

Potassium Dichromate Method of Total Iron in Iron Ore

Zhansheng Chen, Xuehui Luo, Fenglian Nie, Lu Xie

Gold Geological Institute of CAPF, Langfang
Email: pangzi66123@163.com

Received: Dec. 15th, 2012; revised: Jan. 11th, 2013; accepted: Jan. 20th, 2013

Abstract: Three methods for determination total iron in iron ore were described and compared in this paper. The titanium trichloride, potassium dichromate and neutral red were selected as indicator. At the same time, the temperature, solution acid, medium acid, the selection for indicator and elimination of coexisting were all studied in this experiment, while the hazards posed by mercury was also avoid. At last, the results for analysis standard samples were very satisfactory.

Keywords: Iron Ore; Total Iron; Potassium Dichromate Method

重铬酸钾法测定铁矿石中全铁

陈占生, 罗学辉, 聂凤莲, 谢璐

中国人民武装警察部队黄金地质研究所, 廊坊
Email: pangzi66123@163.com

收稿日期: 2012年12月15日; 修回日期: 2013年1月11日; 录用日期: 2013年1月20日

摘要: 本文简述了测定铁矿石中全铁三种测试方法并进行了对比, 选择了三氯化钛-重铬酸钾-中性红指示剂法, 实验研究了温度、溶样酸、介质酸、指示剂的选择及共存离子的消除, 避免了汞带来的危害, 取样样分析结果非常满意。

关键词: 铁矿石; 全铁; 重铬酸钾法

1. 引言

铁矿石中全铁含量的测量, 经典方法用 HCl 分解铁矿石, 在热 HCl 溶液中, 生成 $\text{Fe}^{3+}(\text{FeCl}_4^-, \text{FeCl}_6^{3-})$ 络离子, 用 SnCl_2 作还原剂, 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 反应式如下: $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- = 2\text{FeCl}_4^{2-} + \text{SnCl}_6^{2-}$, 用氯化汞除去过量的 SnCl_2 , 生成白色丝状的氯化亚汞沉淀, 反应式如下: $\text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{HgCl}_2 = \text{SnCl}_6^{2-} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ (白色)。这种方法适用性强、准确度高, 多年来一直作为标准方法广泛应用于合金、矿石、金属盐类及硅酸盐等中全铁的测定。但 HgCl_2 有剧毒, 每一试液中需加入饱和 HgCl_2 溶液 10 mL (20°C 时 HgCl_2 溶解度为 6%~7%) 约有 480 mg 的汞排入下水道, 远远超出了国家允许排放量 (0.05 mg)。尽管实验后人们尽量将废液稀

释后才排放, 但要达到国家允许的排放标准, 确为不易。排放出的汞通过各种途径沉积在土层和水质中, 造成严重的环境污染。而且, 长期接触二氯化汞会在体内蓄积, 引起慢性中毒, 对测试人员的健康造成危害。为此, 无汞法测定全铁已成为容量法测定的主要趋势, 近年来多种无汞测铁方法已得到发展^[1-6], 有些被列为国家标准^[2]。现有的两个标准 (ISO^[1] 和 GB^[2]) 均以三氯化钛还原剩余的铁 (III), 这样可避免使用二氯化汞, 有效消除了汞污染, 同时两标准均使用稀重铬酸钾溶液氧化过量的三氯化钛, 但指示剂不同, ISO 法用靛蓝 (0.1%), GB 法用钨酸钠 (25%) 为指示剂。当以靛蓝为指示剂时, 滴加三氯化钛使溶液由无色变成蓝色再变成无色, 并过量 2~3 滴, 再用稀重铬酸钾溶

液氧化过量的三氯化钛,直到溶液变成蓝色并稳定最少 5 秒,此时要求溶液的温度应大于 70℃。如果温度为 60℃~70℃,蓝色应稳定 15 秒,这些操作较 GB 法复杂。GB 法采用钨酸钠为指示剂,用三氯化钛滴至溶液呈蓝色,再滴加重铬酸钾至无色即可,一次变色,且对温度无要求。上述操作中,有两个因素会对结果造成偏差:1) ISO 法对温度的要求较严;2) GB 法中溶液由淡蓝色变为无色,颜色对比不是非常强烈,滴加重铬酸钾溶液容易过量或不足。但 ISO 9507 中给出了第二种方法,即用高氯酸氧化过量的三氯化钛。此法最大的优点是消除了因颜色变化而产生的视觉误差,无须指示剂。高氯酸可一次将过量的三氯化钛全部氧化且不会将二价铁再氧化成三价铁,而不影响最终结果,类似于 GB/T 6730.4 中用氯化汞氧化过量氯化亚锡的步骤,有较高的精密度。但此法的缺点是操作要求较高,溶液须迅速加热至沸腾,加入高氯酸搅拌 5 秒立即用 10℃ 以下的水稀释至 300 mL,并迅速冷却至 15℃ 以下。在夏季,完成这样的操作较困难,尤其是进行大批量检验时,对冷却系统要求较高。本文以三氯化钛-重铬酸钾-中性红指示剂法,通过对温度、溶样酸、介质酸、指示剂及共存离子消除的不同条件实验的对比研究,优化了铁矿石中全铁测定条件的条件。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器和试剂

带有滴定管的铁架台

硫磷混酸

SnCl₂ 溶液 10%: 称取 10 克 SnCl₂·2H₂O 溶于 40 ml 浓热的 HCl 中,加水稀释至 100 ml。

TiCl₃ 1.5%: 移取 10 ml 原瓶装 TiCl₃,用(1+1)HCl 稀释至 100 ml。

中性红指示剂(1 g/L)

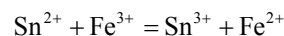
二苯胺磺酸钠指示剂 0.2%

重铬酸钾标准溶液: 准确称取在 150℃ 烘 2 小时的重铬酸钾 3.5119 克,加水溶解后,移入 1000 ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

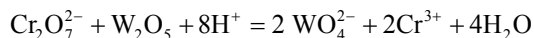
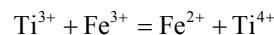
所用试剂均为分析纯。

2.2. 实验原理

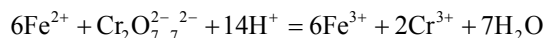
试样用硫磷混酸、盐酸分解,先用二氯化锡还原大部分 Fe³⁺。



以钨酸钠为指示剂,用三氯化钛将 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺。



然后以二苯胺磺酸钠为指示剂,硫酸和磷酸存在下,用 K₂Cr₂O₇ 滴定,此时全部 Fe²⁺ 被氧化成 Fe³⁺:



根据在滴定中所消耗的重铬酸钾标准溶液的体积求得铁含量。

2.3. 实验步骤

准确称取 0.2 克试样于 250 ml 锥形瓶中,加少量水润湿,并摇动使试样不沾瓶底,加入硫磷混合酸 15 ml,置电炉上加热溶解至冒三氧化硫白烟为 1/3~2/3 瓶高度时取下。冷却至室温,加水约 30 ml(最好是热水,以加快焦磷酸转化为磷酸的速度),加盐酸 10 ml,加热至 70℃ 左右,用 15% 二氯化锡还原三价铁至淡黄色,冷却至室温。加中性红指示剂 2~3 滴(空白溶液只加 1 滴),再用三氯化钛溶液还原,由蓝绿色变为无色并过量 1~2 滴,滴加 0.005 mol/L 重铬酸钾标准溶液氧化过量的三氯化钛,使呈现稳定蓝绿色为终点。加水稀释至 120 ml 左右,加 0.5% 二苯胺磺酸钠指示剂 2 滴,用 0.005 mol/L 重铬酸钾标准溶液滴定至稳定的紫红色为终点。

3. 结果与讨论

3.1. 温度与时间的选择

溶矿时温度宜高一些。温度过低,可以看到白烟现象,但不明显,时间也较长,重要的是溶样不完全;温度稍高不仅溶矿时间短,溶矿能力强,可以观察到明显的三氧化硫白烟,且不易产生焦磷酸盐白色沉淀。温度一定时,不同的溶样时间测量结果也有差异,测试数据见表 1。

3.2. 溶样酸的选择

H₃PO₄ 脱水后的缩合产物校正磷酸具有较强的酸性和配位能力,因此 H₃PO₄ 是分解矿石的有效溶剂,而加入 H₂SO₄ 可提高分解的温度,抑制析出焦磷酸盐,从而提高分解能力。磷酸和硫酸的比例,为 1:1 时,

Table 1. Effect for measurement results of different dissolution samle time

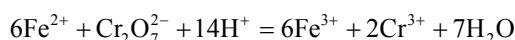
表 1. 不同溶样时间对测定结果的影响

| 铁矿石 | 溶样时间 | 15 分钟 | 20 分钟 | 25 分钟 |
|------------|------|-------|-------|-------|
| 菱铁矿(39.47) | | 38.31 | 39.50 | 39.49 |
| 铁矿(65.75) | | 64.00 | 65.69 | 65.70 |
| 磁铁矿(65.88) | | 63.13 | 65.92 | 65.94 |

有白色沉淀,影响滴定,且结果不稳定;2:1时,有白色沉淀,滴定结果偏高;5:2时,基本无沉淀,滴定结果较准确。

3.3. 介质盐酸浓度的影响

本法测定的主要反应式如下:



从反应式可看出,此滴定反应必须在酸性条件下进行,多次实验结果表明盐酸少于5ml时,还原终点迟缓,大于15ml时滴定终点不够明显。实验最终选取盐酸为10ml,溶液酸度控制在10%~15%。

3.4. 指示剂的选择

在硫-磷-盐酸介质中,采用中性红为三氯化钛还原三价铁的指示剂,其终点变色比较敏锐,但因指示剂本身有色,空白溶液和含铁量低的试液不宜多加,以免妨碍滴定终点的观察。

3.5. 共存离子的影响及消除

矿样中含有硫化物或有机物,应将试样预先在550℃~600℃高温炉中灼烧以除去硫和有机物。若砷和锑含量大于0.5mg时均干扰测定,可将试样在600℃灼烧除去;铜大于1mg,钒大于0.8mg,钼大于1mg,钨和锡大于60mg时均干扰测定,都可采用碱熔分离的方法除去;镍、钴、铬含量高时,由于离子本身具有颜色,使铁(III)还原时不易观察,采用在溶液中加入过量氨水使铁生成氢氧化物沉淀与镍、钴、铬金属离子分离。大量偏硅酸存在时,会吸附和包裹铁离子,使三价铁不易还原完全,结果偏低。可用硫酸-氢氟酸分解试样,以消除影响。

3.6. 其它因素对滴定结果的影响

实验过程中其余因素对滴定结果的影响及相应

的措施如下:

1) 为防止发生氯化亚锡过量的情况,愈是接近淡黄色时,愈要少滴多摇,并用热水冲洗瓶壁。为防止低含量样品出现氯化亚锡过量的情况,不用等到淡黄色再停止还原,可用少量热水冲洗瓶壁后稍冷再改用三氯化钛还原,以防止出现不容改变的系统偏差。

2) 为防止还原颜色不好观察的弊端,分析样品时尽量用较新的三角烧瓶;反复使用过的烧瓶,外表面容易形成一层黑色物质,影响颜色判断。

3) 使用二氯化锡-三氯化钛联合还原剂,应先用二氯化锡还原大部分铁后,在室温下再用三氯化钛还原至终点并稍过量。否则所消耗的三氯化钛在磷酸存在的介质中,易产生磷酸钛白色沉淀,妨碍滴定终点的观察。二氯化锡-三氯化钛还原三价铁后,放置时间过久易被氧化,溶液呈蓝绿色,此时可再滴加三氯化钛使之还原。但用重铬酸钾溶液氧化过量三氯化钛呈现蓝绿色到终点时,应立即用水稀释进行滴定,还原后的 Fe^{3+} 在磷酸介质中极易被氧化,放置太久测定结果偏低,应尽快滴定。

4. 样品分析

测定国家一级标样样品结果和推荐值相一致,见表2。

Table 2. Analytical results for total iron in certified reference materials (n = 5)

表 2. 标准物质中全铁测定结果(n = 5)

| 样品编号 | 矿样类型 | 测定值 | 平均值 | 推荐值 |
|------|------|-------|-------|-------|
| 1 | 菱铁矿 | 39.46 | 39.49 | 39.47 |
| | | 39.63 | | |
| | | 39.50 | | |
| | | 39.41 | | |
| | | 39.45 | | |
| 2 | 铁矿 | 65.77 | 65.73 | 65.75 |
| | | 65.79 | | |
| | | 65.80 | | |
| | | 65.66 | | |
| | | 65.64 | | |
| 3 | 磁铁矿 | 65.83 | 65.92 | 65.88 |
| | | 65.93 | | |
| | | 65.84 | | |
| | | 66.00 | | |
| | | 66.02 | | |

5. 结束语

近年来,为了解决有汞滴定中汞对测试人员和环境的危害,无汞测定铁矿石中全铁法取得了很大的进步和发展。本文以三氯化钛-重铬酸钾-中性红指示剂法,通过对温度、溶样酸、介质酸、指示剂及共存离子消除的不同条件实验的对比研究,优化了无汞测定全铁的分析方法,避免了汞带来的危害,测定结果非常满意。

参考文献 (References)

- [1] ISO 9507, 铁压块中全铁含量分析[S]. 1990.
- [2] GB/T6730.5-2007, 铁矿石全铁含量的测定-三氯化钛还原法[S]. 2007.
- [3] 章志青. 对无汞法测定全铁的改进[J]. 山西冶金, 2004, 1: 38-40.
- [4] 李秀荣. 铁矿石中全铁的测定[J]. 内蒙古林业, 2004, 9: 30-33.
- [5] 陈建亚. 铁矿石中全铁含量的测定-EDTA 滴定法[J]. 福建分析测试, 2004, 12: 1916-1917.
- [6] 冯宇新. 铁矿中全铁量的测定 ISO 法与国标法对比[J]. 分析与检测, 2005, 3: 19-20.