

文章编号: 0254-5357(2009)02-0197-02

铝片还原-重铬酸钾滴定法测定硫铁矿中铁的改进

施先义, 廖静婷, 王世彬

(河池职业学院资源工程系, 广西 河池 547000)

摘要: 针对氯化亚锡-氯化汞-重铬酸钾法测定铁的含量时, 汞对环境有污染问题, 文章采用隔绝空气的方法用铝还原三价铁, 在盐酸介质中用重铬酸钾标准滴定溶液滴定二价铁。方法精密度(RSD, $n=5$) 低于1%, 用于硫铁矿中铁的测定, 结果可靠。

关键词: 铝片还原; 重铬酸钾滴定法; 铁; 硫铁矿

中图分类号: O655.23; O614.811 **文献标识码:** B

Improvement on the method for Determination of Iron in Pyrites by Potassium Dichromate Titrimetry with Aluminium Tablet Reduction

SHI Xian-yi, LIAO Jing-ting, WANG Shi-bin

(Department of Resources and Engineering, Hechi Vocational College, Hechi 547000, China)

Abstract: In view of the environmental pollution from mercury in determination of iron by means of stannous chloride-mercury chloride-potassium dichromate titration, a new method without use of mercury reagent is proposed in this paper. By cutting off air, aluminium tablet is used to reduce ferric to ferrous and then ferrous is determined by potassium dichromate titrimetry. The method is reliable with precision of 0.61% RSD ($n=5$) and suitable for the determination of iron in pyrites.

Key words: aluminium tablet reduction; potassium dichromate titrimetry; iron; pyrite

采用氯化亚锡-氯化汞-重铬酸钾法测定铁的含量, 准确度高, 但 Hg(II) 和 Cr(VI) 均是有毒物质, 对环境造成污染。近年来研究各种不用汞盐或无铬法测定铁的方法较多, 文献[1]介绍的无汞盐重铬酸钾滴定法较有代表性。用抗坏血酸^[2]、氯化亚锡^[3-5]作滴定剂直接测定铁的主要缺点是滴定剂浓度不够稳定; 用次亚磷酸钠^[6]、硼氢化钾^[7]、抗坏血酸^[8]、硫酸胍^[9]、亚硫酸钠^[10]作还原剂, 除去过量的还原剂后直接测定铁; 用传统的氯化亚锡还原测定铁, 过量的氯化亚锡不用 Hg(II) 除去, 而用碘酸钾^[11]消除; 铝片还原法测定铁^[12-14]。这些方法大多数是将 Fe(III) 还原为 Fe(II), 然后在强酸条件下用重铬酸钾标准滴定溶液或硫酸铈标准滴定溶液滴定。若用硫酸铈标准滴定溶液滴定可以同时消除 Hg(II) 和 Cr(VI) 对环境的影响; 但由于铈盐价格昂贵而没有得到推广。文献[12-14]介绍用铝片还原法, 都提到 Fe(II) 在盐酸介质中极易被空气氧化, 采用快速操作、加塞或用硫-磷混合酸溶解样品等方法解决。

本文在盐酸介质中, 通入二氧化碳以隔绝空气, 用金属铝片将 Fe(III) 还原为 Fe(II), 即可解决铝片还原法存在的问题, 以重铬酸钾标准滴定溶液滴定 Fe(II), 可以消除 Hg(II) 对环境的污染。方法容易掌握, 准确性和重现性均较好, 用于铅锌选

矿厂尾矿选硫铁矿精矿中铁含量的测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂

重铬酸钾标准滴定溶液 [$c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) = 0.1 \text{ mol/L}$]:

称取 10 g 已在 120 °C 烘箱中干燥至恒重的基准重铬酸钾, 溶于水, 移入 2000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

铁标准溶液 [$c(Fe^{3+}) = 0.1 \text{ mol/L}$]: 称取 8 g 基准试剂三氧化二铁, 用盐酸溶解完全后, 定容于 1000 mL 容量瓶中。

硫-磷混合酸: 将 150 mL H_2SO_4 缓慢加入 500 mL 水中, 冷却后加入 150 mL H_3PO_4 , 用水稀释至 1000 mL。

二苯胺磺酸钠溶液 (50 g/L, 指示剂)。

所用试剂除注明外均为分析纯, 水为蒸馏水。

1.2 实验方法

吸取 20.00 mL 铁标准溶液于锥形瓶中, 加入一小片金属铝片 (用量约为理论用量的 20 倍), 通入二氧化碳, 充分摇动至溶液黄色褪去, 并且过量的铝片溶解完全, 溶液变为无色, 加入 10 mL 硫-磷混合酸, 加 5 滴二苯胺磺酸钠指示剂, 用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至紫红色为终点。

收稿日期: 2008-09-28; 修订日期: 2008-12-21

作者简介: 施先义 (1957-), 男, 广西贵港市人, 副教授, 分析化学专业。E-mail: sxy998003@163.com。

2 结果与讨论

2.1 空气的影响

实验在常温下进行,结果表明,通入二氧化碳以隔绝空气用金属铝片 Fe(III) 还原与在空气中用金属铝片还原 Fe(III),两种方法操作适当,得到的结果是一致的。为了保证还原 Fe(III) 完全,必须加过量的铝片,过量的铝片必须用酸除去。在铝片完全除去之前,即使有少量 Fe(II) 又被空气氧化为 Fe(III),但 Fe(III) 还是被过量的金属铝还原为 Fe(II)。为了得到准确的结果,如果是采用在空气中还原的方法,则金属铝刚好溶解完全时,必须尽快进行滴定;否则由于空气的影响,结果偏低且不稳定。如果是在近沸腾温度下进行还原,空气的影响是比较大的,操作不易掌握。因此,为了使残余铝充分溶解完全,本法采用通入二氧化碳以隔绝空气的方法进行充分溶解。二氧化碳的来源可以采用较简便的方法,在锥形瓶中加入石灰石、盐酸,产生的二氧化碳直接通入反应瓶中即可。

2.2 酸度的影响

用金属铝片还原 Fe(III) 是在酸性条件下进行的。过量的金属铝必须用酸除去,因此在滴定之前的操作必须保证溶液为酸性。在滴定时加入硫-磷混合酸主要是保证溶液的酸度, H_3PO_4 与 Fe(III) 生成无色的 $[Fe(HPO_4)_2]^-$, 消除 Fe(III) (黄色) 的影响,同时降低溶液中 Fe(III) 的浓度,从而降低 Fe(III)/Fe(II) 的电极电位,增大化学计量点的电位突跃,有利于避免指示剂引起的终点误差。

2.3 还原温度的影响

实验表明,金属铝片在近沸腾温度下进行还原,速度较快,一般需要几分钟;在常温下还原速度较慢,一般需要 15~40 min,除去过量的残余铝进行得较慢。还原温度高低对结果无影响。本法是在通入二氧化碳的条件下用金属铝片还原 Fe(III) 至黄色褪去,再继续反应至残余铝完全溶解,以溶液变成无色为准。

2.4 金属铝用量的影响

实验表明,金属铝片反应后被氧化为 Al(III),对测定结果并无影响;而铝具有还原性,可以与重铬酸钾反应。为保证将 Fe(III) 完全还原为 Fe(II),必须加入过量的铝片,过量的残余铝能使溶液呈灰色,与盐酸反应可除去,即溶液由灰色变为无色,否则结果偏高且不稳定。

2.5 精密度和准确度

取 5 份铁标准溶液进行测定,用本法测得平均值为 $c(Fe^{3+}) = 0.09029 \text{ mol/L}$, 相对标准偏差为 0.36%, 与经典的氯化亚锡-氯化汞-重铬酸钾法^[15] 测得结果一致。

2.6 共存离子的影响

在选定的实验条件下,大多数常见离子不干扰铁的测定;但矿样中含有砷、铋等容易生成变价的元素存在及 NO_3^- 影响测定结果。

3 实际样品测定

准确称取铅锌选矿厂尾矿选硫铁矿精矿样品 0.2 g 于烧杯中,加入 10 mL 浓 HCl,在低温电炉上加热 5 min,再加入 15 mL HNO_3 ,继续加热至样品溶解完全,并反复加入浓 HCl 低温挥发除去 HNO_3 。加 30 mL $\varphi = 50\%$ (体积分数) 的 H_2SO_4 ,高温加热蒸发至冒浓厚三氧化硫白烟 5 min,将 HNO_3 彻底除去,取下冷却。加适量水及少量 HCl,以下同 1.2 节实验方法。测定结果 ($n = 4$) 为:1 号样经典法^[12] (氯化亚锡还原) $w_{Fe} = 44.24\%$, 本法 $w_{Fe} = 44.48\%$ (RSD 为 0.31%); 2 号样经典法^[12] $w_{Fe} = 45.28\%$, 本法 $w_{Fe} = 45.33\%$ (RSD 为 0.61%)。

4 结语

(1) 铝片还原-重铬酸钾滴定法测定硫铁矿中铁的含量,在盐酸介质中采用通入二氧化碳以隔绝空气的方法避免空气氧化 Fe(II),过量的残余铝与盐酸反应除去。如果铝片反应完全后,而 Fe(III) (黄色) 还原不完全,则需补加一次铝片。方法操作简单,容易掌握。

(2) 样品含有砷、铋,可在溶样后加氢溴酸挥发除去。

(3) 样品成分较复杂时,可采用酸溶解样品,用氨水分离铁,然后再进行测定。

5 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析 [M]. 3 版. 北京: 地质出版社, 1991: 244-250.
- [2] 何新锋. 抗坏血酸容量法测定铁矿中全铁 [J]. 理化检验: 化学分册, 1996, 32(6): 369.
- [3] 周凤英. 二氯化锡-重铬酸钾容量法快速测定硫铁矿中全铁量 [J]. 矿业快报, 2006, 25(5): 37-39.
- [4] 付慧莉. 三氯化钛-重铬酸钾容量法快速测定铁矿石中全铁量 [J]. 山东冶金, 2000, 28(3): 40-41.
- [5] 董亦斌. 二氯化锡滴定测定铁的研究 [J]. 天津化工, 2000(3): 32-33.
- [6] 帅健君. 次亚磷酸钠还原-硫酸铈法测定铁 [J]. 理化检验: 化学分册, 1986, 22(4): 197.
- [7] 王铭. 硼氢化钾还原-硫酸铈法直接测定大量铜中全铁 [J]. 理化检验: 化学分册, 1994, 30(1): 48, 50.
- [8] 董亦斌, 束嘉秀, 王素萍. 硫酸铈滴定法测定铁矿中铁 [J]. 冶金分析, 2003, 23(3): 57-58.
- [9] 施先义. 氯化亚锡-硫酸肼-硫酸铈法测定铁 [J]. 分析试验室, 2002, 21(2): 92-93.
- [10] 何新锋. $K_2Cr_2O_7$ 容量法测定石灰石和白云石中 Fe_2O_3 的改进 [J]. 水泥, 2004(9): 60.
- [11] 董亦斌, 邱林友. 无汞无铬(VI)测定铁的研究 [J]. 云南冶金, 1999, 28(1): 68-70.
- [12] 刘毅. 铝还原法测铁实验讨论 [J]. 水泥技术, 1989(1): 39.
- [13] 张厚廷. 铝片还原-铈量法测定铁矿中的全铁 [J]. 岩矿测试, 1989, 8(1): 68-69.
- [14] 李银. 铝片还原-硫酸铁铵容量法测定钛铁矿中高含量 [J]. 化工矿产地质, 2007, 29(2): 112-114.
- [15] 高职高专化学教材编写组. 分析化学 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2000: 92.