

湿法炼钛铁钒的价态分析

昆明工学院 邱林友

摘要 通过测定体系的平衡电位和加入标准Fe(III)微动平衡后的电位值, 建立方程组。经微机回归演算求解方式组, 得溶液中各价态的含量。

关键词 标准加入, 价态分析, 微动平衡, 解方程组

用硫酸浸取钛铁精矿湿法提炼钛(钛白)时, 溶液中存在Fe与v建立的平衡体系。准确测定该体系中不同价态离子的含量, 对提钛工艺的完善和回收钒、硫酸亚铁等副产品, 具有实际的指导意义。曾经采用过的方法^[1~4], 由于均需预测电对在不同介质中的式量电位和进行容量滴定分析, 操作繁琐。本文直接测定体系的平衡电位, 然后测定加入标准Fe(III)后的电位变化值, 建立方程组。用微机对方程组进行回规演算^[5], 即可求出各价态的确切含量。经对钒-铁新体系进行实际分析, 低价含量、各元素总量与容量滴定法相比, 其相对偏差均小于1.0%。

1 方法原理

溶液中存在 $2\text{Fe}^{3+} + \text{V}^{3+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{V}^{5+}$ 时, 根据奈氏方程有:

$$E_q = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + S_1 \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (1)$$

$$E_q = E_{\text{V}^{5+}/\text{V}^{3+}}^0 + S_2 \ln \frac{[\text{V}^{5+}]}{[\text{V}^{3+}]} \quad (2)$$

向体系中加入极微量的Fe(III)标液微动平衡, 忽略离子强度、温度等的变化, 并假定各电对均很快在电极上达到平衡, 则有:

$$E_i = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + S_1 \ln \frac{V_0 [\text{Fe}^{3+}] + C_s \Sigma V_i - \Sigma X_i}{V_0 [\text{Fe}^{2+}] + \Sigma X_i}$$

(3)

$$E_i = E_{\text{V}^{5+}/\text{V}^{3+}}^0 + S_2 \ln \frac{V_0 [\text{V}^{5+}] + \Sigma X_i}{V_0 [\text{V}^{3+}] - \Sigma X_i} \quad (4)$$

其中, E_q 为体系的原始平衡电位, E^0 为电对的式量电位, S_1 、 S_2 是与法拉第常数、气体常数、绝对温度和电子得失数有关的常数, C_s 为Fe(III)标液的浓度, ΣX_i 为反应的总摩尔数, V_i 为第*i*次加入标准Fe(III)的体积, E_i 为第*i*次加入Fe(III)后体系的电位。

将(3)-(1), (4)-(2)整理得

$$\Delta E_i = S_1 \ln \frac{V_0 [\text{Fe}^{3+}] + C_s \Sigma V_i - \Sigma X_i}{V_0 [\text{Fe}^{2+}] + \Sigma X_i} - S_1 \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (5)$$

$$\Delta E_i = S_2 \ln \frac{V_0 [\text{V}^{5+}] + \Sigma X_i}{V_0 [\text{V}^{3+}] + \Sigma X_i} - S_2 \ln \frac{[\text{V}^{5+}]}{[\text{V}^{3+}]} \quad (6)$$

加入*i*次Fe(III)代入(5)、(6)式即可得2*i*个方程并有*i*+4个未知数, 当*i*≥4时, 用微机作回归演算求解方程组即可求出各离子的确切含量。本文试验结果, *i*≥7时, 其回归结果与容量滴定法相比, 低价含量及各元素总量的相对偏差均小于1.0%。

收稿日期: 1991-07-02

2 实验

2.1 仪器和试剂

VJ-25型高电势直流电位差计, 501型超级恒温槽, 232型饱和甘汞电极, 自制玻璃电解池(内有-Pt电极), 10ml微量滴定管(分度0.05ml), IBM计算机。试剂均为分析纯。

2.2 样品分析

取湿法提取钛白和钛的研究液进行实际分析。按原理的方法测定未知液的平衡电位, 然后加入标准Fe(III), 测定加入不同体积时未知液电位。将所测数据输入预制好程序的微机中作回归演算, 即可求出各价态的确切含量。测定结果满意, 见表1。

表1 未知液中Fe(II, III)与(III, IV)的测定

样号	[H ₂ SO ₄] (mol/L)	EQ (伏)	Fe(II) (mol/L)	Fe(III) (mol/L)	V(III) (mol/L)	V(IV) (mol/L)	CFe ³⁺ +V ⁵⁺ (mol/L)*	TFe (mol/L)*	Tv (mol/L)*
1	2.0	0.6038	0.6432	0.3348	0.0068	0.0031	0.6395	0.9731	0.0038
2	3.0	0.6129	0.5210	0.4238	0.0091	0.0064	0.5221	0.9524	0.0066
3	4.0	0.6439	0.3438	0.5184	0.0091	0.0085	0.3415	0.8544	0.0084

注 Cs=0.100mol/l Vb=50.00mol. * -容量滴定 温度=20℃

3 结论

a. 本法应用范围浓度 $\geq 10^{-4}$ mol/l, 与容量法相比, 低价含量及各元素总量的相对偏差小于1.0%, 满足生产和科研的实际需要。

b. 由于采用微机处理数据的标准加入

法, 因而分析速度快, 简便易行。

参考文献

- 1 裘晓滨等, 中南矿冶学院学报, 1983, 14(1):96
- 2 邱林友等, 中南矿冶学院学报, 1989, 20(1):100
- 3 赵新邦等编, 数值方法在分析化学中的应用, 长沙: 中南工业大学出版社, 1987

稀土微肥无毒效益好

1991年3月15日, 国务院稀土领导小组在新闻发布会上说, “七五”期间, 全国稀土农用新技术得到大面积推广, 共增产粮、油、棉、豆10亿kg, 食糖20万t, 提高经济效益10亿元。

我国70年代初就开始了稀土农用的研究, 迄今这项试验遍及全国。实验表明, 稀土元素的投入产出比, 粮食为1:7, 可使粮食增产6%~15%; 经济作物达1:10以上, 可使之增产8%~15%。既可改善农产品品质, 增加外观商品价值, 又可降低农产品中有机农药的残留量和增强抗病防病能力。

1980~1985年, 全国稀土农用协作网对农用稀土的辐射和毒性、农用稀土化合物的致突变效应和对动物生殖功能的影响、施用稀土后农产品中稀土含量, 进行了系列研究, 得出结论是: 农用稀土不会对人和环境造成危害, 是安全可行的。据上述结论, 赣州有色冶金研究所研制出稀土丰产素, 在混合稀土硝酸盐的基础上, 根据作物生长的需要, 针对性地加入了一些对人畜无害的微量元素, 施用后的投入产出比均在1:9以上, 甚至达到1:100。

(冯拔贤)