

团 体 标 准

T/CNIA XXXX.6-202X

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法

Methods for chemical analysis of tungsten molybdenum bismuth tin

polymetallic ores-

Part 6: Determination of iron content-

Potassium dichromate titration method

(预审稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

中国有色金属工业协会 发布
中国有色金属学会

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 T/CNIA XXXX 《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》的第6部分，T/CNIA XXXX 已经发布了以下部分：

- 第1部分：钨含量的测定 分光光度法；
- 第2部分：钼含量的测定 分光光度法；
- 第3部分：铋和锡含量的测定 原子荧光光谱法；
- 第4部分：氟化钙含量的测定 滴定法；
- 第5部分：碳酸盐含量的测定 滴定法；
- 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 高频红外吸收法；
- 第8部分：多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

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：

本文件主要起草人：

引 言

钨钼铋锡多金属伴生矿在我国分布广泛，资源综合利用较多，常用来生产钨精矿、钼精矿、铁精矿、硫精矿、铋精矿、萤石精矿等。生产和贸易都需要准确测定钨钼铋锡多金属矿中的元素/化合物，用以金属平衡、质量监控或贸易结算。钨钼铋锡多金属化学成分测定方法标准完善了我国有色金属标准体系，在规范生产方、加工方和第三方检测机构的分析行为，促进相关生产、贸易和应用等方面具有重大意义。T/CNIA XXXX《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》描述钨钼铋锡多金属矿中钨、钼、铋、锡、氟化钙、碳酸盐、铁、硫、多元素等的测定方法。

铁是反映钨钼铋锡多金属矿价值的元素之一，在生产环节和贸易环节备受关注。本文件描述了采用重铬酸钾滴定法测定钨钼铋锡多金属矿中铁含量的方法。本标准填补了钨钼铋锡多金属矿中铁含量测定的标准空白，有助于提升生产工艺质量控制水平，减少因分析差异造成的贸易纠纷，推动相关行业高质量发展。

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法

第 6 部分 铁含量的测定

重铬酸钾滴定法

1 范围

本文件描述了钨钼铋锡多金属矿中铁含量的测定方法。

本文件适用于钨钼铋锡多金属矿中铁含量的测定。测定范围：5.00%~20.00%。

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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样用过氧化钠熔融，用水浸出冷却的不溶物，过滤，沉淀用氢氧化钠溶液洗涤后，用盐酸溶解沉淀。氯化亚锡还原大部分铁，以钨酸钠为指示剂，剩余的铁由三氯化钛还原。用稀重铬酸钾氧化过剩的还原剂，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定铁。

5 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.1 水，符合 GB/T 6682，二级。

5.2 过氧化钠。

5.3 氯化铵。

5.4 盐酸（ $\rho=1.18\text{g/mL}$ ）。

5.5 磷酸（ $\rho=1.69\text{g/mL}$ ）。

5.6 硫酸（ $\rho=1.84\text{g/mL}$ ）。

- 5.7 氨水 ($\rho=0.90\text{ g/mL}$)。
- 5.8 氨水洗液 (1+19)。
- 5.9 氢氧化钠洗液 (10 g/L)。
- 5.10 盐酸 (1+1)。
- 5.11 氯化亚锡溶液 A (50 g/L): 称取 5 g 氯化亚锡溶于 20 mL 盐酸 (5.10) 中, 加热溶解后用水稀释至 100 mL, 混匀。
- 5.12 氯化亚锡溶液 B (5 g/L): 移取 10 mL 氯化亚锡溶液 A (5.11), 用水稀释至 100 mL, 混匀。
- 5.13 钨酸钠 (250 g/L): 称取 25 g 钨酸钠溶于适量水中, 加入 5 mL 磷酸 (5.5), 用水稀释至 100 mL, 混匀。
- 5.14 三氯化钛 (1+14): 移取 2 mL 三氯化钛溶液 15%~20%, 用盐酸 (5.10) 稀释至 30 mL, 现用现配。
- 5.15 重铬酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.03581\text{ mol/L}$]: 称取 3.5116 g 预先在 $140^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 烘 2 h 的重铬酸钾 (基准试剂), 于 500 mL 烧杯中, 加 300 mL 水溶解后移入 2000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。
- 5.16 稀重铬酸钾溶液: 移取 10 mL 重铬酸钾溶液 (5.15), 用水稀释至 100 mL, 混匀。
- 5.17 硫磷混酸: 将 500 mL 硫酸 (5.6) 缓慢注入 2 L 水中并不断搅拌混合, 冷却至室温, 加入 500 mL 磷酸 (5.5), 混匀。
- 5.18 二苯胺磺酸钠 (5 g/L): 将 0.5 g 二苯胺磺酸钠溶于少量水中, 用水稀释至 100 mL, 贮存在棕色容量瓶中。
- 5.19 铁标准溶液 (0.03581 mol/L): 称取 2.8594 g 预先在 105°C 烘 1 h 的三氧化二铁 (基准试剂) 于 250 mL 烧杯中, 缓慢加入 35 mL 盐酸 (5.10), 于电热板上低温加热溶解, 冷却后移至 1000 mL 容量瓶中, 加 10 mL 盐酸 (5.4), 用水稀释至刻度。1.00 mL 该溶液相当于 1.00 mL 的重铬酸钾标准滴定溶液。

6 样品

- 6.1 试样粒度应不大于 $74\ \mu\text{m}$ 。
- 6.2 试样应在 $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 烘干 2 h 后, 置于干燥器中冷却至室温。

7 试验步骤

7.1 试料

称取 0.30 g 样品, 精确至 0.0001 g。

7.2 平行试验

平行做两份试验。

7.3 空白试验

随同试料做空白试验（要求见 7.5）。

7.4 测定

7.4.1 将试料（7.1）加入盛有 2 g 过氧化钠（5.2）的 25 mL 高铝坩埚中，用玻璃棒搅匀，用小毛刷扫净细玻璃棒，覆盖 2 g~3 g 过氧化钠（5.2），移入已升温至 500 °C 左右的高温炉中，继续升温至 700 °C 熔融 15 min~20 min，取出，冷却。

注：试样中碳、硫含量高时需预先灼烧。将试料置于底部垫有氧化镁的高铝坩埚中，移入炉门微开的 500 °C 高温炉中灼烧 30 min，冷却后加入过氧化钠熔融。

7.4.2 用少量水冲洗坩埚底部，将坩埚移入 250 mL 烧杯中，加水 50 mL 使熔块溶解。待反应平稳后，将烧杯置于电炉上加热至溶液中无细密的小气泡，溶液微沸，取下，冷却。用慢速滤纸过滤，保留坩埚在烧杯中，用氢氧化钠洗液（5.9）洗烧杯 1 次，洗滤纸 2 次，弃去滤液。

将滤纸上的沉淀用盐酸（5.10）洗至原烧杯中，用热水和盐酸（5.10）交替洗至滤纸上无黄色。用水和少量盐酸（5.10）洗出坩埚，加入 10 mL 盐酸（5.4）酸化。

7.4.3 在沸点以下加热溶液，用少量热水冲洗杯壁，趁热滴加氯化亚锡溶液 A（5.11），待溶液黄色变浅后，用氯化亚锡溶液 B（5.12）还原至溶液为淡黄色，冷却至室温。

溶液中加入 5 滴钨酸钠溶液（5.13），用三氯化钛（5.14）还原至溶液刚呈蓝色，滴加稀重铬酸钾溶液（5.16）搅拌至无色（不计数），立即加 15 mL~20 mL 硫磷混酸（5.17）和 5 滴二苯胺磺酸钠溶液（5.18），用重铬酸钾标准滴定溶液（5.15）滴至溶液呈稳定的紫色为终点，记作 V_1 。

7.4.4 若样品中铜含量大于 1 mg，在 7.4.2 步骤中洗出坩埚后不加盐酸酸化，加入 3 g~4 g 氯化铵（5.3），溶解后加氨水（5.7）至氢氧化铁沉淀完全，再过量 10 mL，加热煮沸后保温 3 min，用中速滤纸过滤。用氨水洗液（5.8）洗烧杯 2~3 次，洗沉淀 3~4 次。将沉淀用盐酸（5.10）洗至烧杯中，用热水和盐酸（5.10）交替洗至滤纸上无黄色。以下步骤按 7.4.3 进行。

7.5 空白试验

使用与试样相同数量的所有试剂和操作步骤测定空白试验值。在用氯化亚锡溶液（5.11）还原前，立刻用单刻度移液管加 1.00 mL 铁标准溶液（5.19），按 7.4.3 滴定至终点，将滴定体积记做 V_2 ，该滴定的空白试验值（ V_0 ）为：

$$V_0 = V_2 - 1.00 \dots\dots\dots (1)$$

8 试验数据处理

铁含量以铁的质量分数 w_{Fe} 计，按公式（2）计算：

$$w_{Fe} = \frac{c \cdot (V_1 - V_0) \times 55.85}{m_0 \times 1000} \times 100 \% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

c —重铬酸钾标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1 —滴定时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）；

m_0 —试料的质量，单位为克（g）；

计算结果表示至小数点后两位，数值修约按 GB/T 8170 规定执行。

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，在表 1 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 1 数据采用线性内插法或外延法求得。测试的原始数据见附录 A。

表 1 重复性限

$w_{Fe}/\%$	5.09	7.53	9.89	14.84	19.38
$r/\%$	0.12	0.15	0.16	0.17	0.18

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，在表 2 给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（ R ），超过再现性限（ R ）的情况不超过 5%，再现性限（ R ）按表 2 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 2 再现性限

$w_{Fe}/\%$	5.09	7.53	9.89	14.84	19.38
$R/\%$	0.13	0.17	0.18	0.24	0.26

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 A

(资料性)

精密度试验原始数据

精密度数据是 2024 年由 8 家实验室对铁含量的 5 个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的铁含量在重复性条件下独立测定 7 次。测试的原始数据见表 A.1。

表 A.1 铁精密度试验原始数据

实验室	水平	w _{Fe} /%						
		1	2	3	4	5	6	7
1	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
2	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
3	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
4	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
5	1							

	2							
	3							
	4							
	5							
6	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
7	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
8	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
