717强碱性阴离子交换树脂静态交换分离铬及在含铬耐火材料标准分析中的应用

司马柳如

（攀枝花钢铁研究院）

经阴离子交换树脂交换后，硅、铁、铝、钛、钙、镁、锰(Ⅱ)、镍、钴、钒、磷等可定量地留在溶液中[1,2]。本文在拟定含铬耐火材料分析方法国家标准时，对静态交换分离铬的介质、酸度，搅拌时间及树脂量选择等因素做了试验，100mg铬经静态交换后，其除铬率仍在99%以上。应用于含铬耐火材料中铝、铁、钛的标准分析，经部级签定，其效果不亚于BS1902 part 2 C(1974) 中的 Amberlite 液体树脂，与国内外同类标准相比，达到先进水平。

（一）试　验

1．主要试剂

717强碱性阴离子交换树脂：先将干树脂用蒸馏水反复浸泡过夜，然后以稀盐酸(0.5—1N)浸泡2—3次，每次1—2h。再用水倾洗、过滤，洗至滤液无氯离子，备用。

2．熔融中铬的氧化与浸取介质的关系

在待分离铬的试液中加入一定量树脂，搅拌，铬以$Cr(VI)Cr_2O_7^{2-}$形式吸附于树脂上，过滤后可与其它元素分离。因此，使试液中的铬呈六价是用树脂分离铬的首要条件。为此，对试样熔块在不同浸取液中铬呈现的价态进行了考查。将试样熔块分别用80mL2.25N的硫酸和盐酸浸取后定容250mL。分取部分试液，不经氧化，用亚铁容量法测定铬为浸取液中六价铬含量，求得铬的氧化率，结果见表1。由表可知，用硼酸-无水碳酸钠熔样，硫酸浸取，99%以上的铬以六价状态存在。如以盐酸浸取，铬的氧化率为70—95%，故采用静态离子交换除铬，其试样的浸取液最好用硫酸。

3．试验方法

取一定量重铬酸钾，溶于50mL 0.5N硫酸溶液中，加717强碱性阴离子交换树脂10g（约2勺），搅拌3min，以中速滤纸过滤，用0.5%硫酸溶液洗杯子三次，洗树脂8—10次，滤液用100mL容量瓶承接，加10mL10%硫酸钠溶液，以水定容至刻度，混匀，用原子吸收法测定滤液中的残余铬。

4．静态交换分离铬的酸度试验

取100mg $K_2Cr_2O_7$（含铬35.36mg）直接溶解在不同酸度的50mL硫酸中，按试验方法测其残余的铬量。结果表明：硫酸介质分离铬，其酸度0.5N以下最佳，除铬率可达99%以上，残余铬为微克量，不干扰铝、铁、钛的测定，当酸度增大时除铬率下降。

5．静态交换分离铬搅拌放置时间

按试验方法，只改变搅拌放置时间，

熔融中铬的氧化与浸取介质的关系 表 1

浸取介质	熔融物	熔融物中含铬量 mg	浸取液中测出的铬量 Cr^{6+}, mg	氧化率 %
HCl	$K_2Cr_2O_7$ 80mg	28.28	25.85	91.40
HCl	Cr_2O_3 80mg	54.73	52.10	95.19
HCl	$K_2Cr_2O_7$ 80mg（直接溶解）	28.28	24.30	85.93
HCl	镁铬砖BHO143—1 500mg	52.75	36.90	69.95
H_2SO_4	Cr_2O_3 100mg	68.42	68.16	99.62
H_2SO_4	$K_2Cr_2O_7$ 100mg	35.36	35.47	100.32
H_2SO_4	镁铬砖BHO143—1 500mg	52.75	52.47	99.46

考查除铬效果，结果表明，溶液与树脂接触时间愈长，除铬率愈低，这是因为树脂本身有还原性，若Cr^{6+}被还原则不能被交换，且酸度愈大，这种还原作用愈容易进行，搅拌3 min立即过滤，10min内可完成过滤洗涤操作，除铬效果最好。其除铬率在99%以上。

6．树脂量的选择

固定树脂量，随着所除铬量的增加，残余铬量也增加，因此有必要研究树脂量的选择。分别取100和150mg$K_2Cr_2O_7$标液于50mL 0.5N硫酸介质中，加入不等量的树脂，按试验方法考查残余铬，从中找出最佳的除铬树脂量，见表2—3。

按表2，3计算，可得出三件规律：

（1）按1 g树脂能除5 mg$K_2Cr_2O_7$中的铬(1.75mg)计算，其残余铬可控制在100－200μg。如表2中加20,25 g树脂。

（2）按1g树脂能除6—7mg$K_2Cr_2O_7$中的铬（2～2.5mg）计算，其残余铬可控制在200～250μg。如表2中加14～18 g树脂，表3中加25～30 g树脂。

100mg $K_2Cr_2O_7$除铬时树脂量的选择 表 2

加入铬量, mg		加树脂量, g	残余铬, μg
$K_2Cr_2O_7$	相当Cr^{6+}		
100	35.36	5	708
100	35.36	6	488
100	35.36	8	408
100	35.36	10	315
100	35.36	12	299
100	35.36	14	244
100	35.36	16	259
100	35.36	18	236
100	35.36	20	189
100	35.36	25	167

150mg $K_2Cr_2O_7$除铬时树脂量的选择　　表 3

加入铬量，mg		加树脂量，g	残余铬量，μg
$K_2Cr_2O_7$	相当Cr^{6+}		
150	53.04	5	850
150	53.04	8	535
150	53.04	10	472
150	53.04	12	425
150	53.04	14	330
150	53.04	16	338
150	53.04	18	330
150	53.04	20	315
150	53.04	25	252
150	53.04	30	232

（3）按1g树脂能除10mg$K_2Cr_2O_7$中的铬(3.5mg)计算，其残余铬为300～340μg。如表3中加14～20g树脂。

为进一步验证这三条规律，对20-150 mg $K_2Cr_2O_7$中的铬作除铬试验。结果列于表4。残余铬均符合这三条规律。

加树脂量的规律验证　　表 4

加铬量，mg		按规律1计算		按规律2计算		按规律3计算	
$K_2Cr_2O_7$	相当Cr^{6+}	加树脂 g	残铬 μg	加树脂 g	残铬 μg	加树脂 g	残铬 μg
20	7.07	4	143	3	222	2	310
40	14.14	8	159	6	215	4	310
60	21.21	12	151	9	238	6	310
80	28.28	16	167	12	222	8	318
100	35.36	20	182	14	230	10	318
150	53.04	30	182	21	270	15	326

（二）静态交换除铬在EDTA容量法测定铝中的应用

分析步骤：称取0.2500g试样（随同试样做空白）放入预先盛有5g硼酸－无水碳酸钠混合熔剂的铂金坩埚中，混匀，再覆盖1g混合熔剂，加盖，于1100℃高温炉内熔40—60min，取出坩埚，冷却。放入预先加热的盛有80mL硫酸（5＋75）的400mL烧杯中加热浸取。以少量水洗出坩埚，继续煮沸1—2min，冷至室温，移入250mL容量瓶中，以水稀至刻度，混匀。

吸取试液100mL，加入717强碱性阴离子交换树脂10g（约2勺，10g树脂含水2—3g）搅拌3min立即过滤，用0.5%硫酸洗杯子三次，洗树脂8～10次，控制滤液体积120mL左右。加10mL10%苦杏

仁酸，搅拌，加足量EDTA（0.02M）并过量5—10mL，加1—2滴1%酚酞指示剂，以40%氢氧化钾调至红色刚出现，立即以盐酸（1+1）调至红色褪尽并过量3—5滴，此时pH 3—4。煮沸5min，取下加20mL pH5.5的乙酸-乙酸钠缓冲液，冷至室温，加0.1%半二甲酚橙指示剂8—9滴，用0.01或00.2M锌标准溶液滴定至溶液由黄到红为终点（不计读数）。加1g氟化铵，搅匀，煮沸5min，冷至室温，补加半二甲酚橙指示剂2～4滴。以锌标准溶液滴定至与第一次终点颜色一致的红色为终点，计算氧化铝量。

除铬试液也可用邻二氮杂菲光度法测定三氧化二铁和二安替比林甲烷光度法测定二氧化钛。本文不再详述。

测铝方法数据考核见表5，为七家实验室分别做的263个数据，取各家平均值列出，其重现性及准确度均达国家标准误差要求。

测铝方法数据考核 表5

试验室＼试样	镁铬砖 1*	镁铬砖 4*	高铬镁铬砖 5*	电熔料 6*	镁铬标样 BHO 143—1	英国标样 镁铬砖 BS 369*	英国标样 低硅镁铬砖 BS 396*
1	5.83	3.00	14.51	9.00	7.41	14.72	5.59
2	5.89	2.96	14.53	9.01	7.43	14.67	5.64
3	5.98	3.13	14.89	9.16	7.47	14.64	5.61
4	5.96	3.12	14.43	9.05	7.40	14.69	5.67
5	5.99	3.16	14.77	9.15	7.44	14.69	5.67
6	5.97	3.19	14.57	9.02	7.38	14 69	5.67
7	5.98	3.12	14.53	9.05	7.40	14.74	5.67
h	49	50	49	50	50		
$\overline{X}$	5.93	3.08	14.58	9.05	7.42		
S	0.090	0.093	0.16	0.086	0.062		
标准值					7.42	14.70	5.73

（三）结 语

1．717强碱性阴离子交换树脂静态除铬，具有快速（10min内可完成除铬操作）。简便（只需搅拌3min），有效（控制0.5N以下硫酸酸度，除铬率达99%以上）等优点。微克量的残余铬对铝、铁、钛的测定均无妨。用于标准分析，经多家试验考核，测定误差达国标要求。对厂矿的生产分析更具有实用价值。

2．试验所得对除铬树脂量计算的三条规律，扩大了树脂静态交换除铬，在化学分析中的应用具有较大意义。

致谢：本文试验由洛阳耐火材料研究所宋玉琴工程师验收，部分原子吸收数据由周素仁工程师协助完成，在此一并致谢。

参 考 文 献

〔1〕西北地质科学研究所，铬铁矿石分析，地质出版社，1977，P34—41
〔2〕BS 1902 Part 2C（1974）.洛耐所译