



中华人民共和国国家标准

GB/T 1877—1995

磷矿石和磷精矿中氧化锰含量的测定 分光光度法和容量法

Phosphate rock and concentrate

—Determination of manganese oxide content

—Spectrophotometric and volumetric methods

1995-12-20 发布

1996-08-01 实施

国家技术监督局 发布

前 言

本标准对 GB/T 1877—80《磷精矿和磷矿石中氧化锰含量的分析方法》进行了修订。

本标准在修订过程中,通过大量的调查研究、资料分析、试验验证,证明前版方法仍然先进可行,所以本标准保留了前版的主要技术内容,在编写规则上按照 GB/T 1.1—1993 等进行。

本标准从生效之日起代替 GB/T 1877—80。

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化工部化工矿山设计研究院归口。

本标准负责起草单位:化工部化工矿山设计研究院。

本标准主要起草人:王和平、王海良、赵志全。

本标准于 1980 年 6 月首次发布、1988 年 12 月复审确认。

本标准委托化工部化工矿山设计研究院负责解释。



磷矿石和磷精矿中氧化锰含量的测定
分光光度法和容量法

GB/T 1877—1995

Phosphate rock and concentrate
—Determination of manganese oxide content
—Spectrophotometric and volumetric methods

第一篇 高碘酸钾分光光度法

1 范围

本标准规定了高碘酸钾分光光度法测定氧化锰含量。

本标准适用于磷矿石和磷精矿产品中氧化锰含量 0.01%~1.5% 的测定。

2 引用标准

下列标准包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。在标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨、使用下列最新版本的可能性。

GB/T 6682—92 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 9721—88 化学试剂 分子吸收分光光度法通则(紫外和可见光部分)

3 方法提要

试样加酸分解后,在硝酸—磷酸溶液存在下,用高碘酸钾将二价锰氧化为紫红色的高锰酸,于分光光度计波长 530 nm 处测量吸光度,以工作曲线法求出氧化锰含量。

4 试剂和溶液

本标准所用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规格;所列试剂,除特殊规定外,均指分析纯试剂。

4.1 高碘酸钾(HG/T 3—1158)。

4.2 盐酸(GB/T 622)。

4.3 硝酸(GB/T 626)。

4.4 硝酸溶液:1+1。

4.5 磷酸(GB/T 1282)。

4.6 氧化锰标准溶液:2 mg/mL。称取 4.257 1 g 预先在 400~500℃灼烧至恒量的无水硫酸锰,或称取 4.764 6 g 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)(HG/T 3—1081),溶于水,加 2~3 滴 1+1 硫酸溶液,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 氧化锰。

4.7 氧化锰标准溶液:0.2 mg/mL。吸取 50.0 mL 氧化锰标准溶液(4.6)置于 500 mL 容量瓶中,加 2~3 滴 1+1 硫酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 0.2 mg 氧化锰。

国家技术监督局 1995-12-20 批准

1996-08-01 实施

5 仪器

分光光度计:应符合 GB/T 9721 的规定。

6 试样

试样通过 125 μm 试验筛(GB 6003),于 105~110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h 以上,置于干燥器中冷却至室温。

7 分析步骤

7.1 按表 1 称取试样,精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 烧杯中。同时做空白试验。

表 1 称样量

氧化锰含量, %	称样量, g
0.01~0.1	1
>0.1~0.5	0.2
>0.5~1.5	0.1

7.2 加入 5 mL 盐酸(4.2),混匀,盖上表面皿。在低温电热板上缓缓加热煮沸,并在不时摇动下蒸发至近干,冷却后,加入 10 mL 硝酸(4.3),再次蒸发至近干(如残渣含有机物呈黑绿色,可以重复加 5~10 mL 硝酸蒸干除去)。加入 2 mL 硝酸(4.3),继续蒸发至干。

7.3 用 20 mL 硝酸溶液(4.4)淋洗表面皿和烧杯壁,再用少量水冲洗,温和加热使可溶性盐类溶解。用中速滤纸将溶液过滤到 150 mL 烧杯中,用温水洗涤 4~6 次。滤液加入 5.0 mL 磷酸(4.5),用水稀释至 75 mL。

7.4 加热至近沸,加入约 0.5 g 高碘酸钾(4.1),充分搅拌溶液,并在沸水浴中保持 30~60 min(以发色完全为准,其间应搅拌 2~3 次)。取出烧杯,冷却至室温,分别移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

7.5 用 1 cm 吸收池,于分光光度计 530 nm 处,以空白试验溶液作参比,测量试样溶液吸光度,在工作曲线上查出相应的氧化锰量。

8 工作曲线的绘制

量取 0.0、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0 mL 氧化锰标准溶液(4.7)分别置于一组 150 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸溶液(4.4)、5.0 mL 磷酸(4.5),用水稀释至 75 mL。以下按 7.4~7.5 进行,其中以试剂空白作参比,测量吸光度。以氧化锰量为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

9 分析结果的表述

以质量百分数表示的氧化锰(MnO)含量(X)按式(1)计算:

$$X = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: m_1 ——从工作曲线上查得的氧化锰量,mg;

m ——试样的质量,g。

10 允许差

取两份平行分析结果的算术平均值为最终分析结果。平行分析结果的绝对差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2 允许差

%

氧化锰(MnO)含量	允许差
0.010~0.050	0.005
>0.05~0.15	0.02
>0.15~0.50	0.05
>0.50~1.00	0.08
>1.00	0.15

第二篇 过硫酸铵-亚铁盐容量法

11 范围

本标准规定了过硫酸铵-亚铁盐容量法测定氧化锰含量。

本标准适用于磷矿石和磷精矿产品中氧化锰含量大于 0.5% 的测定。

12 引用标准

下列标准包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。在标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨、使用下列最新版本的可能性。

GB/T 6682—92 分析实验室用水规格和试验方法

13 方法提要

试样用磷酸分解,以硝酸银作接触剂,加入过硫酸铵将二价锰氧化成七价之后,以二苯胺磺酸钠为指示剂,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定,即可求出氧化锰含量。

14 试剂和溶液

本标准所用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规格;所列试剂,除特殊规定外,均指分析纯试剂。

14.1 磷酸(GB/T 1282)。

14.2 硝酸(GB/T 626)。

14.3 30%过氧化氢(GB/T 6684)。

14.4 磷酸氢二钠(GB/T 1263)溶液:100 g/L。

14.5 硝酸银(GB/T 670)溶液:20 g/L。

14.6 过硫酸铵(GB/T 655)溶液:200 g/L。

14.7 重铬酸钾标准滴定溶液: $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.01500\text{ mol/L}$ 。称取 0.735 5 g 预先在 120℃干燥至恒量的基准重铬酸钾(GB 1259),置于 250 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

14.8 硫酸亚铁铵标准滴定溶液: $c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]=0.02\text{ mol/L}$ 。

14.8.1 配制:

称取 7.8 g 硫酸亚铁铵 $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ (GB/T 661),溶于 200 mL 1+20 硫酸溶液中,用水稀释至 1 000 mL,摇匀,贮于棕色试剂瓶中。

14.8.2 标定:

吸取 25.0 mL 待标定的硫酸亚铁铵溶液,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 10 mL 1+1 硫酸溶液、2 mL 磷酸(14.1),用水稀释至约 100 mL。加入二滴二苯胺磺酸钠指示液(14.9),用重铬酸钾标准滴定溶液

(14.7) 滴定至溶液由绿色突变呈紫色为终点。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度按式(2)计算:

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{V_1 \cdot c_1}{V} \dots\dots\dots(2)$$

式中: c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——重铬酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

c_1 ——重铬酸钾标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL。

14.9 二苯胺磺酸钠指示液: 5 g/L。称取 0.5 g 二苯胺磺酸钠, 溶解于 100 mL 水中, 加入二滴硫酸(GB/T 625), 混匀, 贮于棕色试剂瓶中。

15 试样

试样通过 125 μm 试验筛(GB 6003), 于 105~110°C 干燥 2 h 以上, 置于干燥器中冷却至室温。

16 分析步骤

16.1 称取约 0.1 g 试样, 精确至 0.000 1 g, 置于 250 mL 锥形瓶中。同时做空白试验。

注: 试样中含有大量有机物时, 应预先在 500~600°C 灼烧除去。

16.2 加入 8~10 mL 磷酸(14.1)、4~5 滴过氧化氢(14.3), 在低温电热板上缓缓加热分解(出现白烟时应随时取下, 以免温度过高, 生成难溶性磷酸盐)。待过氧化氢完全分解后, 加入 5~10 滴硝酸(14.2), 继续加热至溶液中无黑色颗粒为止。

16.3 取下冷却, 加入 30 mL 磷酸氢二钠溶液(14.4)、5 mL 硝酸银溶液(14.5)、10 mL 过硫酸铵溶液(14.6), 用水冲洗瓶颈并稀释至 50~80 mL, 煮沸 5~6 min。

注: 煮沸时间不宜过长, 以免高锰酸被分解, 一般只要溶液中无小气泡逸出时, 即证明过硫酸铵已分解完全。

16.4 取下锥形瓶于流水中冷却至室温, 用水稀释至 100 mL, 立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(14.8)滴定, 当溶液中紫色几乎消失时, 加入二滴二苯胺磺酸钠指示液(14.9), 继续滴定至紫色刚好消失呈无色为终点。

17 分析结果的表述

以质量百分数表示的氧化锰(MnO)含量(X)按式(3)计算:

$$X = \frac{c \times (V - V_0) \times 0.01419}{m} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

式中: c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 ——空白试验硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试样的质量, g;

0.01419——与 1.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=1.000 \text{ mol/L}\}$ 相当的以克表示的氧化锰质量。

18 允许差

取两份平行分析结果的算术平均值为最终分析结果。平行分析结果的绝对差值应不大于本标准第一篇表 1 所列允许差。