



中华人民共和国国家标准

GB/T 1508—2002
代替 GB/T 1508—1979

锰矿石 全铁含量的测定 重铬酸钾滴定法和邻菲罗啉分光光度法

Manganese ores—Determination of total iron content—
Potassium dichromate titrimetric method and 1,10-
phenanthroline spectrophotometric method

2002-09-11 发布

2003-04-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

在《锰矿石》总标题下包括若干独立部分,本部分是其中的一部分。

本部分包括方法一重铬酸钾滴定法和方法二邻菲罗啉分光光度法。方法一在 GB/T 1508-1979 的基础上放弃了有汞法,而采用无汞法;方法二在技术内容上修改采用 ISO 9292:1988。

方法一与 GB/T 1508-1979 的主要变化如下:

- 由于汞盐的污染,放弃了有汞法,而采用无汞法,且用中性红作指示剂;
- 将试样分解方法改为盐酸溶解、回渣处理。

方法二修改采用国际标准 ISO 9292:1988,其主要变化如下:

- 称样量与分取试液体积有所不同;
- 测定范围(质量分数)为 0.10%~3.00%。

本部分由原国家冶金工业局提出。

本部分由冶金工业信息标准研究院归口。

本部分起草单位:桂林矿产地质研究院。

本部分主要起草人:靳晓珠、杨仲平、施意华。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 1508—1979。

美析仪器
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

锰矿石 全铁含量的测定

重铬酸钾滴定法和邻菲罗啉分光光度法

警告——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本部分规定了用重铬酸钾滴定法和邻菲罗啉分光光度法测定全铁含量的原理、试剂和材料、仪器、取制样、分析步骤、结果计算等。

本部分适用于钒含量(质量分数) $<0.02\%$ 的锰矿石和锰精矿中全铁含量的测定,测定范围(质量分数):方法一 重铬酸钾滴定法为 $2.00\% \sim 25.00\%$,方法二 邻菲罗啉分光光度法为 $0.10\% \sim 3.00\%$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 2011 散装锰矿石取样、制样方法

GB/T 14949.8-1994 锰矿石化学分析方法 湿存水量的测定

3 方法一 重铬酸钾滴定法

3.1 原理

试料用盐酸分解,残渣用焦硫酸钾熔融,浸取后用氨水将铁沉淀分离,用盐酸将沉淀溶解,加热试液至近沸,用二氯化锡将大部分三价铁还原,以中性红为指示剂,用三氯化钛将剩余三价铁还原至蓝色褪去并稍过量,冷却后,用重铬酸钾溶液氧化过量的三氯化钛至溶液呈稳定蓝色,以二苯胺磺酸钠为指示剂,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至紫色为终点,计算全铁含量。

3.2 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水。

- 3.2.1 焦硫酸钾。
- 3.2.2 氟化钠。
- 3.2.3 氢氟酸($\rho 1.14 \text{ g/mL}$)。
- 3.2.4 盐酸($\rho 1.19 \text{ g/mL}$)。
- 3.2.5 磷酸($\rho 1.70 \text{ g/mL}$)。
- 3.2.6 氨水($\rho 0.88 \text{ g/mL}$)。
- 3.2.7 盐酸(1+1)。
- 3.2.8 盐酸(1+2)。
- 3.2.9 盐酸(1+4)。
- 3.2.10 盐酸(1+50)。
- 3.2.11 硫酸(1+1)。
- 3.2.12 磷酸(1+1)。

- 3.2.13 硫-磷混酸:将 150 mL 硫酸($\rho=1.84\text{ g/mL}$)缓慢加入 500 mL 水中,冷却后加入 150 mL 磷酸(3.2.5),用水稀释至 1 000 mL,混匀。
- 3.2.14 氨水(1+50)。
- 3.2.15 过氧化氢(体积分数为 30%)。
- 3.2.16 二氯化锡溶液(100 g/L):称取 10 g 二氯化锡($\text{SnCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$),加入 20 mL 盐酸(3.2.4),加热溶解,冷却后用水稀释至 100 mL,混匀。
- 3.2.17 三氯化钛溶液(1+3):取 10 mL 三氯化钛溶液(15%~20%),加入 30 mL 盐酸(3.2.8),混匀。
- 3.2.18 重铬酸钾标准滴定溶液
- 3.2.18.1 溶液甲[$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.05\text{ mol/L}$]:称取 2.451 7 g 预先在 150℃干燥 2 h 并置于干燥器中冷却至室温的基准重铬酸钾于 300 mL 烧杯中,加入 100 mL 水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液 1 mL 相当于 0.002 792 g 铁。
- 3.2.18.2 溶液乙[$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.02\text{ mol/L}$]:称取 0.980 7 g 预先在 150℃干燥 2 h 并置于干燥器中冷却至室温的基准重铬酸钾于 300 mL 烧杯中,加入 100 mL 水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液 1 mL 相当于 0.001 117 g 铁。
- 3.2.19 铁标准溶液:称取 1.000 0 g 高纯金属铁(99.99%)或 1.430 0 g 预先在 105℃~110℃干燥 2 h 并置于干燥器中冷却至室温的高纯三氧化二铁(99.99%)于 200 mL 烧杯中,加入 50 mL 盐酸(3.2.7),低温加热溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液 1 mL 相当于 1 mg 铁。
- 3.2.20 中性红指示剂溶液(1 g/L)。
- 3.2.21 二苯胺磺酸钠指示剂溶液(2 g/L)。

3.3 仪器

分析中使用通常的实验室仪器。

3.4 取制样

按照 GB/T 2011 规定进行取制样,试样应通过 0.080 mm 筛孔。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料量

按表 1 称取风干试料,精确至 0.000 1 g。

同时称取风干试料,按 GB/T 14949.8—1994 测定湿存水含量。

表 1

全铁含量(质量分数)/%	试料量/g
2.00~10.00	1.00
>10.00~25.00	0.50

3.5.2 空白试验

移取 10.00 mL 铁标准溶液(3.2.19),随同试料进行空白试验。

3.5.3 测定

3.5.3.1 将试料(3.5.1)置于 200 mL 烧杯中,以水润湿,加入 15 mL 盐酸(3.2.4),盖上表面皿,低温加热至大部分样品溶解,加入 30 mL~40 mL 水,用加有少量纸浆的中速滤纸过滤,用热盐酸(3.2.10)及热水洗净烧杯,并各洗沉淀 4 次~5 次,滤液及洗液收集于 300 mL 烧杯中,留作主液。

将滤纸连同残渣移入铂坩埚中,低温碳化,灰化,于 600℃~700℃灼烧,冷却,以水润湿,加入 3 滴~4 滴硫酸(3.2.11),5 mL~6 mL 氢氟酸(3.2.3),缓慢蒸发至冒尽三氧化硫白烟。加入 2 g 焦硫酸钾(3.2.1),加盖于 650℃~700℃熔融至透明,冷却后将坩埚置于主液中加热浸取,用水洗出坩埚,滴加 1 滴~2 滴过氧化氢(3.2.15),混匀,滴加氨水(3.2.6)至氢氧化铁沉淀完全并过量 5 mL,加热至沸,取下,待沉淀静置下来后用快速滤纸过滤,用热氨水(3.2.14)及热水各洗 4 次~5 次,用 20 mL 热盐酸

(3.2.7) 分次将沉淀溶解于原烧杯中,用热盐酸(3.2.10)及热水洗净 Fe^{3+} 。

3.5.3.2 将试液加热至近沸,滴加二氯化锡溶液(3.2.16)至浅黄色,立即滴加 2 滴中性红指示剂溶液(3.2.20),滴加三氯化钛溶液(3.2.17)至蓝色褪去并过量 2 滴~3 滴,冷至室温,加入 15 mL 硫-磷混酸(3.2.13),用重铬酸钾标准滴定溶液(3.2.18)滴定至稳定的蓝色(不计读数),加水至约 100 mL,滴加 4 滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液(3.2.21),用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至稳定的紫色为终点。当全铁含量(质量分数) $\leq 10.00\%$ 时,用重铬酸钾标准滴定溶液乙(3.2.18.2)进行滴定;全铁含量(质量分数) $> 10.00\%$ 时,用重铬酸钾标准滴定溶液甲(3.2.18.1)进行滴定。

3.6 结果计算

按式(1)计算试样中的全铁含量(质量分数):

$$w(\text{Fe})(\%) = \frac{(V_1 - V_2)\rho \times 100}{m_s} \times \frac{100}{100 - A} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_1 ——滴定所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定空白试验(3.5.2)所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积(扣除与所加铁标准溶液相当的重铬酸钾标准滴定溶液的体积),单位为毫升(mL);

ρ ——1 mL 重铬酸钾标准滴定溶液相当于铁的量,单位为克每毫升(g/mL);

m_s ——试料量,单位为克(g);

A ——试样中湿存水的质量分数。

3.7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2 允许差

全铁含量(质量分数)	允许差
2.00~5.00	0.10
>5.00~10.00	0.15
>10.00~25.00	0.25

3.8 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- 鉴别试料、实验室的分析日期等资料;
- 遵守本标准规定的程度;
- 分析结果及其表示;
- 测定中观察到的异常现象;
- 对分析结果可能有影响本标准未包括的操作,或者任选的操作。

4 方法二 邻菲罗啉分光光度法

4.1 原理

试料用盐酸分解,残渣用焦硫酸钾熔融,用盐酸羟胺将三价铁还原成二价铁,在 pH4~5 的酸度下,二价铁与邻菲罗啉形成红色配合物,于波长 510 nm 处测量吸光度,计算全铁含量。

4.2 试剂和材料

除非另有说明,分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水。

4.2.1 焦硫酸钾。

4.2.2 氢氟酸($\rho 1.14 \text{ g/mL}$)。

4.2.3 盐酸($\rho 1.19 \text{ g/mL}$)。

4.2.4 盐酸(1+5)。

4.2.5 硫酸(1+1)。

4.2.6 盐酸羟胺溶液(100 g/L)。

4.2.7 邻菲罗啉溶液(5 g/L):称取 5 g 邻菲罗啉,加入 100 mL 乙醇溶解,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.2.8 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:称取 450 g 无水乙酸钠溶解于 500 mL 水中,加入 240 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.2.9 铁标准溶液:

4.2.9.1 称取 1.000 0 g 高纯金属铁(99.99%)或 1.430 0 g 预先在 105 C~110 C 干燥 2 h 并置于干燥器中冷却至室温的高纯三氧化二铁(99.99%)于 200 mL 烧杯中,加入 50 mL 盐酸(1+1),低温加热溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液 1 mL 相当于 1 mg 铁。

4.2.9.2 移取 25.00 mL 铁标准溶液(4.2.9.1)于 500 mL 容量瓶中,加入 25 mL 盐酸(1+1),用水稀释至刻度,混匀,此溶液 1 mL 相当于 50 μ g 铁。

4.3 仪器

分析中使用通常的实验室仪器

4.4 取制样

按照 GB/T 2011 规定进行取制样,试样应通过 0.080 mm 筛孔。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料量

按表 3 称取风干试料,精确至 0.000 1 g。

同时称取风干试料,按 GB/T 14949.8-1994 测定湿存水含量。

表 3

全铁含量(质量分数)/%	试料量/g	分取溶液体积/mL
0.10~1.00	1.00	10.00
>1.00~3.00	0.50	5.00

4.5.2 空白试验

随同试料进行空白试验。

4.5.3 测定

4.5.3.1 将试料(4.5.1)置于 300 mL 烧杯中,以水润湿,加入 30 mL 盐酸(4.2.3),盖上表面皿,微热溶解,用温水稀释至约 50 mL,用加有少量纸浆的中速滤纸过滤,沉淀用热盐酸(4.2.4)及热水各洗 4 次~5 次,滤液及洗液收集于 300 mL 烧杯,留作主液。

4.5.3.2 将滤纸连同残渣转入铂坩埚中,低温碳化,灰化,于 500 C~600 C 灼烧,冷却,以水润湿,加入 3 滴~4 滴硫酸(4.2.5),5 mL~6 mL 氢氟酸(4.2.2),缓慢蒸发至冒尽三氧化硫白烟,冷却,加入 2 g 焦硫酸钾(4.2.1),加盖于 650 C~700 C 熔融至清亮,冷却,放入主液中加热浸取,用水洗出坩埚,冷却后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

4.5.3.3 按表 3 分取试液于 100 mL 容量瓶中,加入 50 mL 水,加入 5 mL 盐酸羟胺溶液(4.2.6),混匀,放置 5 min,加入 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(4.2.8),10 mL 邻菲罗啉溶液(4.2.7),室温放置 1 h 或 30 C 水浴放置 15 min,冷却,用水稀释至刻度,混匀,在分光光度计上,用 1 cm 吸收皿,以水为参比,于 510 nm 处测量吸光度,扣除空白试验(4.5.2)所测得的吸光度后,从校准曲线上查出相应的铁量。

4.5.3.4 校准曲线的绘制:分别移取 0 mL,1.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL 铁标准溶液(4.2.9.2)于一组 100 mL 容量瓶中,加入 50 mL 水,以下按 4.5.3.3 进行显色,测量吸光度并绘制校准曲线。

4.6 结果计算

按式(2)计算试样中的全铁含量(质量分数):

$$w(\text{Fe})(\%) = \frac{m_2 \times 10^{-6}}{m_1 \cdot \gamma} \times 100 \times \frac{100}{100 - A} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_2 ——从校准曲线上查得的铁量,单位为微克(μg);

m_1 ——试料量,单位为克(g);

γ ——试液分取比;

A ——试样中湿存水的质量分数。

4.7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表4所列允许差。

表4 允许差

全铁含量(质量分数)	允许差
0.10~0.20	0.02
>0.20~0.50	0.04
>0.50~1.00	0.06
>1.00~3.00	0.10

4.8 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 鉴别试料,实验室的分析日期等资料;
- b) 遵守本标准规定的程度;
- c) 分析结果及其表示;
- d) 测定中观察到的异常现象;
- e) 对分析结果可能有影响本标准未包括的操作,或者任意的操作。