

电位滴定法测定铁矿石中氧化亚铁

张珂, 马明, 马龙, 蔡梦, 李艳香

(中国冶金地质总局山东局测试中心, 山东济南 270000)

摘要:铁矿石中氧化亚铁在检测过程中易被氧化, 而采用电位滴定法测定时可直接在密闭容器中插入电极进行检测, 从而避免亚铁离子被氧化, 因此试验建立了电位滴定法测定铁矿石中氧化亚铁的方法。采用盐酸溶解样品, 氟化铵加入量为 0.5 g 使硅酸盐充分分解, 样品分解时间为 15 min, 无需加入硫磷混酸。以电位滴定法代替滴定法进行检测, 对仪器工作条件进行了正交试验优化, 设定滴定终点筛选标准(EPC)为 20, 最小加液量为 20 μ L, 信号漂移速率为 50 mV/min。实验方法用于测定 4 个铁矿石及岩石类标准样品中氧化亚铁, 结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$)不大于 0.40%, 测定值与认定值基本一致, 相对误差(RE)不大于 0.33%; 分别按照实验方法和国标方法 GB/T 6730.8—2016 测定 9 个铁矿石及岩石类标准样品中氧化亚铁, 测定值与国标方法测定值相吻合。

关键词: 电位滴定法; 酸溶; 铁矿石; 氧化亚铁

文献标志码: A **文章编号:** 1000-7571(2018)05-0066-06

铁矿石是钢铁冶炼的重要工业原料, 与之相关的化学分析方法已经相当成熟。应用于多元素分析的大型仪器分析方法已有报道^[1-3], 其中的电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[4]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[5]等方法对于痕量元素分析更为准确、快捷。为了了解铁矿石氧化的状态以及确定是否可以磁选, 氧化亚铁含量是铁矿石中重要的检测项目。但鉴于亚铁离子的不稳定性, 氧化亚铁仍难以使用 ICP-AES 或 ICP-MS 进行检测。

目前, 氧化亚铁有多种分析方法^[6-7], 其中滴定法的应用最为普遍。作为经典的化学分析方法, 滴定法在主量元素的分析中具有无可比拟的优势^[8-9]。与大型仪器分析方法相比, 滴定法更为完善且成本更低, 但其测定结果的准确性受到指示剂终点判断和不同分析人员的主观判断影响, 并且氧化亚铁在分解过程中极易氧化, 样品分解完全后必须待溶液冷却迅速滴定, 否则会造成分析结果偏低。

本文建立了利用电位滴定法测定铁矿石中氧化亚铁的方法, 利用电位突跃代替指示剂来判断滴定终点, 根据滴定过程中反馈的电位变化控制标准溶液加入量, 达到动态滴定效果, 避免分析人员主观判

断引入的误差^[10-11]。同时, 电位滴定可以通过在带有电极孔的加盖烧杯中分解样品后直接插入电极滴定的方式进行检测, 保持加盖烧杯中惰性气体保护, 避免氧气进入所导致的亚铁离子氧化。方法应用于铁矿石及岩石类标准样品中氧化亚铁的测定, 并与国标方法 GB/T 6730.8—2016《铁矿石 亚铁含量的测定 重铬酸钾滴定法》进行比对, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器

848 Titrino Plus 电位滴定仪(瑞士万通); 铂金复合电极(瑞士万通); Ag/AgCl 参比电极。

1.2 试剂

重铬酸钾标准溶液($c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.035$ mol/L): 准确称取 1.7161 g 基准重铬酸钾(150 $^{\circ}$ C 烘干 2 h), 置于 250 mL 烧杯中, 加水溶解后移入 1000 mL 容量瓶中, 定容摇匀; 碳酸氢钠; 盐酸(1+1); 氟化铵; 硫磷混酸: 将 150 mL 硫酸缓缓倒入 700 mL 水中, 冷却后加入 150 mL 磷酸, 搅匀后备用; 二苯胺磺酸钠指示剂溶液: 10 g/L。

除特别说明外, 实验所用试剂均为分析纯; 实验

收稿日期: 2017-11-07

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项经费课题(No.201411107-5)

作者简介: 张珂(1990—), 女, 工程师, 硕士, 主要从事电化学分析检测工作; E-mail: zhangkezw@163.com

所用水为去离子水。

实验中所涉及的标准样品见表 1。

表 1 标准样品相关信息

Table 1 Information of standard sample

编号 No.	名称 Name	生产研制单位 Producer
GBW07103	岩石	地球物理地球化学勘查研究所
GBW07104	岩石	地矿部物化探所、测试所
GBW07105	岩石	地球物理地球化学勘查研究所
GBW07106	岩石	地矿部物化探所、测试所
GBW07111	岩石	地质矿产部岩矿测试技术研究所
GBW07112	岩石	国家地质实验测试中心
GBW07122	斜长角闪岩	地球物理地球化学勘查研究所
GBW07840	钛铁矿	山东省地质科学实验研究院
GSB03-1834-05	铁矿	武钢技术中心
YSBC28732-95	铁矿石	山东省冶金科学研究院
YSBC28735-95	铁矿石	山东省冶金科学研究院

1.3 实验方法

1.3.1 样品分解

称取 0.2~0.5 g(称样量视样品中氧化亚铁含量而定,精确至 0.0001 g)试样于干燥的 250 mL 烧杯中,加 2 g 碳酸氢钠,对于二氧化硅含量较高的试样加入 0.5 g 氟化铵,加入 30 mL 盐酸(1+1),立刻用带有电极插入孔的烧杯盖盖上烧杯,并在电极插入孔处插入装有碳酸氢钠的安全收集器,将烧杯置于电热板上 120 °C 加热 15 min。试样分解完全,取下并冷却。

1.3.2 滴定与计算

启动电位滴定仪,选用 DET 动态模式,设定最小加液量为 20 μL,最大加液量为 500 μL,信号漂移率为 50 mV/min,选择电位突跃点数设定值为 1,电位突跃取值参数 ERC 设定为 20,加水稀释至溶液液面没过铂电极电位检测区。对于硅含量较高的试样,滴定前需要加入 10 mL 50 g/L 硼酸溶液除去待测溶液中 F⁻,避免对电极造成腐蚀损坏。利用电位滴定仪控制采用重铬酸钾标准溶液滴定。

滴定过程完成后,电位滴定仪根据测得的电位值(*E*)与所消耗的滴定液体积(*V*),绘制 *E*-*V* 滴定曲线,并给出电位突跃点即滴定终点处所消耗的标准溶液体积与突跃电位值。根据所消耗的标准溶液体积计算试样中氧化亚铁的质量分数。

$$\omega(\text{FeO}) = \frac{c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \times V \times 71.84}{m_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\omega(\text{FeO})$ 为试样中氧化亚铁质量分数,%; $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$ 为重铬酸钾标准溶液浓度, mol/L;*V*为电位滴定终点消耗标准溶液的体积, mL;*m_s*为试样质量, g。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法

2.1.1 样品分解时间

在测定铁矿石中氧化亚铁时,样品分解一般采用电热板加热的酸溶方式,将样品加酸后置于电热板上保持微沸 15~20 min 分解样品。考虑到亚铁离子的易氧化性,试验进行样品分解时间考察,在保证样品分解完全的前提下,尽可能缩短溶样时间。选择氧化亚铁含量梯度范围的铁矿石及岩石类标准样品,按照实验方法进行操作,其中加热分解时间分别设置为 20、15、10、5 min,其他同实验方法,结果见表 2。由表 2 可见,对于氧化亚铁质量分数低于 10% 的样品,溶样时间设置为 5 min 足以完全分解样品;而氧化亚铁质量分数在 10%~30% 的样品,其样品分解时间仍需 15 min。因此本文最终选择样品分解时间为 15 min,以保证样品中高含量氧化亚铁完全分解。

表 2 分解时间对标准样品中氧化亚铁测定结果的影响

Table 2 Effect of resolving time on determination results

标准样品编号 Standard sample No.	认定值 Certified	测定值 Found				$\omega/\%$
		20 min	15 min	10 min	5 min	
GBW07103	1.02	1.03	1.04	0.99	0.98	
GBW07104	2.39	2.45	2.32	2.45	2.30	
GBW07105	7.60	7.53	7.62	7.67	7.44	
GBW07122	10.80	10.63	10.75	10.66	10.49	
GSB03-1834-05	18.53	18.51	18.49	18.37	18.12	
YSBC28732-95	23.10	23.11	23.05	22.89	22.82	
GBW07840	29.65	29.68	29.57	29.41	29.27	

2.1.2 硅的影响

铁矿石中氧化亚铁一般存在于磁铁矿、菱铁矿及硅酸盐中,其中硅酸盐仅采用盐酸不能完全分解。而氢氟酸与二氧化硅作用可生成易挥发的四氟化硅,因此需要在样品分解时加入氟化铵, F⁻ 与盐酸形成氢氟酸环境,从而完全分解硅酸盐中氧化亚铁。在电位滴定前需要加入 50 g/L 硼酸溶液除去试液中 F⁻, 以免对电极造成损坏。为了考察硅含量与氟化铵的加入对氧化亚铁测定结果的影响,试验选

取不同硅酸盐含量范围的铁矿石及岩石类标准样品,按照实验方法操作,将标样分别加入氟化铵和不加氟化铵,其他同实验方法,结果见表3。由表3可见,二氧化硅含量较低的样品(YSBC28732-95, YS-BC28735-95)中氟化铵的加入与否对测定结果影响

不大;而二氧化硅质量分数大于10%的样品中不加氟化铵会导致其测定结果明显偏低。因此,对于二氧化硅含量已知的样品,可根据二氧化硅含量决定是否加入氟化铵,若二氧化硅含量大于10%,在样品分解过程中需要加入0.5g氟化铵使样品分解完全。

表3 氟化铵对标准样品中氧化亚铁测定结果的影响

Table 3 Effect of NH_4F on determination results for FeO in standard samples $\omega/\%$

标准样品编号 Standard sample No.	认定值 Certified		FeO 测定值 Found of FeO	
	FeO	SiO_2	加入 NH_4F	未加 NH_4F
			With the addition of NH_4F	Without the addition of NH_4F
GBW07103	1.02	72.83	1.04	—
GBW07104	2.39	60.62	2.32	1.97
GBW07105	7.60	44.64	7.62	7.39
GBW07122	10.80	49.62	10.75	10.68
YSBC28735-95	20.64	2.09	20.57	20.54
YSBC28732-95	23.10	4.80	23.07	23.12
GSB03-1834-05	18.53	13.85	18.46	18.37

2.1.3 硫磷混酸对电位滴定的影响

滴定法在滴定过程中需要加入二苯胺磺酸钠指示剂作为滴定终点判断的依据,硫磷混酸的加入为指示剂的显色营造环境。手动滴定过程中加入硫磷混酸,能够使 Fe^{3+} 与磷酸生成稳定的络合物,降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原电位,避免 Fe^{3+} 对指示剂的氧化,使滴定终点清晰稳定。但有磷酸存在时, Fe^{2+} 容易被氧化为 Fe^{3+} ,所以手工滴定中加入硫磷混酸后,不能放置过久,最好在滴定前加入。

电位滴定法利用电位变化判断终点,无需加入二苯胺磺酸钠指示剂。试验考察了硫磷混酸在营造指示剂显色环境之外对终点电位突跃是否存在影响。试验选取铁矿石及岩石类标准样品,按照实验方法1.3.1进行样品分解。之后一组按照1.3.2进行电位滴定,另一组则加入15mL硫磷混酸后再按照1.3.2操作,结果见表4。由表4可见,是否加入硫磷混酸对样品中氧化亚铁测定结果影响不大。因此本法选择在电位滴定时不加入硫磷混酸。

表4 硫磷混酸对标准样品中氧化亚铁测定结果的影响

Table 4 Effect of sulfuric acid-phosphoric acid on determination results for FeO in standard samples $\omega/\%$

标准样品编号 Standard sample No.	认定值 Certified	测定值 Found					
		不加硫磷混酸			加入硫磷混酸		
		Without the addition of mixed acid			With the addition of mixed acid		
GBW07103	1.02	1.02	1.00	1.04	1.03	1.01	1.03
GBW07104	2.39	2.31	2.27	2.44	2.41	2.36	2.30
GBW07105	7.60	7.73	7.67	7.66	7.55	7.68	7.64
GBW07122	10.80	10.57	10.59	10.49	10.72	10.69	10.85
GSB03-1834-05	18.53	18.42	18.50	18.37	18.50	18.61	18.48
YSBC28732-95	23.10	23.07	23.43	23.29	23.11	23.16	23.05

2.2 仪器工作条件

由于 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定亚铁离子为氧化还原反应,选用铂金复合电极为指示电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。电位滴定法中判断电位突跃点的方式为一级微分判断法,其突跃点取决于 ERC (Equivalence point Recognition Criterion, 滴定曲线一级微分)与

EPC (Equivalence Point Criterion, 滴定终点筛选标准)两个参数。ERC 相当于滴定曲线的突跃峰值点, EPC 为仪器设定参数,当 $\text{ERC} > \text{EPC}$ 时,仪器系统进行读数。氧化还原反应的电位突跃相对络合反应、酸碱反应以及沉淀反应最为明显,其 ERC 判断值一般在60以上,因此 EPC 参数设置为20以排除

基线干扰突跃峰。

若已知样品中氧化亚铁含量范围,可通过预滴定估算其体积后采用预加滴定液的模式进行滴定,以避免滴定时间过长导致亚铁离子氧化。电位滴定仪搅拌速率根据烧杯中待测溶液的体积进行设定,没过铂电极电位检测区的待测溶液有漩涡出现且无气泡产生。

最小加液量(Min.Increment)是在反应临近突跃点时滴定单元加入标准滴定液的最小体积。最小加液量设置较低则会导致滴定时间较长,而设置过高则会导致突跃点附近加液量太大,无法准确获得终点读数。

信号漂移速率(signal drift)是控制滴定速度的参数。如果信号漂移速率设置的过大,会导致数据重复性不好;信号漂移速率设置的过小,滴定时间较长。

通过对信号漂移率与最小加液量的条件设置正交试验,对信号漂移率范围 10~100 mV/min,最小加液量范围 10~50 μ L 进行考察,由正交试验数据统计(图 1)确定电位滴定仪器工作条件见表 5。

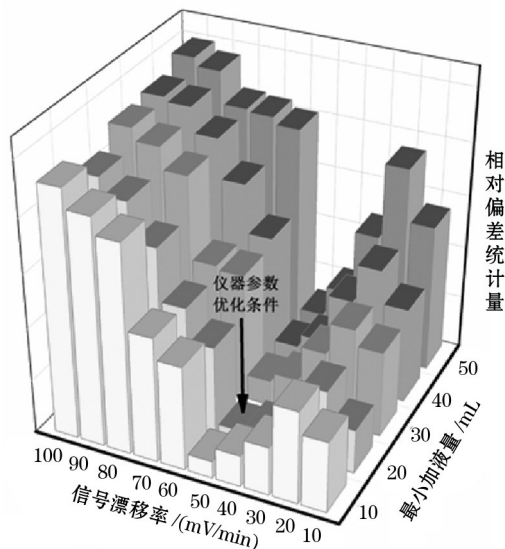


图 1 正交试验数据统计图

Fig. 1 Data statistics of orthogonal test

表 5 仪器工作条件

Table 5 The operation parameters of instrument

参数 Parameter	数值 Value
EPC	20
信号漂移率/(mV/min)	50
最小加液量/ μ L	20

2.3 检出限

按照实验方法测定标准样品 GBW07106

($w(\text{FeO})=0.61\%$)中氧化亚铁,平行测定 12 次,以测定结果标准偏差的 3 倍计算出其检出限为 0.077%。

2.4 精密度和正确度试验

选取氧化亚铁含量不同的铁矿石及岩石类标准样品,采用实验方法测定氧化亚铁,结果见表 6。

表 6 铁矿石及岩石类标准样品中氧化亚铁测定结果

Table 6 Determination results of FeO in iron ore and rock standard samples

标准样品编号 Standard sample No.	认定值 Certified $w/\%$	测定值 Found $w/\%$	相对标准 偏差 RSD ($n=10$)/%	相对误差 RE/ %
GBW07104	2.39	2.39	0.40	0.30
GBW07111	3.08	3.09	0.36	0.33
GBW07122	10.80	10.81	0.33	0.27
GSB03-1834-05	18.53	18.50	0.32	0.29

2.5 比对试验

选取 9 个铁矿石及岩石类标准样品,按照实验方法和国标方法 GB/T 6730.8—2016《铁矿石 亚铁含量的测定 重铬酸钾滴定法》测定氧化亚铁含量,结果见表 7。

表 7 本法和国标方法测定标准样品中氧化亚铁的结果

Table 7 Determination results of FeO in iron ore and rock standard samples by potentiometric titration and national standard method $w/\%$

标准样品编号 Standard sample No.	认定值 Certified	测定值 Found	
		本法 Potentiometric titration	国标方法 National standard method
GBW07103	1.02	1.02	1.09
GBW07104	2.39	2.43	2.49
GBW07105	7.60	7.52	7.76
GBW07122	10.80	10.67	10.55
GBW07111	3.08	3.04	3.18
GBW07112	13.36	13.49	13.63
GSB03-1834-05	18.53	18.50	18.41
YSBC28735-95	20.64	20.75	20.85
YSBC28732-95	23.10	23.11	23.09

参考文献:

- [1] 闵红,任丽萍,秦晔琼,等.铁矿石中全铁含量分析的研究进展[J].冶金分析,2014,34(3):21-26.
MIN Hong, REN Li-ping, QIN Ye-qiong, et al. Research progress of total iron analysis in iron ore[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(3): 21-26.
- [2] Nascimento P C, Jost C L, Guterres M V. Simultaneous determination of Al(III) and Fe(III) in post-hemodialysis

- fluids by spectrophotometry and multivariate calibration [J]. Talanta, 2006, 70(3): 540-554.
- [3] Fatemeh S, Taher M A. Application of a new water-soluble polyethylenimine polymer sorbent for simultaneous separation and preconcentration of trace amounts of copper and manganese and their determination by atomic absorption spectrophotometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 565(2): 152-156.
- [4] 胡艳巧, 程文翠, 支云川, 等. 四酸溶矿-电感耦合等离子体发射光谱法测定铬铁矿中多种元素 [J]. 分析实验室, 2016, 35(11): 1312-1316.
HU Yan-qiao, CHENG Wen-cui, ZHI Yun-chuan, et al. Simultaneous determination of 11 elements in chromites by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with HCl-HNO₃-HF-HClO₄ digestion method [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(11): 1312-1316.
- [5] 陈贺海, 鲍惠君, 付冉冉, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中铬砷镉汞铅 [J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 234-240.
CHEN He-hai, BAO Hui-jun, FU Ran-ran, et al. Determination of Cr, As, Cd, Hg and Pb in iron ores using inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 234-240.
- [6] Zareba S, Szarwilo K, Pomykalski A. Determination of Fe(II) and Zn(II) by spectrophotometry, atomic absorption spectrometry and ions chromatography methods in Vitrum [J]. II Farmaco, 2005, 60(5): 459-464.
- [7] Tzur D, Dosortzev V, Kiroma-Eisner E. Titration of low levels of Fe²⁺ with electrogenerated Ce⁴⁺ [J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 392(2/3): 307-318.
- [8] 张明, 刘子瑜. 重铬酸钾滴定法测定铁矿石中亚铁含量 [J]. 理化检验: 化学分册 (Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis), 2013, 49(12): 1514-1516.
- [9] 陈占生, 杨理勤, 谢璐, 等. 重铬酸钾容量法测定铁矿石中全铁的方法改进 [J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(3): 41-44.
CHEN Zhan-sheng, YANG Li-qin, XIE Lu, et al. An improved method for potassium dichromate determination of total iron in iron ore [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(3): 41-44.
- [10] 赵怀颖, 温宏利, 夏月莲, 等. 无汞重铬酸钾-自动电位滴定法准确测定矿石中的全铁含量 [J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 473-478.
ZHAO Huai-ying, WEN Hong-li, XIA Yue-lian, et al. Accurate determination of total iron in ores by automatic potentiometric titration without potassium [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3): 473-478.
- [11] 阮建明, 黄宝红, 农海兰, 等. 自动电位滴定法与手动滴定法测定糕点中过氧化值的比较 [J]. 现代农业科技, 2017(14): 262-263.
RUAN Jian-ming, HUANG Bao-hong, NONG Hai-lan, et al. Comparison between automatic potentiometry and manual titration method in determining peroxide value [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2017(14): 262-263.

Determination of ferrous oxide in iron ore by potentiometric titration method

ZHANG Ke, MA Ming, MA Long, CAI Meng, LI Yan-xiang

(The Testing Center of Shandong Bureau of China Metallurgical Geology Bureau, Jinan 270000, China)

Abstract: The ferrous oxide in iron ore is easily oxidized during detection process. The determination by potentiometric titration can be conducted by directly inserting electrode into closed container, thus avoiding the oxidization of ferrous ions. Consequently the determination method of ferrous oxide in iron ore by potentiometric titration was established. The sample was dissolved with hydrochloric acid. 0.5 g of ammonium fluoride was added to fully decompose the silicate. The resolving time of sample was 15 min. The addition of mixed sulfuric acid and phosphoric acid was not required. The titration method was replaced by potentiometric titration. The working conditions of instrument were optimized by orthogonal experiments. The equivalence point criterion (EPC) of potentiometric titration was 20, the minimum dosage of sample solution was 20 μ L, and the signal drift rate was 50 mV/min. The proposed method was applied for the determination of ferrous oxide in four standard samples of iron ore and rock. The relative standard

deviations (RSD, $n=10$) of measured results were not more than 0.40%. The found results were basically consistent with the certified values. The relative errors (RE) were not more than 0.33%. The content of ferrous oxide in nine standard samples of iron ore and rock were determined according to the experimental method, and the found results were consistent with those obtained by national standard method (GB/T 6730.8-2016).

Key words: potentiometric titration; acid dissolution; iron ore; ferrous oxide

ICASI'2018 & CCATM'2018

第十九届国际冶金及材料分析测试学术报告会暨展览会

2018.10.16—18 北京·国家会议中心

为促进全球范围内冶金及材料分析测试技术进步,优化冶金制造流程与过程控制,提高我国冶金及相关行业产品质量,服务于“中国制造 2025”,国际钢铁工业分析委员会、中国钢研科技集团有限公司、中国金属学会分析测试分会将于 2018 年 10 月 16—18 日在国家会议中心(北京)联合举办第十九届国际冶金及材料分析测试学术报告会暨展览会,充分展示国内外冶金及材料领域分析方法及测试技术的最新进展。

同期将召开中国工程院主办的“国际材料与试验高端论坛”、中国合格评定国家认可委员会主办的“第六届中国能力验证论坛”。10 月 16 日的四会联合大会将围绕“材料与试验技术创新及标准化助力质量提升”的主题研讨材料研究、试验技术、结果评价及标准化等最新进展。

热忱欢迎冶金、材料、矿山、化工、机械、地质、环保、外贸、国防、商检等单位、部门及院校从事相关工作的技术人员和管理者积极参加并踊跃投稿。

征稿范围:化学、物理、力学、无损等方面与材料及冶金分析测试技术及标准等相关综述、研究报告、技术应用,包括材料分析和测试技术进展、材料分析和测试方法研究、在场、在线分析技术、冶金产品过程控制的检测和监测技术、取样和样品制备技术、健康和环境分析、质量控制和实验室管理、仪器校准、失效分析、试验技术标准化等。

论文提交:截止日期为 2018 年 6 月 30 日。论文格式请登陆《冶金分析》网站 <http://yjfx.chinamet.cn>,参考《冶金分析》投稿须知格式;请务必通过冶金分析在线投稿系统投稿,并标明稿件类型“CCATM'2018 年会论文”;请提供作者简介、工作单位(全称)、详细通讯地址、邮编、电话、E-mail。

联系方式:《冶金分析》编辑部 王晓辉,张淑芳,胡 月。电话:010-62182398;E-mail: yjfx@analysis.org.cn
年会网址: www.ccatm.cn