,在冷水浴中冷却至室温,保证铈离子处于一个酸性环境。向所得溶液中加入2滴质量浓度为0.2%的苯代邻氨基苯甲酸试剂,溶液摇匀后呈紫红色,这是因为指示剂会被待测溶液中的少许Ce<sup>4+</sup>氧化而呈现紫红色。再用0.015mol/L硫酸亚铁铵标准溶液滴定待测液,在加入硫酸亚铁铵溶液后,Fe<sup>2+</sup>与待测液中Ce<sup>4+</sup>发生氧化还原反应,此时滴定终点的溶液呈现Fe<sup>3+</sup>的亮黄色,并且Ce<sup>4+</sup>也是橙黄色,当反应溶液由紫红色变为亮黄色,且30s内不褪色即为滴定终点。记录滴定过程所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积V=12.40mL,c=0.0136mol/L,f=10,将V、c和f带入上式可知 $w_{(\text{CeO}_2)}/\%=23.63\%$ 。

## [0045] 实施例3

[0046] 本实施例3中取1.0000g的含稀土冶金渣CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-MgO渣样3于锥形瓶中,加2mL蒸馏水湿润试料。试验选择加入10mL盐酸(AR),2mL硝酸(AR)对样品进行溶解。并将其置于水浴锅中在温度30°C的水浴锅内加热15min,直至渣样溶解完全后取下,冷却至室温。取冷却后的溶液于100ml容量瓶中,并用蒸馏水稀释至刻度,作为待测溶液使用。取10ml待测溶液于锥形瓶中,加入10ml磷酸(AR)进一步提取铈离子,在室温中稍冷后再加入50mL(5+95)硫酸溶液摇匀,在冷水浴中冷却至室温,保证铈离子处于一个酸性环境。溶液中没有出现紫红色,则向所得溶液中加入2滴质量浓度为0.2%的苯代邻氨基苯甲酸试剂,溶液摇匀后呈紫红色,这是因为指示剂会被待测溶液中的少许Ce<sup>4+</sup>氧化而呈现紫红色。再用0.015mol/L硫酸亚铁铵标准溶液滴定待测液,在加入硫酸亚铁铵溶液后,Fe<sup>2+</sup>与待测液中Ce<sup>4+</sup>发生氧化还原反应,此时滴定终点的溶液呈现Fe<sup>3+</sup>的亮黄色,并且Ce<sup>4+</sup>也是橙黄色,当反应溶液由紫红色变为亮黄色,且30s内不褪色即为滴定终点,记录滴定过程所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积为V。根据实验测得硫酸亚铁铵标准溶液的消耗量V=11.80ml,计算氧化铈的含量为22.49%。

## [0047] 实施例4

[0048] 本实施例4中取1.0000g的含稀土冶金渣CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-MgO渣样4于锥形瓶中,加2mL蒸馏水湿润试料。试验选择加入10mL盐酸(AR),2mL硝酸(AR)对样品进行溶解。并将其置于水浴锅中在温度50℃的水浴锅内加热10min左右,直至渣样溶解完全后取下,冷却至室温。取冷却后的溶液于100ml容量瓶中,并用蒸馏水稀释至刻度,作为待测溶液使用。取10ml待测溶液于锥形瓶中,加入10ml磷酸(AR)进一步提取铈离子,在室温中稍冷后再加入50mL(5+95)硫酸溶液摇匀,在冷水浴中冷却至室温,保证铈离子处于一个酸性环境。溶液中没有出现紫红色,则向所得溶液中加入2滴质量浓度为0.2%的苯代邻氨基苯甲酸试剂,溶液摇匀后呈紫红色,这是因为指示剂会被待测溶液中的少许Ce<sup>4+</sup>氧化而呈现紫红色。再用0.015mol/L硫酸亚铁铵标准溶液滴定待测液,在加入硫酸亚铁铵溶液后,Fe<sup>2+</sup>与待测液中Ce<sup>4+</sup>发生氧化还原反应,此时滴定终点的溶液呈现Fe<sup>3+</sup>的亮黄色,并且Ce<sup>4+</sup>也是橙黄色,当反应溶液由紫红色变为亮黄色,且30s内不褪色即为滴定终点,记录滴定过程所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积为V。根据实验测得硫酸亚铁铵标准溶液的消耗量V=9.20ml,计算氧化铈的含量为17.53%。

[0049] 本试验采用方法测定的结果与能谱分析结果和荧光光谱结果基本一致,对比结果如表2所示,在图中表示如图2,误差均在1%左右,方法准确可靠。

[0050] 表2样品分析结果(质量分数%)

样品种类	测定值 $w_{(CeO_2)} / \%$		
	SEM-EDS	荧光光谱	本试验采用方法
[0051] 渣样 1	13.65	13.80	13.91
渣样 2	23.42	23.75	23.63
渣样 3	21.70	22.87	22.49
渣样 4	16.54	16.77	17.53

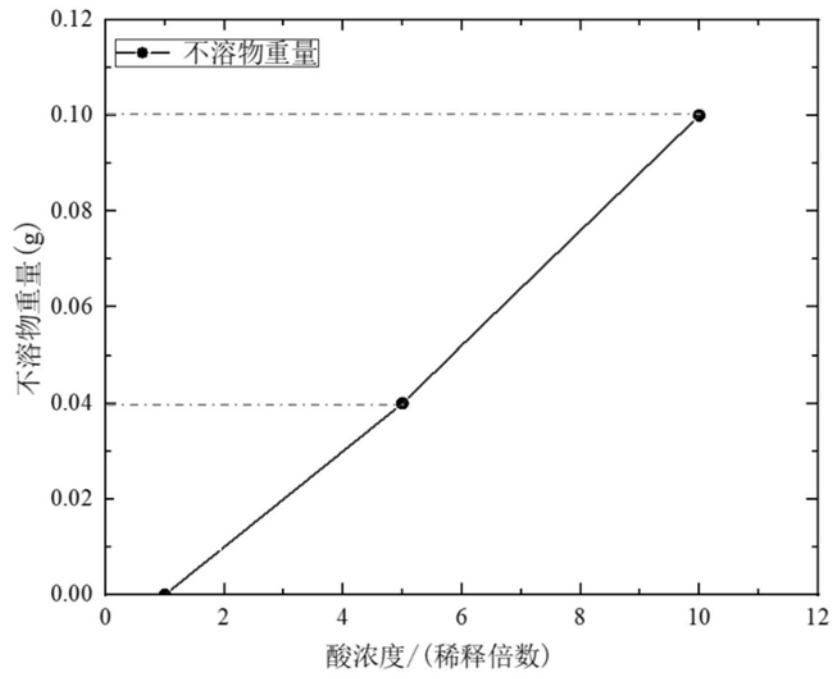


图1

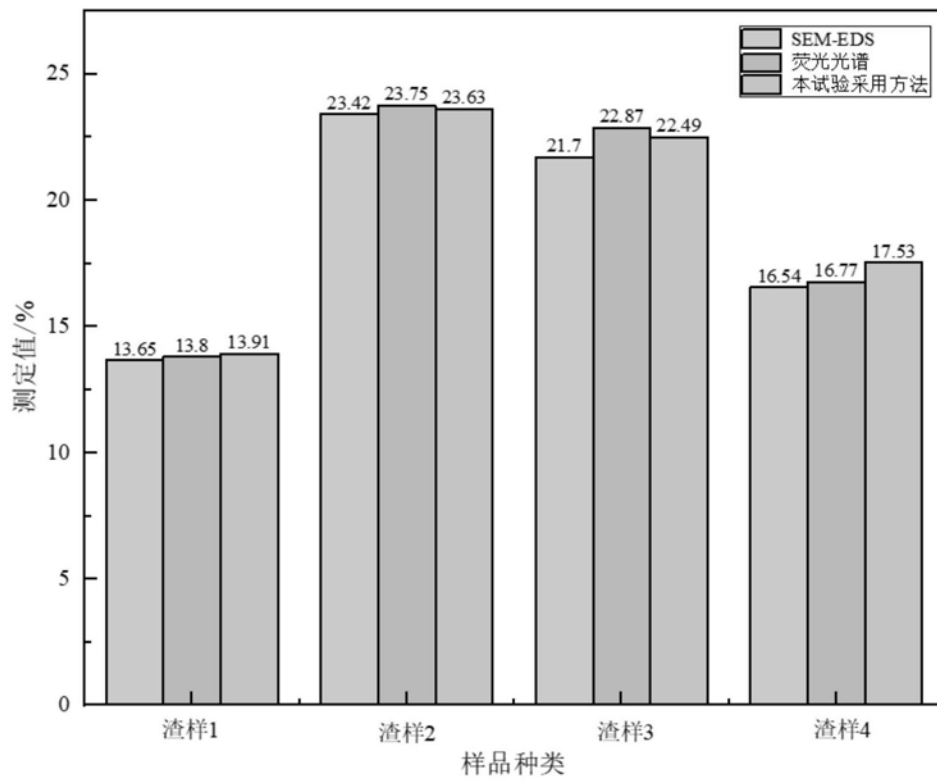


图2