ICS 77.120.99

CCS H 13

20××-××-××实施

20××-××-××发布

铋精矿化学分析方法

第6部分：铁含量的测定

重铬酸钾容量法

**Methods for chemical analysis of bismuth concentrate—**

**Part 6: Determination of iron content—**

**Potassium bichromate titrimetcic method**

（预审稿）

（在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上）

**YS/T 240.6—20XX**

**代替YS/T 240.6-2007**

中华人民共和国有色金属行业标准

1. YS

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是YS/T 240《铋精矿化学分析方法》的第6部分。YS/T 240已经发布了以下部分

——第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第2部分：铅含量的测定Na2EDTA滴定法和火焰原子吸收光谱法；

——第3部分：二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法；

——第4部分：三氧化钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第5部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法；

——第7部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法；

——第8部分：砷含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和DDTC-Ag分光光度法；

——第9部分：铜含量的测定 碘量法和火焰原子吸收光谱法；

——第10部分：三氧化二铝含量的测定 铬天青S光度法和Na2EDTA滴定法；

——第11部分：银含量和金含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法；

——第12部分：铅、锌、铜、砷、锑和镉含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件代替YS/T 240.6-2007《铋精矿化学分析方法 铁量的测定 重铬酸钾容量法》。与YS/T

240.6-2007相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）更改了测定方法，将用二氯化锡、二氯化汞还原铁更改为用二氯化锡、钨酸钠、三氯化钛还原铁~~，避免了使用有剧毒的二氯化汞~~（见X.X，见2007年版的X.X）；

b）增加了含钼大于4%的试样的分解方法（见x.x）；

——更改了测定方法中重铬酸钾标准滴定溶液的浓度，滴定时采用重铬酸钾标准滴定溶液的浓度为C1/6K2Cr2O7 = 0.025 mol/L；由原标准中的CK2Cr2O7 = 0.025 mol/L改为C1/6K2Cr2O7 = 0.025 mol/L，~~用于滴定的重铬酸钾溶液浓度降低至原来的1/6，滴定样品时消耗的体积将增加至6倍，能减少滴定误差，实现测定结果的精准性；同时以当量浓度形式表述重铬酸钾溶液浓度，结果计算部分可省去乘上6倍的系数，详见计算公式部分~~；

——更改了称样量，将铁的质量分数为5~15%的称样量由0.400 g更改至0.200 g；

——更改了结果计算公式，将空白消耗的体积数由V1改为用V0，~~更加直观，相应的~~样品消耗量由V2改为用V1。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。
本文件起草单位：长沙矿冶研究院有限责任公司。
本文件主要起草人：
本文件所代替标准的历次版本发布情况为：
——1982年首次发布为GB/T 3258.6-1982，1994年修订为YS/T 240.6-1994，2007年第二次修订为YS/T 240.6-2007；

——本次为第三次修订。

引言

铋精矿是提炼铋的主要原料，在有色领域标准体系中，铋精矿化学成分测定方法标准在保证铋精矿产品质量方面发挥着里要作用，该系列方法标准服务于铋精矿的生产、贸易和应用，为我国有色金属行业高质量发展提供技术支撑。YS/T 240《铋精矿化学分析方法》目的在于描述铋精矿中铋、铅、钼、二氧化硅、三氧化钨、铁、硫、砷、三氧化二铝、银等不同化学元素成分的测定方法。为满足行业对铋精矿产品的生产、贸易以及资源回收利用的要求，增加检测结果的可靠性和可比性，采用Na2EDTA滴定法快速准确测定铋精矿中铋含量的测定具有重要意义。

YS/T 240已经发布了以下部分：

——第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第2部分：铅含量的测定 Na2EDTA滴定法和火焰原子吸收光谱法；

——第3部分：二氧化硅含量的测定硅蓝分光光度法和重量法；

——第4部分：三氧化钨含量的测定硫氰酸盐分光光度法；

——第5部分：钼含量的测定硫氰酸盐分光光度法；

——第6部分：铁含量的测定重铬酸钾滴定法；

——第7部分：硫含量的测定燃烧-中和滴定法；

——第8部分：砷含量的测定硫酸亚铁铵滴定法和DDTC-Ag 分光光度法；

——第9部分：铜含量的测定碘量法和火焰原子吸收光谱法；

——第10部分：三氧化二铝含量的测定铬天青S光度法和Na2EDTA滴定法；

——第11部分：银含量的测定火焰原子吸收光谱法。

补充意义：XXXXXXXXXXXX

铋精矿化学分析方法
第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾容量法

**1 范围**

本文件描述了铋精矿中铁含量的测定方法。

本文件适用于铋精矿中铁含量的测定。测定范围：5.00%~25.00%。

**2 规范性引用文件**

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682分析实验室用水规格和试验方法

~~GB/T 8170数值修约规则与极限数值的表示和判定~~

GB/T 12805实验室玻璃仪器滴定管

**3 术语及定义**

本文件没有需要界定的术语和定义。

**4 原理**

**4.1 试样的分解**

4.1.1 酸分解

试样以盐酸、硝酸分解，硫酸冒烟沉淀铅，加人过量的氨水沉淀铁，使之与铜、钴、镍、锌等金属离子络合从而与铁分离。

4.1.2 熔融-过滤

 对于含钼大于4%的试样，用碱熔融，用水浸出冷却的熔融物，过滤分离钼和铜等元素，再用盐酸溶解铁的沉淀。

**4.2 滴定**

加入氯化亚锡将试液中大部分三价铁还原成二价铁，以钨酸钠为指示剂，用三氯化钛还原剩余的三价铁；在硫酸-磷酸混合溶液介质中，加入二苯胺磺酸钠作指示剂，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定，测定铁量。

**5 试剂**

除非另有说明，分析中仅使用认可的分析纯试剂，实验用水为蒸馏水或其纯度相当的水，符合GB/T 6682的规定。

5.1 盐酸（*ρ* =l.19 g/mL）。
5.2 硝酸（*ρ* = 1.42 g/mL）。

5.3 硫酸（*ρ* =1.84 g/mL）。
5.4 磷酸（*ρ* =1.69 g/mL）。

5.5 氢溴酸（*ρ* =1.49 g/mL）。
5.6 氨水（*ρ* =0.90 g/mL）。

5.7 三氯化钛溶液（30%的三氯化钛-盐酸溶液）。

5.8 氯化铵固体。

5.9 氟化钠固体。

5.10 碳酸钠，无水或在500 ℃预灼烧多久，保存方式？。

5.11 过氧化钠。贮存尽可能干燥，不应有结块。
5.12 盐酸（1+1）。

5.13 盐酸（1+10）。

5.14 硫酸（1+1）。

5.15 氢氧化钠溶液，20 g/L。
5.16 三氯化钛溶液（15 g/L）：9体积的盐酸（5.10）和1体积的三氯化钛溶液（5.7）混匀。
5.17 氯化亚锡溶液（60 g/L）：称取6 g氯化亚锡溶于10 mL盐酸（5.1），用水稀释至100 mL，混匀。

5.18 高锰酸钾溶液（4 g/L）。
5.19 硫酸-磷酸混合溶液（3+3+14）：量取150 mL硫酸（5.3）缓慢倾入700 mL水中，并不断搅拌。待溶液冷却至室温后，缓慢加入150 mL磷酸（5.4），并不断搅拌，混匀。
5.20 氨性洗涤溶液：量取480 mL近沸水，加入10 g氯化铵（5.8）、10 mL氨水（5.6），混匀。

5.21 重铬酸钾标准滴定溶液（*c*1/6K2Cr2O7 = 0.0250 mol/L）：称取1.2259 g预先经105 ℃烘干1 h的基准重铬酸钾溶于250 mL水中，溶解完全后移入1000 mL容量瓶中，用水定容，混匀。

5.22 稀重铬酸钾溶液：重铬酸钾标准滴定溶液（5.21）与水以1:2的体积配制。

5.23 硫酸亚铁铵溶液（*c*Fe2+ = 0.050 mol/L）：称取19.7 g硫酸亚铁铵溶解于硫酸（5+95）中，移入1000 mL容量瓶中，用硫酸（5+95）稀释至刻度线，混匀。

5.24 二苯胺磺酸钠溶液（5 g/L）。

5.25 钨酸钠溶液，称取25 g钨酸钠溶于适量水中（若浑浊需过滤）在什么容器里，加入5 mL磷酸（5.4），用水稀释到100 mL。

**6 仪器**

样品未粉末状。？

除非另有规定所用单标线容量瓶和单标线吸量管应符合GB/T 12806和GB/T 12808的规定

6.1 滴定管，A级，符合GB/T 12805规定。

6.2 称量勺，由非磁性材料或退磁的不锈钢制成。

6.3 刚玉坩埚，容量25 mL~30 mL。

6.4 高温炉，温度适于控制在500 ℃~800 ℃的范围。

6.5 天平，分度值：0.0001 g。

**7 样品**

7.1 样品粒度应不大于0.100 mm。

7.2 样品应在100 ℃～105 ℃烘箱中烘干2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

**8 试验步骤**

**~~注~~**~~：“独立”是指再次及后续任何一次测定结果不受前面测定结果的影响。本分析方法中，此条件意味着在同一实验室，由同一操作员使用相同的设备、按相同的测试方法，在短时间内对同一被测对象独立进行重复测定，包括采用适当的再校准。~~

**8.1 试料量**

称取0.200g样品（7），精确至0.0001 g。

~~表1 称样量~~

|  |  |
| --- | --- |
| ~~铁的质量分数/%~~ | ~~试料/g~~ |
| ~~5.00~25.00~~ | ~~0.200~~ |

**7.1 平行试验**

平行做两份试验。

**7.3 空白试验**

随同试料（7.2）做空白试验。

**7.4 测定**

**7.4.1 试料的分解**

7.4.1.1 酸分解

7.4.1.1.1 将试料置于300 mL烧杯中，加入0.2 g氟化钠（5.9），用少量水润湿并散开试样。加入10 mL盐酸（5.1），盖上表面皿，于低温处加热，加入5 mL硝酸（5.2）、5 mL硫酸（5.14），继续加热至冒烟。取下稍冷，加入5 mL氢溴酸（5.5），半开表面皿，低温下蒸至近干，取下冷却。

7.4.1.1.2 加入3 mL盐酸（5.1），用水吹洗表面皿和杯壁，至溶液总体积为50 mL左右。加入2 g氯化铵固体（5.8），盖上表面皿，加热至盐类完全溶解。盐类溶解完全后，用玻璃棒边搅拌边倒入氨水（5.6），试液中铁离子沉淀完全后再加入过量氨水（5.6）15 mL，取下静置片刻。

7.4.1.1.3 用热的氨性洗涤溶液（5.20）吹洗表面皿，趁热用定量？滤纸过滤，用热的氨性洗涤溶液（5.20）洗涤烧杯3次~4次、沉淀5次~6次，弃去滤液。
7.4.1.1.4 将沉淀用20 mL热盐酸（5.12）洗于原烧杯中，用热盐酸（5.13）和热水交替洗涤滤纸8次~10次后，在滤纸上滴加盐酸（5.12），观察是否有黄色，如果有，继续用热水洗涤至无黄色出现，调整溶液体积约80 mL～120 mL。

7.4.1.2 熔融-过滤

7.4.1.2.1 将试样放入刚玉坩埚（6.3）中，加1.3 g碳酸钠（5.10）和2.7 g过氧化钠（5.11），混匀，并用少量过氧化钠（5.11）覆盖于表面，置于高温炉（6.4）中从室温逐步升温至700 ℃~750 ℃，熔融5 min~10 min至清亮。

7.4.1.2.2 冷却后将坩埚放入400 mL的烧杯中，加约100 mL的温水，加热几分钟，浸出熔融物。洗出坩埚，并将洗液加入溶液中，保留坩埚。冷却溶液，用定量滤纸过滤。用氢氧化钠溶液（5.15）洗滤纸2次，弃去滤液。

7.4.1.2.3 将沉淀用20 mL热盐酸（5.12）洗于原烧杯中，同时将坩埚中的铁洗入。用热盐酸（5.13）和热水交替洗涤滤纸8次~10次后，在滤纸上滴加盐酸（5.12），观察是否有黄色，如果有，继续用热水洗涤至无黄色出现，调整溶液体积约80 mL～120 mL，按7.4.2中规定步骤继续操作。
**7.4.2 还原和滴定**

7.4.2.1 将溶液加热，趁热滴加二氯化锡溶液（5.17）至试液呈微黄色；如二氯化锡溶液（5.17）过量使溶液呈无色，可滴加高锰酸钾溶液（5.18）至溶液呈微黄色。用少量热水清洗杯壁，加入15滴钨酸钠（5.25）作指示，随后滴加三氯化钛溶液（5.16），并不断摇晃溶液，直到溶液呈稳定的蓝色。再滴加稀重铬酸钾溶液（5.22）至蓝色褪去（根据钼含量高低，蓝色褪去后试液颜色呈浅紫色或无色对应高还是低？）；若被空气中氧氧化至蓝色褪去，可补加三氯化钛（5.16）使蓝色重现，再用稀重铬酸钾（5.22）将蓝色褪去。

7.4.2.2 将8.4.5？所得溶液立即加入20 mL硫酸磷酸混合溶液（5.19）、加4滴~5滴二苯胺磺酸钠溶液（5.24），用重铬酸钾标准滴定溶液（5.21）滴定至由绿色变为紫色，且30 s不褪去为终点。

**7.4.3 试剂空白和指示剂校正**

7.4.3.1 于随同试料进行至7.4.2的空白试验溶液中，移取6.00 mL硫酸亚铁铵溶液（5.23），立即加入20 mL硫酸-磷酸混合酸（5.19），4滴~5滴二苯胺磺酸钠溶液（5.21），以重铬酸钾标准滴定溶液（5.21）滴定至溶液出现稳定的紫色为终点。记录消耗重铬酸钾标准溶液（5.21）的体积*V*2。

7.4.3.2 加6.00 mL硫酸亚铁铵溶液（5.23），再以重铬酸钾标准溶液滴定至溶液出现稳定的紫色为终点，记录消耗重铬酸钾标准滴定溶液（5.21）的体积*V*3。此时*V*3–*V*2即为空白值*V*0。

**8 结果计算及其表示**

~~8.1 全铁含量的计算~~

按式（1）计算铁的质量分数*ω*Fe，数值以%表示：

 $ω\_{Fe}(\%)=\frac{(V\_{1}−V\_{0})×C\_{1/6K2Cr2O7}×M}{m×1000}×100$ …………………(1)

式中：

*V*1—滴定试料溶液消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0—滴定空白溶液消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*C*1/6K2Cr2O7—重铬酸钾标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*M*—铁的摩尔质量55.85，单位为克每摩尔（g/mol）；

*m*—称取试剂的重量，单位为克（g）。

所得结果表示至两位小数。

**9 精密度**

9.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表2数据采用线性内插法求得。

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ωFe/ % |  |  |  |  |
| *r*/ % |  |  |  |  |

9.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表3数据采用线性内插法求得。

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ωFe/ % |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |

~~注：重复性（~~*~~r~~*~~）为2.8S~~*~~r~~*~~，S~~*~~r~~*~~为重复性标准差。~~

~~再现性（~~*~~R~~*~~）为2.8S~~*~~R~~*~~，S~~*~~R~~*~~为再现性标准差。~~

**10 试验报告**

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

——试验对象；

——本文件编号；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——观察到的异常现象；

——试验日期。

附录