

快速测定铬铁矿中铬的溶样方法研究

周海波 李玉茹 吴爱华 周婷 黄宝贵*

(长沙矿冶研究院,湖南长沙410012)

摘要 根据对硫酸高温($\sim 330\text{ }^{\circ}\text{C}$)湿烧铬铁矿反应过程原理的应用研究,改进了测定铬铁矿中铬的溶样方法。试样与硫酸共热(2000 W电炉)至冒三氧化硫浓烟,并腾空 $>6\text{ min}$,然后与磷酸共热,再腾空至杯壁近2/3处时冷却、稀释、氧化、常法测定铬量。所推荐的测定铬铁矿中铬的改进型的溶样方法模式,经标准物质和管理样验证($\text{RSD}=0.31\% \sim 0.40\%$, $n=10$)以及生产样品测试数据对比等,均获满意结果。

关键词 铬;铬铁矿;溶样方法;硫酸湿烧反应

中图分类号:O655;TD982 **文献标识码**:A **文章编号**:2095-1035(2011)04-0029-04

Study on the Sample Dissolution Method for Rapid Determination of Chromium in Chromite

ZHOU Haibo, LI Yuru, WU Aihua, ZHOU Ting, HUANG Baogui
(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha, Hunan 410012, China)

Abstract Through the application research on the reaction principle for the wet ablating chromite by sulfuric acid at high temperature($\sim 330\text{ }^{\circ}\text{C}$), the sample dissolution method for determination of chromium in chromite was improved. The sample was heated (in a 2000 W electric furnace) with sulfuric acid until thick sulfur trioxide smoke appeared and then soared for $>6\text{ min}$. Then the sample was heated again with phosphoric acid until thick smoke appeared and soared to the level of about 2/3 height of the beaker wall. After the sample was cooled properly, diluted and oxidized, the chromium contents were determined by normal method. By comparing the analytical results of the production samples with the standards and the verification experiments ($\text{RSD}=0.31\% \sim 0.40\%$, $n=10$), it concluded that the improved sample dissolution method can give satisfactory results.

Keywords chromium; chromite; sample dissolution method; wet ablating reaction by sulfuric acid

1 引言

铬铁矿属于难溶性物料,所以在对其所含之铬(Cr)量进行测定时,一般都采用碱(Na_2O_2)熔融法分解试样。如所周知,此类熔样方法不仅存在操作周期长、劳动强度大、测试成本高等弊端,而且也易

出现Cr的过程损失问题^[1]。虽然先后也有使用 H_3PO_4 ^[2]和 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合酸^[3-6]溶样方法的研究报道,但均因不能保证试样完全被打开而常得偏低之结果。所以在不少专著^[7-10]和标准分析方法^[11-13]中都不采用酸溶样的方法模式。

笔者在测定铬铁矿中的FeO时首次发现,铬铁

收稿日期:2011-06-30 修回日期:2011-07-28

作者简介:周海波,男,工程师,主要从事物质组成分析测试及研究工作;E-mail:zhouhaiboxrd@sina.com

* 通讯联系人:黄宝贵,男,教授,主要从事化学物相及元素价态分析研究工作;E-mail:hbq8248@gmail.com

矿在经 H_2SO_4 高温 ($\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$) 湿烧法预处理的过程中, 由于物质组成发生了相变, 化学活性增强, 故其在 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合酸中的溶解反应明显变易^[14]。对这一反应过程原理作为溶样方法改进, 如何具体应用于铬铁矿中 Cr 的测定问题进行研究, 并推荐了一个快速测定铬铁矿中 Cr 的溶样方法模式。

2 实验部分

2.1 主要试剂

H_2SO_4 ; H_3PO_4 ; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; AgNO_3 溶液 (10 g/L); MnSO_4 溶液 (1 g/L); NaCl 溶液 (100 g/L); 二苯胺磺酸钠指示剂 (5 g/L); 标准溶液 (用基准试剂配制) [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.05\text{ mol/L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$]; $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 (0.05 和 0.08 mol/L), 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液标定其对 Cr_2O_3 的滴定系数 (工业上对铬铁矿中 Cr 的分析结果均以 Cr_2O_3 表示^[15]); 其余试剂均为分析纯。

2.2 实验步骤

称取 0.3 g 不同粒级的铬铁矿精矿试样一组于 300 mL 缩口烧杯中, 用水吹散试样, 加入 50 mL H_2SO_4 , 摇匀后于 2000 W 电炉上加热至冒 SO_3 浓烟 (常摇动以防试样粘底) 并腾空, 保持冒烟时间 $>6\text{ min}$, 取下冷却至室温, 搅拌下沿杯壁小心加水稀释体积至 200 mL, 再冷却至室温后用慢速滤纸过滤, 用水洗涤数次后即将沉淀全部转入滤纸上, 再用热水洗涤干净 (确保滤液为中性), 将沉淀和滤纸一起置于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干, 用于 X 射线衍射 (XRD) 分析^[14], 以考查湿烧反应过程条件与铬铁矿相变率的关系。

2.3 H_2SO_4 湿烧反应过程原理应用于测定铬铁矿中总 Cr 量的溶样方法模式

准确称取 0.10~0.20 g (精确至 0.0001 g) 试样 (粒度 $<75\text{ }\mu\text{m}$) 于 500 mL 缩口烧杯中, 用少量水吹散试样, 加 15 mL H_2SO_4 摇匀, 置于 2000 W 电炉上摇动下加热至冒浓 SO_3 白烟, 并腾空约 6 min, 取下稍予冷却后加入 10 mL H_3PO_4 , 摇匀, 再继续加热至冒浓烟 (常摇动) 并腾空至杯壁的近 2/3 处时, 取下冷却至 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ (其标志是手刚能持杯的程度), 摇动下沿杯壁加水稀释至 300 mL, 待胶状物全部溶解后加入 5 mL AgNO_3 溶液、1 mL MnSO_4 溶液 (试样中含有 Mn 时可免加) 和数粒玻璃珠 (或数块瓷坩埚碎片), 摇匀后于 1000 W 电炉上加热至近沸时取下, 小心加入 5~6 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 摇匀, 继续加热煮沸至出现 Mn(VII) 的紫色时, 再继续煮沸

约 10 min, 取下稍冷, 加入 5 mL NaCl 溶液, 摇匀, 加热煮沸至出现 Mn(VII) 的紫色褪去, 且试液呈现清亮后, 再继续煮沸约 10 min 至赶尽 Cl_2 (以上过程中间需常吹入适量水以保持其体积), 取下流水冷却至室温, 根据 Cr_2O_3 量选用 0.05 或 0.08 mol/L Fe(II) 标准溶液滴定至试液呈现淡黄色时, 加入 2 滴二苯胺磺酸钠指示剂, 再用 Fe(II) 标准溶液继续滴定至紫色刚褪去为终点^[6]。

3 结果与讨论

3.1 湿烧反应过程条件与铬铁矿的相变率

在测定铬铁矿中的 FeO 时, 虽然已经指出, H_2SO_4 高温湿烧预处理法使铬铁矿的物质结构发生相变的相变率与湿烧反应过程的时间成正相关, 但为了防止 Fe(II) 容易被氧化的影响因素, 而又必须严格控制湿烧反应过程的时间 (约 3 min), 且也由于随之跟进的 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合酸的溶解反应是在过量氧化剂 [V(V)] 存在下进行的, 所以在测定 FeO 的实际应用中, 只需令铬铁矿的大部分 ($>70\%$) 发生相变即可满足完全打开试样之目的^[14]。然而, 测定总 Cr 量与测定 FeO 的具体条件要求不同, 因其在湿烧反应过程中毋需考虑预防 Fe(II) 被氧化的问题, 且在随之跟进的 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合酸的溶解反应中, 也不存在氧化剂助溶的条件, 所以欲通过延长湿烧反应过程的时间, 以期提高铬铁矿的相变率、保证试样能完全被打开。但是, 从湿烧产物的 XRD 分析结果得知, 在湿烧反应过程中, 时间的影响主要表现在烟雾腾空的前期阶段, 而后即使将其延长至 8~10 min, 相变率提高亦不甚明显 (约 95%)。所以进行了试样粒度对相变率影响问题的考查。根据不同粒度铬铁矿精矿经 H_2SO_4 湿烧后的相变产物的 XRD 分析结果得知, 试样粒度对相变率的影响主要表现在稍粗粒度, 如 $150\text{ }\mu\text{m}$ 时的相变率为约 50%、 $106\text{ }\mu\text{m}$ 时的相变率为约 70%; 当其至较细粒度 ($75\text{ }\mu\text{m}$) 时, 相变率即达 90% 以上。当然, 如欲使其相变率继续提高, 虽也可将试样作进一步粉碎 (如至 53 或 $45\text{ }\mu\text{m}$ 等), 但若是为了生产实际需要出发, 此举显属不宜, 因为使用如此细粒级别的试样于分析测试实践, 势必直接影响到所推荐方法模式的普遍推广应用问题。

3.2 未相变铬铁矿在 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合酸中的溶解行为

为了探讨少量未发生相变的铬铁矿在 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合酸中的溶解行为以及其对总 Cr 量测定

的影响问题,特检测了试样经 H_2SO_4 湿烧、 $H_3PO_4-H_2SO_4$ 混合酸溶解后的余渣中残存的 Cr 量(均以 Cr_2O_3 表示之^[15]);分别准确称取 0.10~0.20 g(精确至 0.0001 g)不同产地的铬铁矿样品(粒度 $<75 \mu m$)各一组,置于 300 mL 缩口烧杯中,按照 2.3 节推荐的溶样方法用 H_2SO_4 湿烧、 $H_3PO_4-H_2SO_4$ 混合酸溶解之后冷却至 60~70 °C,搅拌下用 5% HCl 溶液稀释至 150 mL,冷却至室温,用慢速定量滤纸过滤、2% HCl(优级纯,并用去离子水配制)热溶液洗涤数次,将烧杯中未溶残渣定量转移到滤纸上,继续用 2% HCl 热溶液洗涤至无 Fe(III)反应后,再用热的去离子水洗涤 3~5 次。将滤纸和未溶残渣一起移入小铂金坩埚中,炭化、灼烧后取出冷却至室温,加入 1.0 g Na_2O_2 ,稍摇匀后置于已升温至 500 °C \pm 10 °C 的马弗炉中(炉温应事先经过校正)熔融 25 min(所带空白实验熔融时间为 3 min^[6]),取出冷却后置于 100 mL 塑料烧杯中,加入约 30 mL 沸水,待剧烈反应停止后洗出坩埚,并加入数滴 HCl,用热水洗净

坩埚,搅拌下加入 10 mL HCl(1+1),待沉淀完全溶解并至清亮时,转入玻璃杯中浓缩体积,冷却后移入容量瓶中,以备测定残留之 Cr_2O_3 量(原子吸收分光光度法;均用优级纯试剂和去离子水)。列于表 1 的检测结果显示,10 个具有代表性的不同含 Cr_2O_3 量的生产样品以及标样等,经 H_2SO_4 高温湿烧、 $H_3PO_4-H_2SO_4$ 混合酸溶解之后,未溶的最终余渣中残留的 Cr_2O_3 量极少,其中虽有 3 个样品(5[#]、6[#]和 8[#])的检测值略高(3 次检测结果的平均值分别为 0.014%、0.011%和 0.018%;其中个别最高值分别为 0.033%、0.017%和 0.035%),但其依然都在测定的允许误差范围之内。因此,表 1 所列数据已证明,未溶余渣中残留之 Cr_2O_3 量均不影响常量 Cr_2O_3 测定结果的准确度;同时也证明,对于总 Cr 量的测定,铬铁矿经 H_2SO_4 高温湿烧法预处理,当其相变率达 90%以上时,即可满足 $H_3PO_4-H_2SO_4$ 混合酸完全打开试样之目的。

表 1 不溶渣中残留 Cr_2O_3 量的测定结果Table 1 Testing results for Cr_2O_3 in the non-soluble residues

w/%

实验号	样品编号	测得 Cr_2O_3 /检测次				试样中铬、铁量	
		1	2	3	平均值	T Cr_2O_3	TFe
1	马矿-xf	0.0067	0.0020	0.0014	0.0034	5.31	18.05
2	B-x	0.0046	0.0037	0.0014	0.0032	14.92	11.66
3	非-3-m ₃	0.0099	0.0085	0.0091	0.0092	20.82	36.87
4	25-15-x	0.0045	0.0048	0.0051	0.0048	25.36	14.84
5	马矿-1	0.0330	0.0052	0.0051	0.0140	30.84	21.36
6	马矿-2	0.0045	0.0110	0.0170	0.0110	35.01	30.10
7	非-1-m ₂	0.0015	0.0070	0.0041	0.0042	39.04	22.80
8	M-30	0.0130	0.0350	0.0051	0.0180	45.20	18.21
9	马矿-227-扫 K	0.0045	0.0033	0.0039	0.0039	47.20	3.60
10	GBW-07201	0.0051	—	0.0091	0.0071	49.44	11.44

3.3 样品测定

按照所推荐的测定铬铁矿中总 Cr 量的溶样方法模式,首先对铬铁矿国家一级标准物质和实验室管理样中的 Cr_2O_3 量分别进行了测定,表 2 已指出

所得结果准确可靠($RSD = 0.31\% \sim 0.40\%$, $n=10$);继而对不同矿区铬铁矿生产样品中 Cr_2O_3 的测定结果(表 3)也指出,本法与碱熔法^[9]数据完全一致,从而进一步证明其具有明显的实际意义。

表 2 标准物质与管理样中 Cr_2O_3 的测定结果Table 2 Testing results for Cr_2O_3 in the reference materials and management samples

w/%

试样号	标准值	测定值					平均值	RSD/%
GBW-07201	49.44	49.35	49.27	49.58	49.68	49.64	49.46	0.31
		49.38	49.55	49.29	49.50	49.32		
GBW-07202	48.97	48.75	48.91	49.03	48.86	49.20	48.94	0.38
		49.14	48.78	48.98	48.70	49.18		
FLBY-5K	40.84	40.97	40.80	41.09	41.15	41.00	40.91	0.40
		41.06	40.77	40.86	40.72	40.69		

表3 生产样品中 Cr_2O_3 的测定结果
Table 3 Testing results for Cr_2O_3 in the production samples

试样编号	单次测定值					平均值($\bar{\chi}$)	碱熔法 ^[9]	$\bar{\chi}$ 与其相差
FLBK-0	3.55	3.46	3.61	3.59	3.50	3.54	3.49	+0.05
马矿-xf	5.30	5.23	5.33	5.45	5.23	5.31	5.34	-0.03
南矿-1	12.95	13.15	13.20	13.19	13.09	13.12	13.08	+0.04
南矿-2	15.67	15.59	15.46	15.74	15.56	15.60	15.51	+0.09
南矿-3	20.23	20.16	20.37	20.41	20.25	20.28	20.35	-0.07
南矿-4	24.35	24.20	24.43	24.16	24.12	24.25	24.30	-0.05
马矿-1	30.94	30.73	30.91	30.83	30.77	30.84	30.75	+0.09
马矿-2	35.27	34.95	34.96	34.91	34.94	35.01	34.91	+0.10
南矿-5	40.34	40.22	40.61	40.25	40.49	40.38	40.44	-0.06
马矿-227-扫K	47.35	47.19	46.94	47.02	47.49	47.20	47.08	+0.12

4 结语

根据对 H_2SO_4 高温湿烧铬铁矿反应过程原理的应用研究,改进了测定铬铁矿中 Cr 的溶样方法。通过对少量未相变铬铁矿 ($<10\%$) 在 H_3PO_4 - H_2SO_4 混合酸中溶解行为的研究证明,铬铁矿经 H_2SO_4 湿烧预处理、 H_3PO_4 - H_2SO_4 混合酸溶解之后,未溶的最终余渣中残留的 Cr_2O_3 量极少 ($0.0032\% \sim 0.018\%$),故均不影响常量 Cr_2O_3 测定结果的准确度。所推荐的快速测定铬铁矿中总 Cr 量的方法模式,适于各类化验室推广应用。

参考文献

- [1] 黄宝贵,张志勇,杨林,等. 中国化学物相分析研究的新成就(上)[J]. 中国无机分析化学,2011,1(2):6-12.
- [2] 郭承基,钟志成著. 铬铁矿及其化学分析方法的研究[M]. 北京:地质出版社,1955:13-16.
- [3] Smith G F, Getz C A. Determination of Chromium in Chromite[J]. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed, 1937(9): 518-519.
- [4] Шейн А В, Мильковская М В. Применение Фосфорной Кислоты в Анализ Минералов и Горных Порода [J]. Зав. Лаб, 1940(9):979-982.
- [5] 西北地质科学研究所编. 铬铁矿石分析[M]. 北京:地质

出版社,1977:42-48.

- [6] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册):第三版[M]. 北京:地质出版社,1991:322-325.
- [7] Книпович Ю И, Морачевский Ю В. Анализ Минерального Сырья[M]. Ленград:государ. Науч. техн. Изд. Хим. Литер., 1956:382-389.
- [8] 四川省地质局矿产综合利用研究所,华北地质研究所编. 矿物原料分析[M]. 北京:地质出版社,1972:102-103.
- [9] 王海舟,主编. 冶金物料分析(上册)[M]. 北京:科学出版社,2007:307-310.
- [10] 曹宏燕,主编. 冶金材料分析技术与应用[J]. 北京:冶金工业出版社,2008:797-799.
- [11] ISO 6331:1983. Chromium Ores and Concentrats-determination of Chromium Content[S].
- [12] 冶金工业信息标准研究院. YB/T 191.2—2001. 铬铁矿化学分析方法——滴定法测定三氧化二铬含量[S]. 北京:中国标准出版社,2001.
- [13] 中国钢铁工业协会. GB/T24230—2009, 铬矿石和铬精矿-铬含量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [14] 李玉茹,周海波,吴爱华,等. 测定铬铁矿中氧化亚铁的溶样方法研究[J]. 冶金分析,2011,31(3):55-59.
- [15] 任世觉,编. 工业矿产资源开发利用手册[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1993:48.