

# 中华人民共和国国家标准

## 锰矿石化学分析方法 铬量的测定

GB/T 14949.1-94

Manganese ores--Determination of chromium content

本标准等效采用 ISO 619-1981《锰矿石——铬量的测定——二苯碳酰二肼光度法和过硫酸银滴定法》。

### 第一篇 二苯碳酰二肼光度法

#### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了二苯碳酰二肼光度法测定铬量。

本标准适用于锰矿石中铬量的测定。测定范围： $\leq 0.100\%$ 。

#### 2 方法提要

试样用无水碳酸钠和过氧化钠熔融，熔融物用水浸取，在硫酸介质中，六价铬离子与二苯碳酰二肼生成紫红色络合物，于分光光度计上波长 540 nm 处，测量其吸光度。

钒含量超过 0.1% 时干扰测定，可借助于三氯甲烷萃取钒的 8-羟基喹啉盐而消除。

#### 3 试剂

3.1 混合熔剂：无水碳酸钠和过氧化钠(1+1)。用时配制。

3.2 无水乙醇。

3.3 三氯甲烷。

3.4 硫酸， $c(1/2H_2SO_4) = 6 \text{ mol/L}$ 。

3.5 硫酸， $c(1/2H_2SO_4) = 2 \text{ mol/L}$ 。

3.6 过硫酸铵溶液(250 g/L)。用时配制。

3.7 二苯碳酰二肼溶液(1 g/L)：称取 0.1 g 二苯碳酰二肼溶解于 10 mL 乙酸溶液(80%，*m/m*)中，并用水稀释至 100 mL，混匀。用时配制。

3.8 8-羟基喹啉溶液(25 g/L)：称取 2.5 g 8-羟基喹啉溶解于乙酸溶液 [ $c(CH_3COOH) = 2 \text{ mol/L}$ ] 中，并用此乙酸溶液稀释至 100 mL，混匀。

3.9 硫酸银溶液(2.5 g/L)。

3.10 铬标准溶液：称取 0.282 8 g 预先经 180~200℃ 烘干至恒量并在干燥器中冷却至室温的重铬酸钾(基准试剂)，置于 250 mL 烧杯中，用水溶解，移入 1 000 mL 容量瓶中，并用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铬。

3.11 甲基橙溶液(1 g/L)。

国家技术监督局 1994-01-18 批准

1994-10-01 实施

## 4 仪器、设备

常用实验室仪器、设备及

- 4.1 刚玉坩埚。
- 4.2 马弗炉：可将温度控制在 650~750℃。
- 4.3 分光光度计：具有近紫外可见区分光光度计。

## 5 试样

试样应通过 0.100 mm 筛网，并在实验室条件下风干。

## 6 分析步骤

### 6.1 试料量

称取约 1 g 试样，精确至 0.000 1 g。

与测定同时称取试样测定湿存水的质量百分数(A)。计算铬量结果时，应将所得结果(质量百分数)乘以换算系数(K)，即为完全干燥试样中所测定铬量的质量百分数。

$$\text{换算系数}(K) = \frac{100}{100 - A}$$

### 6.2 空白试验

随同试料做空白试验。

### 6.3 测定

6.3.1 将试料(6.1)置于刚玉坩埚(4.1)中，加入约 8 g 混合熔剂(3.1)，混匀，覆盖少许混合熔剂(3.1)，置于约 700℃的马弗炉(4.2)内，熔融 15~20 min。

6.3.2 熔融物冷却后，置于预先盛有 150~200 mL 近沸水的 400 mL 烧杯中，加热浸取，取下烧杯，稍冷，用水洗净刚玉坩埚并取出。加热溶液至沸腾，煮沸 15~20 min，逐滴加入无水乙醇(3.2)，直至绿色消失并继续煮沸 1~2 min。溶液冷却后，连同其沉淀物一起移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，静置使沉淀物沉降，将溶液干过滤于 250 mL 烧杯中。

6.3.3 移取 10.00 mL 滤液置于 100 mL 烧杯中，滴加 2~3 滴甲基橙溶液(3.11)，用硫酸(3.5)中和至黄色转变为橙红色，混匀 2 min。

6.3.4 当钒量大于 0.1% 时，移取 10.00 mL 滤液置于 100 mL 的分液漏斗中，按 6.3.3 进行中和后加入 0.2~0.3 mL 8-羟基喹啉(3.8)和 3~5 mL 三氯甲烷(3.3)，强烈振荡 1~2 min，静置 2~3 min。放出三氯甲烷层并弃去。再重复用三氯甲烷(3.3)萃取 2~3 次，以确保钒的 8-羟基喹啉盐萃取完全。将经萃取后含铬的溶液过滤于 100 mL 烧杯中，用温水洗涤 5~6 次，以下按 6.3.5 进行。

6.3.5 加入 2 mL 硫酸(3.4)和 4 mL 硫酸银溶液(3.9)，煮沸，于沸腾液中加入 2 mL 过硫酸铵溶液(3.6)，继续煮沸 10 min。溶液冷却后，移入 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 二苯碳酰二肼溶液(3.7)，混匀 20~30 s，用水稀释至刻度，再混匀。

6.3.6 将部分溶液(6.3.5)移入吸收皿中(若试料含铬量不大于 0.03%，用 3 cm 吸收皿；含铬量大于 0.03%，用 1 cm 吸收皿)，以水为参比，于分光光度计波长 540 nm 处，测量其吸光度(光度测量应在 10~15 min 之间进行)。减去随同试料所做空白的吸光度，从工作曲线上查出相应的铬量。

### 6.4 工作曲线的绘制

若试料含铬量不大于 0.03% 时，移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00 mL 铬标准溶液(3.10)；含铬量大于 0.03% 时，移取 0、3.00、5.00、7.00、10.00 mL 铬标准溶液(3.10)，置于刚玉坩埚中，低温蒸发至干，以下按 6.3.1~6.3.6 进行。以铬量为横坐标，以减去绘制工作曲线空白后的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

## 7 结果的计算

铬的质量百分数按下式计算：

$$\text{Cr}(\%) = \frac{m_1 \times 100}{m} \times K$$

式中： $m_1$ ——从工作曲线上查得的铬量，g；

$m$ ——试料的质量，g；

$K$ ——在完全干燥试样中铬的质量百分数的换算系数。

## 8 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 1 所列允许差。

表 1

%

铬 量	允许差
<0.005 0	0.000 5
>0.005 0~0.010 0	0.001 0
>0.010 0~0.050 0	0.002 0
>0.050 0~0.100	0.003 0

## 第二篇 过硫酸银滴定法

### 9 主题内容与适用范围

本标准规定了过硫酸银滴定法测定铬量。

本标准适用于锰矿石中铬量的测定。测定范围： $>0.10\%$ 。

### 10 方法提要

试样用碳酸钠和过氧化钠熔融，熔融物用水浸取。于酸性介质中，在催化剂硝酸银的存在下，低价铬离子被过硫酸铵氧化成铬酸根离子。

用硫酸亚铁铵还原铬酸根离子，以高锰酸钾标准溶液滴定过量的硫酸亚铁铵。

### 11 试剂

11.1 混合熔剂：无水碳酸钠和过氧化钠(1+1)，用时配制。

11.2 无水乙醇。

11.3 磷酸( $\rho 1.70 \text{ g/mL}$ )。

11.4 硫酸(1+1)。

11.5 过硫酸铵溶液(250 g/L)，用时配制。

11.6 氯化钠溶液(50 g/L)。

11.7 硫酸亚铁铵溶液(12 g/L)：将 12 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 1 L 硫酸(5+95)中。

11.8 硝酸银溶液(2.5 g/L)。

11.9 高锰酸钾标准溶液， $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.03 \text{ mol/L}$ 。

11.9.1 溶液的制备

将 0.95 g 高锰酸钾溶于 1 L 水中并混匀,将溶液放置 6 d,如有二氧化锰沉淀不要搅拌,借虹吸或经一层玻璃棉和灼烧过的石棉过滤于棕色玻璃瓶中,放置 2~3 天后,标定使用。

将该溶液放置在阴凉处妥善保管,并防止灰尘和各种气体渗入。

### 11.9.2 溶液的标定

称取经 110~120℃ 烘干至恒量的无水草酸钠(基准试剂)约 0.05 g,精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 硫酸(1+9),加热该溶液至 70~80℃,盐类溶解后,趁热用高锰酸钾溶液(11.9.1)滴定,直至浅红色出现,并稳定 1 min。

取三份无水草酸钠进行标定。其所消耗高锰酸钾标准溶液(11.9.1)毫升数的极差值不超过 0.10 mL,取其平均值。

高锰酸钾标准溶液(11.9)对铬的滴定度  $T$  按式(1)计算:

$$T = \frac{m_1 \times 0.2587}{V_1} \dots\dots\dots(1)$$

式中:  $T$ ——1 mL 高锰酸钾标准溶液相当的铬量, g;

$m_1$ ——无水草酸钠的质量, g;

$V_1$ ——滴定时所消耗高锰酸钾标准溶液(11.9.1)的体积, mL;

0.2587——高锰酸钾标准溶液滴定无水草酸钠时换算为铬量的因数。

### 11.10 甲基橙溶液(1 g/L)。

## 12 仪器、设备

### 12.1 常用实验室仪器、设备

### 12.2 刚玉坩埚。

### 12.3 马弗炉:可将温度控制在 650~750℃。

## 13 试样

试样应通过 0.100 mm 筛网,并在实验室条件下风干。

## 14 分析步骤

### 14.1 试料量

称取约 1 g 试样,精确至 0.000 1 g。

与测定同时称取试样测定湿存水的质量百分数( $A$ )。计算铬量结果时,应将所得结果(质量百分数)乘以换算系数( $K$ ),即为完全干燥试样中所测定铬量的质量百分数。

$$\text{换算系数}(K) = \frac{100}{100 - A}$$

### 14.2 空白试验

随同试料做空白试验。

### 14.3 测定

14.3.1 将试料(14.1)置于刚玉坩埚(12.2)中,加入约 8 g 混合熔剂(11.1),混匀,覆盖少许混合熔剂(11.1)置于约 700℃ 的马弗炉(12.3)内,熔融 15~20 min。

14.3.2 熔融物冷却后,置于预先盛有约 200 mL 近沸水的 400 mL 烧杯中,加热浸取,取下烧杯,稍冷,用水洗净刚玉坩埚并取出,加热溶液至沸腾,煮沸 15~20 min,逐滴加入无水乙醇(11.2)直至绿色消失并继续煮沸 1~2 min。冷却后,连同沉淀物转移至 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,静置使沉淀物沉下。将溶液干过滤于 400 mL 的烧杯中。

14.3.3 移取 250 mL 滤液(14.3.2)置于 500 mL 锥形瓶中,加热煮沸 15~20 min,取下,滴加 2~3 滴甲基橙溶液(11.10),用硫酸(11.4)中和,直至溶液颜色改变。加入 10 mL 硫酸(11.4)和 10 mL 磷酸

(11.3), 加热至沸腾。加入 10 mL 硝酸银溶液(11.8)和 30 mL 过硫酸铵溶液(11.5), 煮沸 8~10 min, 取下, 稍冷, 慢慢加入 5 mL 氯化钠溶液(11.6), 继续煮沸约 15 min。冷却溶液至 10~25℃, 用滴定管加入 15.00 mL 硫酸亚铁铵溶液(11.7), 充分混匀, 以高锰酸钾标准溶液(11.9)滴定过量的硫酸亚铁铵, 直至浅红色出现, 并保持约 1 min 浅红色不褪。

与试料测定的同时, 确定硫酸亚铁铵溶液与高锰酸钾标准溶液(11.9)的比值。量取三份 250 mL 水, 分别置于 500 mL 锥形瓶中, 按 14.3.3 进行。三份溶液所消耗高锰酸钾标准溶液毫升数的极差值, 不超过 0.05 mL, 取其平均值。

## 15 结果的计算

铬的质量百分数按式(2)计算:

$$\text{Cr}(\%) = \frac{T[(V_2 - V_3) - (V_2 - V_0)] \times 100}{m \times \frac{250}{500}} \times K \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $T$ ——1 mL 高锰酸钾标准溶液相当的铬量, g;

$V_2$ ——向待测试液中加入的硫酸亚铁铵溶液相当于高锰酸钾标准溶液的体积, mL;

$V_3$ ——滴定过量硫酸亚铁铵溶液所消耗的高锰酸钾标准溶液体积, mL;

$V_0$ ——空白试验时, 滴定过量硫酸亚铁铵溶液所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积, mL;

$m$ ——试料的质量, g;

$K$ ——换算为完全干燥试样中铬的质量百分数的换算系数。

## 16 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列的允许差。

表 2

%

铬 量	允许差
>0.10~0.20	0.015
>0.20~0.50	0.020
>0.50	0.025

### 附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由中国有色金属工业总公司矿产地质研究院、冶金工业部长沙矿冶研究院负责起草。

本标准由新余钢铁厂起草。

本标准主要起草人夏优文、张水菊、周矩涵、万皆宝、何莎、谢国铮。