

1981年创刊

国际钢铁工业分析委员会指定刊物

全国中文核心期刊 中国科技论文统计源期刊

中国科学引文数据库来源期刊

美国“CA”千种表中国化学化工类核心期刊

EI数据库(自1994)/SCOPUS数据库(自2009)收录期刊

美国《剑桥科学文摘》、英国《皇家化学学会系列文摘》收录期刊

ISSN1000-7571

CODEN: YEFEET

冶金分析

METALLURGICAL ANALYSIS
VOL.32 NO.8



碳硫分析新产品! 荣金相成功研制出碳硫分析专用新型助熔剂, 获国家知识产权局发明专利(专利号: 200910044800.2)。广泛应用于各种金属矿粉、非金属矿粉、高碱精矿、熔炼金属、硅铁、铸铁、钛合金等材料分析, 效果显著。

ISSN 1000-7571



主办单位:

中国钢研科技集团有限公司
中国金属学会

8
2012

目次

钢铁中多元夹杂物颗粒的三维评估	RYO Inoue, KEI Kiyokawa, KOICHIRO Tomoda, SHIGERU Ueda, TATSURO Ariyama (1)
应用无标定激光诱导击穿光谱法分析钢铁工业中氧化物材料 PEDARNIG Johannes D, HETZ Johannes, PRAHER Bernhard, KOLMHOFFER Philipp, HUBER Norbert, RÖSSLER Roman, WOLFMEIR Hermann, ARENHOLZ Enno (9)	
用聚苄基精/TiO ₂ -石墨复合膜修饰玻碳电极差分脉冲伏安法测定水样中对苯二酚 卢先春, 王丹利, 许春莹 (13)	
2,4-二氯-6-溴偶氮苯与稀土的显色反应及其应用	俞善群, 江 瑜, 柯佳鹏, 戴聪聪, 吴斌才 (20)
安钢 RH 精炼工艺中的渣谱炉气分析系统	毛尽华, 郝贵奇, 胡少成, 郭永谦, 王超刚 (25)
碎的分析方法研究进展(综述)	王瑞侠, 陆 蒙, 陆光汉 (31)
电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿中主微量元素 黎香莹, 陈永欣, 刘顺琼, 袁旋明, 阮贵武, 马丽芳 (38)	
阻抑溴酚蓝褪色动力学光度法测定痕量铁(III)	黎国兰, 魏成富, 王洪福, 罗祖君, 李 松 (42)
非水滴定法测定硅钡合金中氧化钙	杨清林, 杜叶青, 刘峰峰, 邱会成 (47)
基于生成氮硼酸钾的电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多晶硅中硼 黄艳芳, 李 敏, 郭长娟, 陈红雨, 钟梦婷 (51)	
离子选择电极法测定电炉灰中氮与氯	古映堂, 苏 莎, 杨天足, 李家元 (55)
离子色谱法测定铁矿中氮和氯	赛怀智, 陆彩霞, 侯 晋 (59)
惰气熔融-热导法测定铁铬铝金属纤维中氮含量	石新层, 杨军红, 刘厚勇, 王 宽 (63)
以柠檬酸和过氧化氢为络合剂电感耦合等离子体原子发射光谱法测定达矿样品中钨和钼 王同敏, 齐白羽, 王 丁 (66)	
自动电位滴定仪测定锰矿石中全锰量	马德超, 韩 炯, 胡德新, 武素茹, 王木芳 (70)
微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定中低合金钢中钨钼铌钒钨 韦 莉, 周素莲, 何小虎 (75)	
2013 年期刊征订启事(《分析化学》(12), 《中国无机分析化学》(19), 《机械工程材料》(46), 《冶金分析》 (50), 《黄金》(58), 《岩矿测试》(62), 《耐火材料》(74)); 广告目次(78)	

自动电位滴定仪测定锰矿石中全锰量

马德起, 韩 娟, 胡德新, 武素茹, 王永芳

(天津出入境检验检疫局, 天津 300456)

摘 要:样品经盐酸、磷酸、硝酸、高氯酸加热溶解后, 以硫酸亚铁铵为标准溶液为滴定液, 采用自动电位滴定仪测定全锰量。经过对 5 个有证标准样品进行测试, 全锰量测定的平均值与认定值的误差在 0.015%~0.145% 之间, 标准差为 0.074%, t 检验值为 0.366。选取主要进口国含量不同的样品进行全锰量的测定, 并进行方法对比, 其允许差符合标准 GB/T 1506-2002 规定。本法具有较高灵敏度和准确度, 可用于大批量锰矿石的日常检测。

关键词:全锰量; 锰矿石; 自动电位滴定仪

中图分类号: O657.15

文献标识码: A

锰是钢铁工业和化学工业不可缺少的原料, 作为最大的锰系铁合金生产国, 我国锰矿资源远远不能满足国内需求, 每年必须进口数百万吨的锰矿石与国内的贫锰矿搭配使用^[1]。国内进口锰矿石贸易商在贸易合同中将全锰量放在规格要求的第一位, 世界上大多数贸易国家都把锰矿中全锰量作为定价依据。我国现行的有色金属矿石产品以及目前国外通用的铁、锰矿石产品计价, 大都采用品位档(品级)金属量计价法, 即以矿石金属量为计价基数, 每一个百分点或几个百分点(一个品级)品位为一计价档, 一档一价, 这是一种连续取值型计价法^[2]。可见全锰量对于进出口贸易的定价极为重要。

目前各检测机构普遍采用标准方法中的人工滴定法测定锰矿石中全锰量, 而本文采用 HCl—H₃PO₄—HNO₃—HClO₄ 加热分解样品, 以硫酸亚铁铵为标准滴定溶液, 利用自动电位仪进行连续测定(试料中湿存水按 GB/T 14949.8-1994 测定)。由于硫酸亚铁铵标准溶液不稳定, 在国标法(GB/T 1506-2002)中, 每次测定时需要将硫酸亚铁铵标准溶液进行标定。如果采用自动电位滴定仪时硫酸亚铁铵标准溶液的标定可以利用仪器自动完成, 因此使用自动滴定仪进行滴定可以达到更好、更快、更准确的检测效果。与化学分析方法相比, 用自动电位滴定仪测定锰含量还能消除指

示剂引入的误差, 提高检测效率, 适合大批量样品的分析。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

809 型自动电位滴定仪: 配 3 个滴定单元, 自动滴定单元为 50 mL; 10322840 型铂复合电极; 814 型自动样品转换器(瑞士 Metrohm 公司)。

重铬酸钾标准溶液: $c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) = 0.040\ 00$ mol/L; 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O] \approx 0.040$ mol/L; 硫磷混酸: 400 mL 硫酸(1+4)与 50 mL 磷酸混合; KCl 储存液: 3 mol/L。所用试剂为优级纯或分析纯, 实验用水为蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 试样的分解、氧化

样品经空气平衡后, 准确称取 0.200 0 g 试样于 500 mL 锥形瓶中, 同时进行湿存水测定。加入 5 mL 盐酸和 20 mL 磷酸, 加热溶解, 取下、稍冷, 加入 3~5 mL 硝酸, 使碳及有机物氧化, 加热至冒磷酸烟, 取下稍冷。加入 2 mL 高氯酸, 加热至溶液液面平静, 使二价锰氧化完全, 取下冷却至 70℃ 左右。加 50 mL 水, 充分摇动使盐类溶解, 流水冷却至室温。将溶液转移至电位滴定仪

收稿日期: 2011-11-29

作者简介: 马德起(1976—), 男, 工程师, 主要从事矿产品、金属材料检测工作; E-mail: madq01@ tjciq.gov.cn

专用烧杯中,体积约为 70~80 mL。

1.2.2 硫酸亚铁铵标准滴定溶液的标定

1.2.2.1 仪器的设定 将已经转移至专用烧杯中的样品置于自动样品转换器上,进入自动电位滴定仪的样品操作系统,设定滴定程序,装好 Pt 复合电极,用硫酸亚铁铵标准溶液进行电位滴定。仪器在出现等当点后停止滴定,采用小波变换确定滴定等当点^[3]。由于处理过程完全数字化,采用电脑控制整个过程,应用特定程序编写整个滴定过程与结果计算,控制加液单元自动完成加液、自动滴定,在滴定突跃点附近优化自动控制过程,使滴定液最小体积可达 0.01 mL,能更精确地得到突跃点的体积^[4-5]。仪器通过预先设定的公式自动计算 Mn 含量。

1.2.2.2 标定 滴定仪自动移取 25.00 mL 重铬酸钾标准溶液,然后加入 45 mL 硫磷混酸,用硫酸亚铁铵标准滴定液滴定。标定时步长为 0.15 mL,稳定电位为 0.5 mV。等当点出现,表示标定过程结束。标定 3 次,3 组平行样浓度差在 0.03 单位以内即为平行。空白的标定:预加 9.00 mL 重铬酸钾溶液,用硫酸亚铁铵标准滴定液标定,步长为 0.15 mL,稳定电位为 0.5 mV,出现等当点表示标定过程结束。

1.2.3 样品空白的测定

加 9.00 mL 重铬酸钾标准溶液、45 mL 硫磷混酸,用硫酸亚铁铵标准溶液滴至出现等当点后停止。再移取 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液于该杯中,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至等当点出现。

1.2.4 试样的测定

将样品按顺序放在样品转换器上,仪器自动完成滴定操作,按照预设滴定程序滴定。

1.2.5 其他程序

标定程序及样品空白滴定程序省略。

2 结果与讨论

2.1 自动滴定仪的滴定精度

对于一般的滴定分析,滴定管的最小读数为 0.02 mL,处在小数点后第二位的数字是一个估量的数。自动电位滴定仪滴定精度优于玻璃滴定管,从而减小滴定管读数所带来的系统误差^[4]。

2.2 氧化还原反应指示剂的影响

在标定硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度和滴定锰矿试样过程中均滴加 N-苯代邻氨基苯甲酸指

示剂溶液,在氧化还原滴定中指示剂也参与反应,常对实验结果带来影响,尤其是在被测物质的当量较大或含量较低时其影响就更为显著,引起很大的分析误差。但在实际工作中指示剂的影响并未引起足够的重视。近年来,有的标准方法中引入了校正方法,由于指示剂的变色不恰好在化学计量点,使滴定终点和化学计量点不相符而引起的相对误差。用指示剂指示终点,终点误差小于 0.1%才符合分析要求。使用自动滴定仪进行全锰量的测定,直接采用电位突跃判断滴定终点,避免了使用指示剂带来的误差,使得测定结果更准确^[6-9]。

2.3 硫酸亚铁铵标准滴定溶液的稳定性

硫酸亚铁铵标准滴定溶液具有还原性,易被空气氧化而浓度下降。所以每次使用时应标定其浓度^[5]。常温下,在 pH3.5~5.5 时,硫酸亚铁铵(硫酸亚铁)溶液的氧化程度是相对稳定的,放置 24 h,其浓度并没有发生变化,即时间对其氧化程度没有影响。非常温下,硫酸亚铁铵溶液的浓度随温度的升高而有所下降,即温度对其溶液氧化程度有影响^[6]。空气中的氧化性物质如氧气等容易将其氧化,所以宜用煮沸过的蒸馏水配制,且每次滴定样品前必须实时标定。自动电位滴定仪可自动化完成标定过程,无需人工干预,且标定的准确度比人工标定要高。

2.4 空白的影响

多次条件试验表明,标定试剂的空白与测定样品的空白均来自试剂,因此空白对测定的影响可忽略不计。

2.5 样品滴定的准确度

自动电位滴定仪在滴定过程中自动记录每次加入定量滴定剂相应的电位值,可以自动绘出滴定曲线,找出滴定终点,因此,方法准确度较高,适用于各种氧化还原反应^[10-11]。滴定速度、测量点密度、最小等待时间、最大等待时间、最小加液量、最大加液量等判断准确。由于滴定突跃先兆不明显,将滴定过程拆分成两个步骤。首先,溶液初始电位在 1 100 mV 以上,采用等当点滴定模式快速滴定至电位降至 1 050 mV 左右,然后改为动态滴定模式,滴定步长为 0.05 mL,到达滴定终点后出现第一次等当点,电位值下降,出现电位突跃,记下两个步骤的滴定体积之和。两个阶段滴定不仅节省滴定时间,同时保证了实验准确

度^[12]。

2.6 全锰量滴定突跃特点

根据电极指示的电位变化情况自动进行滴定,终点的判断和指示由滴定曲线的一阶导数曲线决定,其最大值所对应的消耗滴定液体积和电位值成为等当点识别标准^[13]。氧化还原滴定的突跃范围就是化学计量点前后±0.1%^[14-16]。测定全锰量时,电位值先达到1 000 mV以上,随着滴定液体积的增加,电位值逐渐下降。随着硫酸亚铁铵的加入,Mn(H₂P₂O₇)₃³⁻逐渐被还原成Mn²⁺,而Fe²⁺被氧化成Fe³⁺,在自动滴定过程中产生电位突跃。滴定过程可以描述为:在滴定的初始阶段仪器进行快滴,在临近电位终点时,步长设为0.01 mL,仪器进行慢滴。加入5.435 mL硫酸亚铁铵时,电位值为759.3 mV,对应一阶导数(ERC)为82.7。继续滴加硫酸亚铁铵至5.450 mL,测得电位值为737.6 mV,加液量体积精确至0.015 mL。继续滴加硫酸亚铁铵直到Mn(H₂P₂O₇)₃³⁻完全被还原成Mn²⁺,滴定终点确定后过程结束。过程中的相关参数见表1。

表1 全锰量测量点的参数

Table 1 Measurement point parameters of total manganese content

体积 Volume/mL	电位值 Potential/mV	一阶导数 ERC	时间 Time/s
5.380	938.2	86.3	144.0
5.385	923.2	87.2	149.2
5.390	907.2	88.0	154.4
5.395	889.9	88.6	159.6
5.400	872.2	89.2	164.8
5.405	853.6	89.6	170.0
5.410	834.2	89.7	175.2
5.415	815.4	89.4	180.4
5.420	797.0	88.4	185.6
5.425	779.3	85.8	190.8
5.435	759.3	82.7	196.0
5.450	737.6	81.0	201.2
5.465	716.5	0	206.4

整个滴定过程可形成一条有一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跃点。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,终点的电位一般要低于拐点,但其差异可以忽略不

计^[17-18]。以所加滴定剂的体积V为横坐标,电位及电位的一阶导数ΔE/ΔV作为纵坐标绘制曲线,等当点如图1所示。

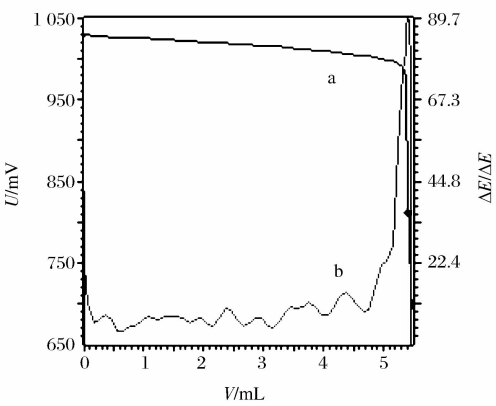


图1 试样在滴定过程中出现的等当点

Fig. 1 An equivalent point appeared in the process of potentiometric titration

a-滴定时电位-体积变化曲线;

b-滴定时电位的一阶导数(ΔE/ΔV)-体积变化曲线

3 样品分析

用本法对国家一级锰矿标准物质的全锰量进行测定,结果如表2所示。从表2可以看出,全锰量测量均值d为0.054,S_d为0.0737,t_{检验}为0.366,不存在系统误差。测定值与认定值间的偏差符合文献[5]规定的允许差。

表2 标准样品中全锰量的测定结果和结果比对

Table 2 Results for the determination of total manganese in standard samples and comparison between results w/%

标准样品 编号 No.	认定值 Certified	测定值 Found	平均值 Mean	差值(d) Difference
GBW07262	36.99	36.992,36.998	36.996	0.006
GBW 07261	45.39	45.499,45.511	45.505	0.115
GBW 07266	15.74	16.000,15.768	15.885	0.145
504	27.15	27.071,27.198	27.135	-0.015
GSB03-1798-2005	45.47	45.545, 45.365	45.455	-0.015
GBW01421	79.95	79.933,79.959	79.946	-0.004

4 方法对比

根据天津口岸进口锰矿石的特点,选择进口国为南非、加蓬、澳大利亚、巴西的8种典型的锰矿石样品作为方法比对样本,用本法及人工法滴

定,测定结果如表 3 所示.对两种测定方法的测定结果进行 t 检验,表明两种方法的测定结果之间不存在显著性差异.

表 3 样品中全锰测定结果

Table 3 Results for the determination of total manganese in samples w/%					
国别 Country	人工滴定法 Artificial titration	自动电位仪滴定 Titration with automatic potentiometric titrator			
		测定值 Found	平均值 Mean	差值 Difference	
南非	27.62	27.649	27.662	27.660	-0.087
	33.36	33.527	33.388	33.458	0.139
澳大利亚	31.38	31.354	31.361	31.358	-0.007
	45.22	45.375	45.390	45.382	0.130
巴西	43.33	43.200	43.372	43.286	0.172
	43.48	43.577	43.390	43.484	0.187
加蓬	45.88	45.628	45.793	45.704	-0.165
	50.30	50.203	50.313	50.314	0.219

参考文献:

[1] 邹雯丽,杨娟. 浅析我国锰矿资源进出口现状[J]. 中国锰业(China's Manganese Industry),2006,24(4):8-9.

[2] 何贤伟. 浅析黑色金属现行计价方法的缺陷[J]. 黑色金属矿山通讯,1993,6:2-3.

[3] 王艳,应海松,廖海平. 小波变换在自动电位滴定仪测定铁矿石中铁含量的应用[J]. 理化检验.:化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis :Part B Chemical Analgsis),2007,43(12):1034-1037.

[4] 胡德新,马德起,王虹,等. 微波溶样-自动电位滴定法测定铬矿石中三氧化二铬[J]. 岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2011,30(1):83-86.

[5] 胡德新,马德起. 潘宏伟,等. 电位滴定法测定铬矿石中三氧化二铬的微波溶样法研究[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis),2011, 31(2) : 63-66.

[6] 高芹. 电位滴定法标定硝酸银标准滴定溶液[J]. 科技信息(Science),2011,17:82.

[7] 代东明. 土壤有机质测定中硫酸亚铁(或硫酸亚铁铵)标准液标定方法的选择建议[J]. 内蒙古农业科技(Inner Mongolia Agricultural Science and Technology),2011(1):7.

[8] 翟丽萍,孟杰,裴力民,等. 酸度对硫酸亚铁/硫酸亚铁铵溶液稳定性影响[J]. 精细与专用化学品(Fine and Specialty Chemicals),2010,12,18(12):28-31.

[9] 黄伟光. 邻苯氨基苯甲酸指示剂校正方法的探讨[J]. 分析试验室(Chinese Journal of Analysis Laboratory),1986,5(5):58.

[10] 王玉枝. 氧化还原滴定法[M]. 北京:中国纺织出版社,2008.

[11] 黄树茂. 氧化还原滴定中指示剂的影响和校正[J]. 分析化学(Chinese Journal of Analytical Chemistry),1992,20(11):1317-1320.

[12] 方方,尹菁,石蓓佳. 电位滴定法测定盐酸苯乙双胍含量[J]. 海峡药学(Strait Pharmaceutical Journal),2001,3:72-75.

[13] 金娅秋,利亚,中庆,等. 电位滴定法测定银、铜、镍、锰合金中的锰[J]. 贵金属(Precious Metals),2009,11,30(4):33-36.

[14] 廖海平,应海松,付冉冉. 电位滴定法测定铁矿石中全铁的微波溶样法[S]. 冶金分析(Metallurgical Analysis),2007,11(27):54-58.

[15] 姚海云,谭靖,夏晨光. 全自动电位滴定分析仪精密测定矿石中的铀[j]. 铀矿地质(Uranium Geology),2004,20(3):177-182.

[16] 徐景华. 由突跃范围讨论滴定分析的可行性条件[J]. 九江师专学报(Journal of Jiujiang Teacher's College),1996,6,15(5):30-35.

[17] 张涛,张静,耿可聪. 用重铬酸钾标定硫酸亚铁铵滴定液[J]. 河北化工(Hebei Chemical Industry),2008, 31(8):76-78.

[18] 应海松,王艳,廖海平. 微波溶样-自动电位滴定法测定铁矿石中全铁量[J]. 岩石测试(Rock and Mineral Analysis),2007,26(5):413-415.

Determination of total manganese in manganese ore by automatic potentiometric titrator

MA De-qi,HAN Juan,HU De-xin, WU Su-ru, WANG Yong-fang
(Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau,Tianjin 300456,China)

Abstract: The sample was dissolved in hydrochloric acid, phosphoric acid, nitric acid and perchloric acid by heating. The content of total manganese was determined by automatic potentiometric titrator. Five certified reference materials were tested. The errors between average determination value and

certified value of total manganese content were in the range of 0.015 %-0.145%. The standard deviation was 0.074% and the t test value was 0.366. Various samples with difference total manganese contents from main import countries were selected for the determination of total manganese. The method comparison was conducted, and the admissible error complied with rules in GB/T 1506-2002. This method had high sensitivity and accuracy, and it could be used for the routing inspection of large numbers of manganese ores.

Key words: total manganese content; manganese ore; automatic potentiometric titrator

《耐火材料》杂志 2013 年征订启事

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《耐火材料》杂志创刊于 1966 年,由中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司主管、主办,是中国唯一报道国内耐火材料科研、生产和应用情况及国外耐火材料科学技术发展动向的中文专业技术期刊。《耐火材料》是一本侧重于应用技术的杂志,直接为耐火材料及相关行业如钢铁及有色金属冶炼、玻璃、水泥、陶瓷、石化等行业的决策、规划、设计、科研、生产、使用和教学服务。读者对象为上述行业从事管理、研发、生产、使用、销售、教学等工作的工程技术人员及教师、学生。

《耐火材料》杂志自 1992 年以来连续 6 次被评为全国中文核心期刊,也被美国的《化学文摘》(CA)、《剑桥科学文摘》、《乌利希期刊指南》以及荷兰 Elsevier 的《斯高帕斯数据库》(SCOPUS)、俄罗斯的《文摘杂志》等国际知名数据库收录,而且《耐火材料》上的文献在美国《科学引文索引(扩展库)》(SCIE)中总被引频次较高。同时,《耐火材料》杂志也是国家科委《中国科技论文统计与分析》的统计数据源。《耐火材料》杂志已被全文编入《中国学术期刊(光盘版)》及“万方数据—数字化期刊群”。

《耐火材料》杂志在历届科技期刊质量评比中,多次荣获省部级优秀科技期刊一等奖或二等奖,并在 2008 年和 2010 年连续两次被评为“河南省自然科学二十佳期刊”。

近几年,在《耐火材料》杂志上刊登的耐火原材料,生产、检测和加工设备及窑炉类广告,已成为广大耐火材料生产厂家选购的重要信息平台,杂志社的广告刊户超过 150 家。耐火材料杂志社还连续多年被评为河南省广告业“守法经营,优质服务”先进单位、洛阳市广告先进单位等,在获得显著社会效益的同时,取得了较显著的经济效益。

《耐火材料》为双月刊,大 16 开,正文 84 页。国内外公开发行,刊号:CN41-1136/TF, ISSN1001-1935。年发行量近 3 万册。读者可到当地邮政局(所)直接订阅(邮发代号 36-19),定价 6.0 元/册,36 元/年。漏订者可向耐火材料杂志社发行部办理邮购,邮购价 9 元/册,54 元/年。

电话:0379-64205958(主编),64205960(编辑部),64205965(发行部),64205970(广告部)

传真:0379-64205968,64205970

电子信箱:nhcl@nhcl.com.cn 网址: <http://www.nhcl.com.cn>

邮局汇款地址:河南省洛阳市西苑路 43 号 邮编:471039

单位名称:中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司 耐火材料杂志社

收款人:杂志社发行部

银行汇款 开户行:洛阳市工商行涧西支行 户名:中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司
账 号:1705020809064013222(请在用途栏注明邮购《耐火材料》杂志)