



中华人民共和国国家标准

GB/T 1506—2002
代替 GB/T 1506—1979

锰矿石 锰含量的测定 电位滴定法和硫酸亚铁铵滴定法

Manganese ores—Determination of manganese content
—Potentiometric method and ammonium iron (II)
sulphate titrimetric method

2002-09-11 发布

2003-04-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

在《锰矿石》总标题下包括若干独立部分,本部分是其中的一部分。

本部分包括方法一电位滴定法和方法二硫酸亚铁铵滴定法。方法一在技术内容上修改采用 ISO 4298:1984;方法二在 GB/T 1506—1979 的方法二的基础上保留了其主要技术内容,同时增加了用高氯酸氧化锰的方法。

本部分方法一与原标准 GB/T 1506—1979 方法一的主要变化如下:

- 标定高锰酸钾标准滴定溶液的方法,本部分采用金属锰或重结晶的高锰酸钾标定高锰酸钾标准滴定溶液的浓度;
- 增加酸溶残渣处理方法。

本部分方法二与原标准 GB/T 1506—1979 方法二的主要变化如下:

- 增加了用高氯酸氧化锰的方法;
- 增加了空白试验步骤。

本部分自实施之日起,代替 GB/T 1506—1979《锰矿石中全锰量的测定》。

本部分由原国家冶金工业局提出。

本部分由冶金工业信息标准研究院归口。

本部分起草单位:长沙矿冶研究院。

本部分主要起草人:杨 林、陈 述、张中萍。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 1506—1979。

锰矿石 锰含量的测定

电位滴定法和硫酸亚铁铵滴定法

警告 使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本部分规定了用电位滴定法和硫酸亚铁铵滴定法测定锰含量的原理、试剂和材料、仪器、取制样、分析步骤、结果计算等。

本部分适用于锰矿石和锰精矿中锰含量的测定,方法二不适用于钒含量(质量分数)大于0.05%的锰矿石和锰精矿中锰含量的测定,测定范围(质量分数):方法一电位滴定法为 $\geq 15.00\%$,方法二硫酸亚铁铵滴定法为 $8.00\% \sim 60.00\%$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

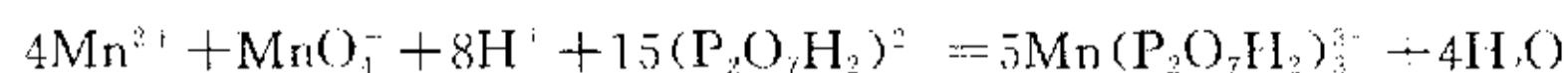
GB/T 2011 散装锰矿石取样、制样方法

GB/T 14949.8—1994 锰矿石化学分析方法 湿存水量的测定

3 方法一 电位滴定法

3.1 原理

试料用盐酸、硝酸、高氯酸和氢氟酸分解。过滤分离不溶性残渣,滤液做主溶液保留。灼烧含有残渣的滤纸,用碳酸钠熔融残渣。熔融物用盐酸浸出,并与主溶液合并。分取溶液到焦磷酸钠溶液中,调节溶液 pH 值为 7.0,用高锰酸钾标准滴定溶液电位滴定,其反应式如下:



3.2 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水。

- 3.2.1 无水碳酸钠。
- 3.2.2 盐酸($\rho 1.19 \text{ g/mL}$)。
- 3.2.3 氢氟酸($\rho 1.14 \text{ g/mL}$)。
- 3.2.4 高氯酸($\rho 1.67 \text{ g/mL}$)。
- 3.2.5 硝酸($\rho 1.42 \text{ g/mL}$)。
- 3.2.6 盐酸(1+4)。
- 3.2.7 碳酸钠溶液(50 g/L)。
- 3.2.8 焦磷酸钠($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)溶液(120 g/L):使用前 24 h 配制。
- 3.2.9 高锰酸钾(重结晶)。

称取 250 g 高锰酸钾(纯度大于 99.5%)于 1 000 mL 烧杯中,加入 800 mL 热水(90℃)溶解。用带

玻璃砂芯的过滤式坩埚(3号)抽真空过滤溶液。在剧烈搅拌下,在冰水浴中冷却滤液到10℃,让结晶沉淀物沉降。然后倾出溶液,转移结晶物到带玻璃砂芯的过滤式坩埚(3号)中,在抽吸装置上抽滤。重复结晶过程。

充分抽滤后,将得到的结晶物移到玻璃皿或瓷皿中,在暗处风干,注意防尘。用玻璃棒研碎,当结晶物质不再成块时,置于80℃~100℃干燥箱中干燥2h~3h。然后放到一个棕色玻璃瓶中。重结晶获得的高锰酸钾含锰量(质量分数)为34.76%。

3.2.10 锰标准溶液。

称取10g电解锰(纯度大于99.95%)于400mL烧杯中,加50mL水和5mL硝酸(3.2.5),放置几分钟直到锰表面变亮。用水洗6次,然后用丙酮洗,在100℃干燥10min。

称取处理过的锰1.0000g于400mL烧杯中,加20mL硫酸(1+1)和约100mL水。煮沸溶液至清亮,冷却,移入1000mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液每毫升含1mg锰。

3.2.11 高锰酸钾标准滴定溶液 $c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

3.2.11.1 配制

称取3.20g高锰酸钾于1000mL水中溶解,放置6d,用玻璃棉或带玻璃砂芯的过滤式坩埚过滤于棕色玻璃瓶中,混匀。

3.2.11.2 标定

3.2.11.2.1 用锰标准溶液(3.2.10)标定

移取100.00mL锰标准溶液(3.2.10)于500mL烧杯中,在搅拌下,加250mL焦磷酸钠溶液(3.2.8),用盐酸(3.2.6)或碳酸钠溶液(3.2.7)调节溶液pH值为7.0[用pH计或溴百里酚蓝指示剂(3.2.12)检查pH值],在电位滴定仪(3.3.1)上,用高锰酸钾标准滴定溶液(3.2.11)滴定,滴至电位滴定仪(3.3.1)上发生明显电位突变或指针偏转即为终点。

随同标定进行空白测定。

按式(1)计算高锰酸钾标准滴定溶液相当于锰的质量浓度 ρ_1 ,单位为克每毫升(g/mL):

$$\rho_1 = \frac{m_1}{V_1 - V_2} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——移取的锰标准溶液(3.2.10)中锰的质量,单位为克(g);

V_1 ——滴定锰标准溶液时所消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定空白溶液时所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

3.2.11.2.2 用高锰酸钾(3.2.9)标定

称取1.5000g高锰酸钾(3.2.9)于300mL聚四氟乙烯烧杯中,加入30mL~40mL水,充分混匀。加入20mL盐酸(3.2.2),盖上表面皿,加热。当反应完成后,冲洗干净表面皿,冷却,加入10mL高氯酸(3.2.4)和20mL氢氟酸(3.2.3),蒸发溶液至冒高氯酸浓烟。冷却溶液,加入20mL盐酸(3.2.6),加热至溶液呈粉红色。

冷却后,溶液移入500mL容量瓶中,用水稀至刻度,混匀。以下按3.5.3.3进行。

随同标定进行空白测定。

按式(2)计算高锰酸钾标准滴定溶液相当于锰的质量浓度 ρ_1 ,单位为克每毫升(g/mL):

$$\rho_1 = \frac{m_2 \cdot \gamma_1 \times 0.3476}{V_3 - V_4} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_2 ——称取的高锰酸钾(3.2.9)的质量,单位为克(g);

γ_1 ——高锰酸钾(3.2.9)试液分取体积比;

V_5 ——滴定锰时所消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_6 ——滴定空白溶液时所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

0.347 6——高锰酸钾对锰的换算系数。

3.2.12 溴百里酚蓝指示剂溶液(0.4 g/L)。

3.3 仪器

除常用实验室仪器、设备外,还包括:

3.3.1 电位滴定仪,配有下列电极对之一。

3.3.1.1 用于电位滴定:

——铂-饱和甘汞电极;

——铂-钨电极;

——铂-铂电极。

3.3.1.2 用于pH测定:

——玻璃-饱和甘汞电极。

3.4 取制样

按照GB/T 2011规定进行取制样,试样应通过0.080 mm筛孔。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料量

称取风干试料1.00 g,精确至0.000 1 g。

同时称取试料按GB/T 14949.8—1994测定湿存水。

3.5.2 空白试验

随同试料进行空白试验。

3.5.3 测定

3.5.3.1 试料的分解

将试料(3.5.1)置于300 mL聚四氟乙烯烧杯中,用几滴水湿润,加入20 mL盐酸(3.2.2)和2 mL~3 mL硝酸(3.2.5),加热溶液驱尽氮氧化物,冷却。加入10 mL氢氟酸(3.2.3)和10 mL高氯酸(3.2.4),加热分解试料,蒸发至冒高氯酸浓烟,取下冷却。加入20 mL盐酸(3.2.6),加热至可溶性盐类溶解。用含有少量纸浆的中速滤纸过滤不溶残渣,用热水洗10次~12次,滤液及洗液收集于500 mL容量瓶中留着主液。

3.5.3.2 残渣处理

将含有残渣的滤纸转移到铂坩埚中,干燥、灰化,于600℃~700℃灼烧,加2 g碳酸钠(3.2.1)于900℃~1 000℃熔融。取出坩埚,冷却,放入250 mL烧杯,加入10 mL盐酸(3.2.2)和30 mL~40 mL水,加热溶解熔融物。取出坩埚并用水洗干净,冷后与主液合并,用水稀释至刻度,混匀。

3.5.3.3 滴定

移取100.00 mL溶液于盛有250 mL焦磷酸钠(3.2.8)的500 mL烧杯中,加入时不断搅拌〔若有沉淀物,少分取溶液或者增加焦磷酸钠(3.2.8)的量,以保持溶液是清亮的〕。

用盐酸(3.2.6)或碳酸钠溶液(3.2.7)调节溶液的pH值为7.0〔用pH计或溴百里酚蓝指示剂(3.2.12)检查pH值〕,在电位滴定仪(3.3.1)上,用高锰酸钾标准滴定溶液(3.2.11)滴定,滴至电位滴定仪(3.3.1)上发生明显电位突变或指针偏转即为终点。

3.6 结果计算

按式(3)计算试样中的锰含量(质量分数):

$$\omega(\text{Mn})(\%) = \frac{\rho_1(V_5 - V_6) \times 100}{m_3 \cdot \gamma_2} \times \frac{100}{100 - A} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

V_1 ——滴定试料时所消耗高锰酸钾标准滴定溶液(3.2.11)的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定空白试验(3.5.2)所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液(3.2.11)的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——试料量,单位为克(g);

V_2 ——试液分取体积比;

A ——试料中湿存水的质量分数。

3.7 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

锰含量(质量分数)	允许差
15.00~40.00	0.25
>40.00~50.00	0.30
>50.00	0.40

3.8 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- 鉴别试料、实验室和分析日期等资料;
- 遵守本标准规定的程度;
- 分析结果及其表示;
- 测定中观察到的异常现象;
- 对分析结果可能有影响而本标准未包括的操作,或者任意的操作。

4 方法二 硫酸亚铁铵滴定法

4.1 原理

试料经盐酸、硝酸、磷酸溶解后,在磷酸介质中,加入硝酸铵或高氯酸将锰氧化成三价,以 N-米代邻氨基苯甲酸为指示剂,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定,测得锰量。

4.2 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水。

4.2.1 硝酸铵。

4.2.2 磷酸(ρ 1.70 g/mL)。

4.2.3 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

4.2.4 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

4.2.5 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

4.2.6 硫酸(1+1)。

4.2.7 重铬酸钾标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = 0.04000 \text{ mol/L} \right]$: 称取 1.9615 g 基准重铬酸钾(预先在 150°C 干燥 2 h 并在干燥器中冷却至室温),置于 250 mL 烧杯中,加适量水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

4.2.8 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $\{ c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O] \approx 0.040 \text{ mol/L} \}$

4.2.8.1 配制

称取 15.68 g 硫酸亚铁铵溶于 1 000 mL 硫酸(5+95)溶液中,混匀。

4.2.8.2 标定

移取 25.00 mL 重铬酸钾标准溶液(4.2.7)置于 250 mL 锥形瓶中,加入 40 mL 硫酸(1+4),5 mL

磷酸(4.2.2),用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.8)滴定至橙黄色消失,滴加2滴N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液(4.2.9),继续小心滴至溶液刚呈绿色即为终点。

按式(4)计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液相当于锰的质量浓度 ρ_2 ,单位为克每毫升(g/mL):

$$\rho_2 = \frac{c \times 25.00 \times 54.94 \times 10^{-3}}{V_7 - V_8} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

c ——重铬酸钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

25.00——移取的重铬酸钾标准溶液体积,单位为毫升(mL);

54.94——锰的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

V_7 ——滴定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_8 ——滴定空白时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

4.2.8.3 空白值的测定

移取10.00 mL重铬酸钾标准溶液(4.2.7)于250 mL锥形瓶中,加入40 mL硫酸(1+4),5 mL磷酸(4.2.2),用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.8)滴定至橙黄色消失,滴加2滴N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液(4.2.9),继续小心滴至溶液刚呈绿色即为终点。滴至终点后,再移取10.00 mL重铬酸钾标准溶液(4.2.7)于上述锥形瓶中,继续用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.8)滴定至终点,其两次滴定体积之差即为空白值。

4.2.9 N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液(0.2 g/L):称取0.2 g N-苯代邻氨基苯甲酸溶于少量水中,加0.2 g碳酸钠,低温加热溶解后,加水至体积为100 mL,混匀。

4.3 仪器

分析中使用通常的实验室仪器。

4.4 取制样

按照GB/T 2011规定进行取制样,试样应通过0.080 mm筛孔。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料量

称取已干试料0.20 g,精确至0.000 1 g。

同时称取试料按GB/T 14949.8—1994测定湿存水。

4.5.2 测定

4.5.2.1 将试料(4.5.1)(试样含有大量碳及有机物时,将所称试料置于瓷坩埚中,于700℃灼烧10 min)置于250 mL锥形瓶中,用少量水湿润试样,并小心摇动使试样散开。按下列方法之一进行操作。

4.5.2.1.1 硝酸铵氧化法

加入5 mL硫酸(4.2.6)和20 mL磷酸(4.2.2),加热溶解,趁热加入3 mL~5 mL硝酸(4.2.3),使碳及有机物氧化,加热至冒三氧化硫白烟3 min~5 min(冒白烟时间与电炉温度有关,一般在1 000 W电炉上约5 min),取下,稍冷至瓶内看到微白烟,立即加入2 g~3 g硝酸铵(4.2.1)(加入硝酸铵时的温度应在220℃~240℃),并充分摇动锥形瓶,使二价锰氧化完全,驱尽黄色氧化氮气体。

4.5.2.1.2 高氯酸氧化法

加入5 mL盐酸(4.2.4),20 mL磷酸(4.2.2),加热溶解,趁热加入3 mL~5 mL硝酸(4.2.3),破坏碳及有机物,加热至冒微磷酸烟,取下稍冷,加入2 mL高氯酸(4.2.5),加热至溶液液面平静,使二价锰氧化完全,取下。

4.5.2.2 冷却至70℃左右,加50 mL水,充分摇动溶解盐类,流水冷却至室温。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.8)滴定至浅红色,滴加2滴N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液(4.2.9),继续滴定至亮黄色即为终点。

4.5.3 空白试验测定

随同试料进行空白试验,滴定时按(4.2.8.3)进行,但不加硫酸和磷酸。

4.6 结果计算

按式(5)计算试样中的锰含量(质量分数):

$$w(\text{Mn})(\%) = \frac{(V_2 - V_{10})\rho_2 \times 100}{m_1} \times \frac{100}{100 - A} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

V_2 ——滴定所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{10} ——滴定空白时所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——试料量,单位为克(g);

A ——试料中湿存水的质量分数。

4.7 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

%

锰含量(质量分数)	允许差
8.00~15.00	0.15
>15.00~40.00	0.25
>40.00~50.00	0.30
>50.00~60.00	0.40

4.8 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 鉴别试料、实验室和分析日期等资料;
- b) 遵守本标准规定的程度;
- c) 分析结果及其表示;
- d) 测定中观察到的异常现象;
- e) 对分析结果可能有影响而本标准未包括的操作,或者任选的操作。