

改进的高氯酸氧化容量法测定矿石中锰含量 Improvement of the Perchloric Acid Oxidation Volumetric Method for Determination of Manganese Content in Ore

唐裴颖, 阳国运

TANG Pei-ying, YANG Guo-yun

(广西地质矿产测试研究中心, 广西南宁 530023)

(Guangxi Research Center of Geological and Mineral Analysis, Nanning, Guangxi, 530023, China)

摘要:通过改变加酸顺序和实验器皿,对测定矿石中锰含量的高氯酸氧化法进行改进,并用改进的方法测定国家标准样品。研究表明,测定结果与标准值一致,改进后的方法降低了检测成本,提高了检测效率,可以满足日常的分析需要。

关键词:容量法 锰 改进

中图分类号: O655.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2010)03-0314-02

Abstract: The perchloric acid oxidation method used in determination of the manganese content in ore is improved by altering the sequence of acidulation and types of labware. The improved method was applied to determine the manganese content in geological standard reference materials. The test results was consistent with standard value. The improved method reduces the costs of test, enhances the efficiency of test and meets the daily analysis requirement.

Key words: volumetric method, manganese, improvement

容量法测定锰含量多数是利用氧化还原^[1~4],所用的氧化剂主要有过硫酸铵、高氯酸、硝酸铵。这些方法都存在检测流程过长、试剂用量较大或溶矿温度难以控制,易于形成焦磷酸盐结底等缺陷,可能会导致实验失败。为了寻求便于掌握,而且又较节省试剂的方法,本文在高氯酸氧化法的基础上,改变了加酸顺序及实验器皿。这样测定过程中所需的酸量减少,并且可同时进行多个样品的氧化,从而简化了分析过程,提高了检测效率。

1 实验部分

1.1 主要试剂

高氯酸(AR),磷酸(AR),硝酸(AR),盐酸(AR),硫酸(1+4),重铬酸钾标准溶液 $[c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 0.0400]$;称取1.9615g经150℃烘干2h的重铬酸钾(基准试剂),置于250ml

烧杯中,加适量水溶解,移入1000ml容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。硫酸亚铁铵标准溶液 $\{c[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 0.04\}$;称取15.68g硫酸亚铁铵 $[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于1000ml硫酸(5+95)溶液中,充分摇匀。N-苯基邻氨基苯甲酸指示剂(2g/L);称取0.2g N-苯基邻氨基苯甲酸溶于少量水中,加0.2g碳酸钠,低温加热溶解后,移入100mL容量瓶中,加水至刻度,摇匀。

1.2 试剂的标定

移取25.00ml重铬酸钾标准溶液于150ml三角烧杯,加40ml硫酸,5ml磷酸,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至橙黄色消失,加2滴N-苯基邻氨基苯甲酸指示剂,继续小心滴至溶液呈亮绿色终点。按下式计算硫酸亚铁铵标准溶液相当于锰的滴定度

$$T_{\text{Mn}/K_2Cr_2O_7} = \frac{c \times 25.00 \times 54.94 \times 10^{-3}}{V_1 - V_2}$$

式中, c 为重铬酸钾标准溶液浓度(mol/L);25.00为移取重铬酸钾标准溶液体积(ml);54.94为锰的摩尔质量(g/mol); V_1 为滴定消耗硫酸亚铁铵标准溶

收稿日期:2010-06-02

作者简介:唐裴颖(1982-),女,工程师,从事岩矿及水质分析。

液的体积(ml); V_2 为滴定空白时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积(ml)。

1.3 空白值的测定

移取 10.00ml 重铬酸钾标准溶液按 1.2 项中方法滴至溶液呈亮绿色终点。滴定至终点后,再移取 10.00ml 重铬酸钾标准溶液于上述锥形瓶中,继续用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至终点,两次滴定体积之差即为空白值。

1.4 样品分析步骤

称取 0.2000g 试料(精确至 0.0001g)于 150ml 三角烧杯中,加入 3ml 硝酸和 5ml 盐酸,将烧杯置于可控温电炉上加热,煮沸至使体积蒸干至约剩 2~3ml 时,加入 15ml 磷酸,1.5ml 高氯酸,继续在电炉上加热至溶液液面平静,液面微冒磷酸烟时,取下冷却至 70℃ 左右,加 50ml 水,充分摇动溶解盐类,流水冷却至室温。用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至浅红色,加入 2 滴 N-苯基邻氨基苯甲酸指示剂,继续滴定至亮黄色即为终点。

2 结果与分析

2.1 溶矿方式的改变

2.1.1 加酸顺序的改变

在实际样品检测过程中,由于锰矿类型较复杂,采用国标方法^[1]进行分析常有样品溶解不完全,残留有黑色残渣的现象发生。本方法改变溶矿过程中加酸的顺序,把先加盐酸、磷酸加热溶解,再加入硝酸氧化碳和有机物后,再加入高氯酸氧化锰的方式,更改为首先加入盐酸和硝酸加热至沸,再加入磷酸和高氯酸进行样品的溶解和氧化。通过改变加酸顺序,样品在加入盐酸和硝酸加热至沸时即可基本分解完全,再加入磷酸和高氯酸进行样品的溶解和氧化时,样品可以溶解完全,不会再有黑色残渣,保证了样品检测的准确性。

2.1.2 加酸量的选择

通过依次改变磷酸和高氯酸的用量,测定样品中锰的含量。结果表明,当磷酸的用量在 13ml 以上,高氯酸的用量在 1~2.5ml 时,均可获得满意结果。本方法选用磷酸用量 15ml,高氯酸用量 1.5ml。

2.1.3 器皿的改变

把国标方法^[1]中使用的 250ml 锥形瓶改为 150ml 三角烧杯。器皿体积减小,改进前每个电炉一次只能溶一个样品,改进后一次可以同时溶 4 个样品。在进行批量样品检测时还可以同时用 4~5 台电炉进行约 20 个样品的氧化,可以显著提高样品检测

效率。

2.2 干扰分析

在有过量磷酸存在的条件下,高氯酸把 Mn^{2+} 氧化至 Mn^{3+} ,同时, Mn^{3+} 能与 PO_4^{3-} 形成稳定的紫红色的络合物 $[Mn(PO_4)_2]^-$,而该络合物又很容易为 Fe^{2+} 所还原,可以使用硫酸亚铁铵进行滴定,为定量完成锰含量的测定奠定了可靠的基础。对锰的滴定有直接影响的主要有铈、钒、钴、铬等元素,钴、铬不被氧化,铈、钒在一般锰矿中含量甚微,如铈、钒的含量高时,可以通过另外方法测定铈、钒的含量后再予以扣除。因此,以上各元素的影响可以不考虑。

2.3 精密度

称取国家一级标准物质 GBW07264 各 12 份应用本方法进行测定, Mn 的测定结果(%)分别为 24.90、24.95、25.05、24.90、24.95、24.85、25.00、24.95、24.80、24.85、24.90、24.85,平均值为 24.91%,精密度(RSD)为 0.27%。

2.4 准确度

对国家一级标准物质 GBW07261-GBW07266 及实验室内部监控样品桂实 1-15、桂实 1-16 和桂实 1-17 应用本方法进行分析测定的结果(表 1)显示,方法的测定值与标准值基本一致。

表 1 分析结果对照

样品名称	标准值 ($\times 10^{-2}$)	测定值 ($\times 10^{-2}$)	样品名称	标准值 ($\times 10^{-2}$)	测定值 ($\times 10^{-2}$)
GBW07261	45.39	45.21	GBW07266	15.74	15.86
GBW07262	36.99	36.80	桂实 1-15	12.83	12.90
GBW07263	32.54	32.39	桂实 1-16	30.72	30.62
GBW07264	25.00	24.85	桂实 1-17	20.68	20.76
GBW07265	22.54	22.42			

3 结束语

本文对传统的高氯酸氧化法进行改进。改进后的方法减少了试剂使用量、简化了检测流程、提高了检测效率,可以很好地缩短分析测量周期,并且能够保持较好的测定精密度和准确度。该方法操作简单,易于掌握,可以满足日常的分析需要。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T1506-2002 锰矿石中锰含量的测定电位滴定法和硫酸亚铁铵滴定法[S]. 北京:中国标准出版社,2202.
- [2] 岩石矿物分析编写小组. 岩石矿物分析:第一分册[M]. 第 2 版. 北京:地质出版社,1974:268-271.
- [3] 范福南. 过硫酸铵氧化容量法测定矿石中锰方法的改进[J]. 岩矿测试,2005, 24(3):235-236.
- [4] 刘亮,李军旗,王展. 硝酸铵法测定菱锰矿中锰含量方法的改进[J]. 化学分析计量,2007,16(6):67-68.

(责任编辑:尹 闯)