

文章编号 : 0254 - 5357(2007) 05 - 0413 - 03

微波溶样 - 自动电位滴定法测定铁矿石中全铁量

应海松, 王 艳, 廖海平

(北仑出入境检验检疫局, 浙江 宁波 315800)

摘要: 将微波消解溶样技术与自动电位滴定相结合, 用于铁矿石中全铁量的测定, 检测结果与 ISO 9507 方法的结果相符。对微波溶样的时间和压力进行了选择。方法对 4 个不同全铁浓度段的铁矿石国家一级标准物质中的全铁量测定 12 次, 结果的平均值与标准值的相对误差为 0.18% ~ 0.29%, 相对标准偏差为 0.10% ~ 0.18%。方法减少了操作人员的劳动强度, 缩短了分析时间。

关键词: 微波溶样; 自动电位滴定法; 全铁; 铁矿石

中图分类号: O614.811; O652.4; O657.1 文献标识码: B

Determination of Total Iron in Iron Ores by Automatic Potentiometric Titrimetry with Microwave Digestion Sample Treatment

YING Hai-song, WANG Yan, LIAO Hai-ping

(Beilun Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Ningbo 315800, China)

Abstract: A method for the determination of total iron in iron ores by auto-potentiometric titrimetry with micro-wave sample digestion technology is proposed. The results are in agreement with those from ISO 9507 method. The experimental conditions including sample-dissolution time and dissolution pressure are optimized. The method has been applied to the determination of total iron in 4 National Standard Reference iron ore samples with wide range of total iron contents. The results are in agreement with certified values with relative errors of 0.18% ~ 0.29% and precision of 0.10% ~ 0.18% RSD ($n = 12$). The method provides the advantages of high efficiency and low labor intensity.

Key words: microwave digestion; automatic potentiometric titrimetry; total iron; iron ore

全铁含量对铁矿石烧结和炼铁都有着直接的影响, 铁矿石贸易合同中也把全铁含量的约定放在规格要求的第一位, 并制订严格的价格调整条款。目前, 现行的铁矿石中全铁含量测定标准, 无论是国家标准、国际标准还是其他国家的标准, 试样分解大都采用酸或碱溶解, 然后残渣处理, 用还原剂还原, 再用氧化剂氧化过剩的还原剂, 以相关物质为指示剂, 用氧化剂标准溶液滴定, 藉此测定全铁量, 但这种方法步骤繁琐, 检测周期长。微波溶样是一种快速消解试样的新技术, 利用该技术溶解铁矿石, 可以大大缩短样品溶解时间。电位滴定是一种经典化学与现代电子技术相结合的产物, 其商品化仪器的计算机技术应用已非常普及。与化学分析法相比, 微波溶样结合自动电位滴定法测定铁矿中的全铁能成倍缩短检测周期, 并大大提高该类检测的自动化程度。目前, 电位滴定法用于铁矿石全铁测定尚无标准, 但该技术在国外钢铁企业应用广泛, 如分别采用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 K_2MnO_4 为滴定剂的自动电位滴定法^[1-4]、采用络合技术的自动电位滴定法^[5]等。本文采用微波消解样品, 以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

为滴定剂, 利用自动电位滴定技术测定铁矿石中的全铁。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

MDS 2000 微波溶样炉(美国 CEM 公司); 微波溶样炉功率 800 kW, 消解压力 689.48 kPa, 溶样时间 25 min, 保压时间 10 min。

809 型自动电位滴定仪(瑞士万通公司); 配 4 个滴定单元, 自动滴定单元为 50 mL; 10750731 型铂复合电极(瑞士万通公司); 730 型自动样品转换器(瑞士万通公司)。

1.2 主要试剂

浓 HCl; SnCl_2 溶液(100 g/L); 硫 - 磷混酸 ($V_{\text{H}_2\text{SO}_4} : V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 2 : 8$, $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} : V_{\text{H}_3\text{PO}_4} : V_{\text{H}_2\text{O}} = 2 : 3 : 5$); TiCl_3 溶液(15 g/L); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准滴定溶液(0.01667 mol/L)。

1.3 试样制备

按照铁矿取样国际标准 ISO 3082^[6] 制备测试样, 并按 ISO 7764^[7] 对试样进行预干燥。

收稿日期: 2007-01-14; 修订日期: 2007-03-22

基金项目: 宁波出入境检验检疫局科技基金资助(甬 K002-2001)

作者简介: 应海松(1965-), 男, 浙江宁波人, 高级工程师, 主要从事出入境检验检疫工作。E-mail: yinghs@mail.nbptt.zj.cn。

1.4 实验步骤

称取约0.2000 g (精确至0.0001 g)试样于特氟隆材料的消解罐中,加入浓HCl 15 mL、100 g/L SnCl₂溶液2 mL,安装好消解罐并将其放入罐架,连接压力传感器及相关泻压管,按微波溶样炉操作手册设置好相关参数及溶样程序,溶样完毕后需待其温度自然降至室温或采用流水强制冷却。

将消化后的溶液转移至自动电位滴定仪专用烧杯中,并将其放置在自动样品转换器的确定位置,同时在自动样品转换器的特定位置放置盛有电极浸泡清洗液和放置喷淋清洗废液的专用烧杯。在滴定架上安装铂复合电极及搅拌器、清洗喷头、滴定头、加液头。设置一个50 mL滴定管为滴定单元,设置两个10 mL的滴定管分别作为添加5 mL 15 g/L TiCl₃溶液和10 mL 硫-磷混酸的加液单元,按自动电位滴定仪操作手册设置好相关参数及加液、滴定程序,开始自动滴定,计算机自动记录滴定曲线并计算结果,自动打印结果报告。

滴定完毕后,将电极浸泡在饱和KCl保护溶液中,如滴定管无自动死体积校正功能,在标准溶液充盈滴定管时,须进行滴定管气泡驱赶程序,每次滴定完成后,电极须进行自动清洗,加液完毕后,滴定须在30 min内完成。

2 结果与讨论

2.1 微波溶样

在保持其他条件固定、仅改变一个条件的情况下,经试验表明,溶样时间大于25 min,保压时间大于10 min,则样品溶解较彻底,对大多数样品275.79 kPa(40 psi)后的压力增高已作用不大,但是对智利、印度等地的铁矿,增高压力有助于样品溶解。为确保样品的彻底溶解,压力保持689.48 kPa为宜。因为SnCl₂在还原过程中,会破坏铁矿石颗粒,因此加入适量SnCl₂溶液可以加快溶样速度。对于0.2 g铁矿样品,加入2 mL 100 g/L SnCl₂溶液较为适宜。溶样后发现,秘鲁矿结果偏低,南非阿索马铁矿溶样后会出现少量棕红色残渣,沙特、美国等地铁矿溶样后会出现少量黑色残渣,但结果正常。经分析,这些棕红色、黑色残渣中不含铁,而秘鲁和莫桑比克铁矿石的残渣含有铁。对秘鲁矿等难溶矿,可采用10 mL 硫-磷混酸溶样有较好的效果,但这种方法极易损毁消化罐。溶液中加入HF助溶效果不大,且加入的HF其溶后余量会对滴定电极和玻璃容器产生腐蚀,溶样结束后须驱除溶液中的氟离子。

2.2 滴定终点的探讨

本文以K₂Cr₂O₇为滴定剂,实验设计了几种滴定方案:
①在滴定前人工调节好相关条件,并采用K₂Cr₂O₇为滴定液,虽滴定过程只产生一个电位突跃(EP),但降低了自动化水平,其实际意义不大;
②仅加入过量的SnCl₂,使溶液中的Fe³⁺全部转化为Fe²⁺,则滴定过程会产生两个电位突跃,但Sn²⁺→Sn⁴⁺的突跃($\varphi_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}}^0 = 0.15 \text{ V}$)与Fe²⁺→Fe³⁺的突跃($\varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}^0 = 0.771 \text{ V}$)比较接近,二者互为干扰,影响终点的判断(图1);
③用TiCl₃替代SnCl₂,因为TiCl₃引入过多,水解产生大量沉淀,既影响观察样品的溶解过程,又干扰终点判断,在溶样时先加SnCl₂助溶,把溶液中

的Fe全部转化成Fe²⁺,利用溶样过程的化学反应把余下Sn²⁺全部转化成Sn⁴⁺,随即部分Fe²⁺又自然氧化成Fe³⁺(溶液呈淡黄色),此时加适当过量的TiCl₃再一次把Fe³⁺还原成Fe²⁺,而溶液中的Fe²⁺和过量的Ti³⁺(Ti³⁺→Ti⁴⁺, $\varphi_{\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{4+}}^0 = -0.1 \text{ V}$)分别被K₂Cr₂O₇氧化成Fe³⁺和Ti⁴⁺,产生两个电位突跃,此时这两个电位突跃互为错开(与方案②相比,电位差增加了0.25 V),终点锐度指数更大(氧化还原反应的电位差与其电位滴定终点的锐度指数成正比),其滴定条件大大优越于其他几种方案(图2)。但TiCl₃加入量要适宜,加入量太少会影响第一个电位突跃的形状及锐度指数,导致影响精度;加入量太多会水解产生大量沉淀,既干扰终点的判断,又影响电极的自动清洗。经试验,5 mL 15 g/L TiCl₃溶液比较合适。

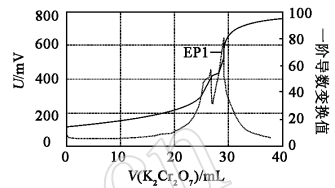


图1 二价锡和二价铁的复合滴定曲线

Fig. 1 Compound titration curves of Sn(II) and Fe(II)

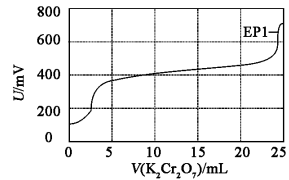


图2 三价钛和二价铁的复合滴定曲线

Fig. 2 Compound titration curve of Ti(III) and Fe(II)

整个滴定过程可形成一条有两个拐点连续的滴定曲线,该滴定曲线可采用一阶或二阶导数微分法检出突越点。从理论上讲,氧化还原电位滴定曲线的拐点与真正的滴定终点不一定对应,即终点一般要低于拐点,但其差异可以忽略不计^[8]。一般自动电位滴定可以预设终点电位作为滴定仪滴定终点的自动控制条件,但应尽量避免采用,因为如不使滴定曲线完成整个拐点过程,会使电位滴定产生误差。

2.3 其他影响因素

滴定温度:采用同一个铁矿样品,从室温开始以1 min加热时间为递间间隔,将试液分别加热并冷却至室温,滴定前分别测定试液温度,观察在25℃、35℃、45℃、55℃、65℃时电位突越及滴定结果情况。虽然温度升至60~70℃,反应速度加快,但突跃的形状差别不大。在不影响测定精度的前提下,温度选择室温。

酸度:溶液中酸量会影响体系中各电对的式量电位及各个滴定突越的形状和高度,最终影响分析结果。采用同一个铁矿样品,以1 mL间隔递增,分别在试液中加入硫-磷混酸($V_{\text{H}_2\text{SO}_4} : V_{\text{H}_3\text{PO}_4} : V_{\text{H}_2\text{O}} = 2 : 3 : 5$)或浓HCl,并在滴定

前分别测定试液酸度,其他条件不变,观察电位突越及滴定结果情况。pH 在 0.14 ~ 0.2 (pH 0.2 为消解后原始溶液的酸度),电位突跃变化不大;但实验发现加硫 - 磷混酸 ($V_{H_2SO_4} : V_{H_3PO_4} : V_{H_2O} = 2 : 3 : 5$) 可以缓冲稳定溶液体系在滴定过程中的酸度。在滴定前只加硫 - 磷混酸,不加入其他任何酸性物质。试验以消解后原始溶液用硫 - 磷混酸缓冲为实验酸度。

被测物浓度 选同一个铁矿样品,从试样量为 0.05 g 开始,以 0.05 g 为递增间隔增加试样量,其他条件不变,分别测定其全铁含量,可以观察到不同浓度被测物的电位突越及滴定结果情况。考虑到 0.3 g 后实验烧杯所盛液体的总量会满溢,因此试样量以 0.3 g 为实验上限。实验发现,试验量增加至 0.1 g 后全铁结果趋于平稳,滴定的电位突跃明显而形状一致(图 3),测定结果上下差均在容差范围内,而试样量低于 0.1 g,滴定曲线不平滑且斜率低,电位突跃不明显(图 4),导致计算机自动判断突跃点失误,滴定终点偏移。

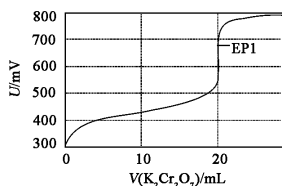


图 3 大于 0.1 g (即 0.2 g) 试样量全铁滴定曲线

Fig. 3 Titration curve of total Fe in sample with test portion of more than 0.1 g (viz. 0.2 g)

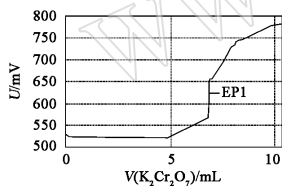


图 4 低于 0.1 g (即 0.05 g) 试样量全铁滴定曲线

Fig. 4 Titration curve of total Fe in sample with test portion of less than 0.1 g (viz. 0.05 g)

3 样品分析

选择几种典型的进口铁矿石,其矿物种类有赤铁矿(澳洲 BHP 粉、印度粉)、针铁矿(澳洲杨迪)、磁铁矿(秘鲁粉)、菱铁矿(委内瑞拉粉)及烧结球团矿(乌克兰球团),分别采用自动电位滴定法及经典测定方法 ISO 9507^[9] 平行测定其中的全铁量。由表 1 结果可见,两种方法测定结果相符。

选择 4 种不同全铁浓度段的铁矿石国家一级标准物质,采用本法分别测定 12 次,进行精密度与准确度试验。

由表 2 结果可见,全铁量测定结果的平均值与标准值的相对误差为 0.18% ~ 0.29%,相对标准偏差为 0.10% ~ 0.18%。

表 1 典型产地铁矿石中全铁量自动电位滴定法及经典测定方法测定结果对比

Table 1 Comparison of determination results of total Fe in iron ores by automatic potentiometric titration and classic method

样品名称	$u(Fe) \%$		样品名称	$u(Fe) \%$	
	自动电位滴定法 (ISO 9507)	经典法		自动电位滴定法 (ISO 9507)	经典法
赤铁矿 (澳洲 BHP 粉)	62.61	62.59	磁铁矿 (秘鲁粉)	69.33	69.12
赤铁矿 (印度粉)	62.72	62.72	菱铁矿 (委内瑞拉粉)	65.10	64.99
针铁矿 (澳洲杨迪)	58.10	57.95	烧结球团矿 (乌克兰球团)	64.35	64.23

表 2 方法的精密度与准确度^①

Table 2 Precision and accuracy tests of the method

标准样品编号	$u(Fe) \%$			相对误差 / %	相对标准偏差 / %
	标准值	平均值	标准偏差		
GBW 07222a	43.66	43.75	0.050	0.21	0.11
GBW 07219b	52.20	52.35	0.093	0.29	0.18
GBW 07223a	61.73	61.84	0.066	0.18	0.11
GBW 07213	67.01	67.13	0.065	0.18	0.10

① 测定次数 $n = 12$ 。

4 结语

微波溶样 - 自动电位滴定法测定铁矿石中的全铁含量可以实现铁矿石中全铁测定自动化,不仅整个分析时间从 2 个工作日缩短至 2 h,提高了工效,而且自动化程度高。

5 参考文献

- [1] 秦泉,丘东霞,吴维昌.铁的自动电位滴定[J].广西大学学报:自然科学版,1995,12(4):397-402.
- [2] 吴南,吴维昌,杨异峥.铁的自动电位滴定法测定[J].湖南教育学院学报,1998,16(5):158-162.
- [3] 张云.铁(III)的滴定计算分析法测定[J].理化检验:化学分册,2004,40(3):164-166.
- [4] 李淑文.自动电位滴定法测定硫酸亚铁[J].四川化工,1995(4):38-39.
- [5] 李习纯.矿石中铁的络合电位滴定[J].湖南冶金,1993,3(4):45-47.
- [6] ISO 3082:2000,铁矿石:取样和制样方法[S].
- [7] ISO 7764:1985,铁矿石:化学分析用预干燥试样的制备[S].
- [8] 皮以凡.氧化还原滴定法及电位分析法[M].北京:高等教育出版社,1987:121.
- [9] ISO 9507:1990,铁矿石:全铁含量测定;三氯化钛还原法[S].