



中华人民共和国国家标准

GB/T 1819.3—2004
代替 GB/T 1821—1979

锡精矿化学分析方法 铁量的测定 硫酸铈滴定法

Methods for chemical analysis of tin concentrates—
Determination of iron content—The cerium sulfate titrimetric method

2004-02-05 发布

2004-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准是对 GB/T 1821—1979《锡精矿中铁量的测定(重铬酸盐容量法)》的修订。修订的主要内容是:采用氯化亚锡、三氯化钛还原—硫酸铈滴定法测定铁量。测定范围:0.50%~30.00%。

本标准自实施之日起,同时代替 GB/T 1821—1979。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会负责归口。

本标准由云南锡业集团有限责任公司、柳州华锡集团有限责任公司负责起草。

本标准由柳州华锡集团有限责任公司起草。

本标准由云南锡业集团有限责任公司、个旧市有色金属加工厂参加起草。

本标准主要起草人:黄旭、颜怀银。

本标准主要验证人:马艳、杨国元、李华民、董玉玲。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会负责解释。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 1821—1979。

锡精矿化学分析方法 铁量的测定 硫酸铈滴定法

1 范围

本标准规定了锡精矿中铁含量的测定方法。

本标准适用于锡精矿中铁含量的测定。测定范围:0.50%~30.00%。

2 方法原理

试料以过氧化钠分解,在盐酸介质中,以钨酸钠为指示剂,用氯化亚锡-三氯化钛还原,借水中溶解的氧,氧化过量的三氯化钛,以二苯胺磺酸钠为指示剂,用硫酸铈标准滴定溶液滴定。

3 试剂

3.1 过氧化钠。

3.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.3 磷酸(ρ 1.69 g/mL)。

3.4 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。

3.5 硫酸(1+1)。

3.6 钨酸钠溶液(50 g/L):以磷酸(1+9)配制。

3.7 氯化亚锡溶液(100 g/L):称取 10 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 20 mL 盐酸(3.2)中,用盐酸(5+95)稀释至 100 mL,混匀。

3.8 三氯化钛溶液:25 mL 市售三氯化钛($\text{TiCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) + 25 mL 盐酸(3.2),加 50 mL 水,混匀。

3.9 硫酸铜-硫酸铵溶液:将 0.02 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和 80 g 硫酸铵溶于水,稀释至 1 000 mL,混匀。

3.10 硫酸-磷酸溶液:将 500 mL 硫酸(3.4)在搅拌下缓慢加入至 1 000 mL 水中,冷却后加入 500 mL 磷酸,用水稀释至 3 000 mL,混匀。

3.11 二苯胺磺酸钠溶液(5 g/L)。

3.12 铁标准溶液:称取 2.000 0 g 纯铁丝(99.95%)于烧杯中,加入 50 mL 盐酸(1+1),盖上表皿,在低温电炉上加热溶解完全(不可煮沸),取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 2 mg 铁。

3.13 硫酸铈标准滴定溶液: $\{c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}\}$

3.13.1 配制:称取 18.1 g 硫酸铈 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 于烧杯中,加入少量水,在不断搅拌下加入 80 mL 硫酸(3.4),使之溶解,冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

3.13.2 标定:移取 30.00 mL 铁标准溶液于 300 mL 锥形瓶中,随同做空白试验,加入 5 mL 盐酸,以下按 5.4.3~5.4.4 条进行标定。

按式(1)计算硫酸铈标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{c_0 \cdot V_1 \times 10^{-3}}{55.845 \times (V_2 - V_0)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c ——硫酸铈标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每毫升(mol/mL);

c_0 ——铁标准溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——移取铁标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——标定时,滴定金属铁所消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——标定时,滴定空白试液所消耗的硫酸铈标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

55.845——铁的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

平行标定三份,其极差值不大于 1.5×10^{-7} mol/mL 时,取其平均值,否则重新标定。

4 试样

4.1 试样粒度应不大于 0.074 mm。

4.2 试样应在 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 1 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

5 分析步骤

5.1 试料

按表 1 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 1

铁含量/%	试料/g
0.50~5.00	0.5
>5.00~10.00	0.3
>10.00~20.00	0.2
>20.00~30.00	0.1

5.2 测定次数

独立地进行 2 次测定,取其平均值。

5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.4 测定

5.4.1 将试料(5.1)置于 10 mL 高铝坩埚中,加入 2 g 过氧化钠,用细玻璃棒小心搅匀,并用小片滤纸拭净,投入坩埚,置于已升温至 500°C 的高温炉中,继续升温至 $650^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$,熔融至红色透明,取出坩埚,冷却。

5.4.2 置于 250 mL 烧杯中,用 20 mL 水浸取,待剧烈反应停止后,用硫酸(3.5)中和至酸性,加 5 mL 盐酸,用水洗净坩埚。于低温电炉上加热煮沸。

5.4.3 趁热在摇动下滴加氯化亚锡溶液至浅黄色,吹洗杯壁,加 40 mL 水,加 5 滴钨酸钠溶液,滴加三氯化钛溶液至蓝色出现,再过量两滴,置冷水浴中冷却至室温。

5.4.4 加入 50 mL 硫酸铜-硫酸铵溶液,待蓝色褪去后,放置 10 min,加入 25 mL 硫酸-磷酸溶液,7 滴二苯胺磺酸钠溶液,以硫酸铈标准滴定溶液滴定至稳定紫红色为终点。

6 分析结果的计算

按式(2)计算铁含量 $w(\text{Fe})(\%)$;

$$w(\text{Fe}) = \frac{c(V_2 - V_0) \times 55.845}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c ——硫酸铈标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每毫升(mol/mL);

V_2 ——测定时,滴定试料溶液所消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——测定时,滴定空白试验溶液所消耗硫酸铈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);

55.845——铁的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

所得结果表示至两位小数。

7 精密度

7.1 重复性条款

$w(\text{Fe})(\%)$: 5.20 9.77 17.3

$r(\%)$: 0.15 0.22 0.25

7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2

%

$w(\text{Fe})$	允许差
0.50~5.00	0.15
>5.00~10.00	0.25
>10.00~30.00	0.30