

# 电位滴定法测定锰矿石中锰含量

## 一、前言

锰矿石作为一种关键的工业原料，广泛应用于钢铁、化工、电子等诸多领域，其品质对相关产业的发展有着深远的影响。在众多衡量锰矿石品质的因素中，锰离子含量的精准测定尤为关键，它直接关系到锰矿石的经济价值与实际应用效果。准确测定锰矿石中的锰离子含量，对于锰矿石的贸易定价、选矿工艺的优化、冶炼过程的控制以及最终产品的质量保障等诸多环节都发挥着不可或缺的作用。因此，开发一种高效、准确、可靠的锰离子含量测定方法，对于锰矿石相关产业的发展具有极为重要的现实意义。

根据 GB/T 1506-2016《锰矿石 锰含量的测定》，有两种主要方法可供选择：第一法为电位滴定法，第二法为硫酸亚铁铵滴定法。但是由于第一法是氢氟酸-高锰酸钾体系，整个过程操作步骤较为复杂，包括样品的溶解、过滤、蒸发等步骤，耗时较长；而且用到氢氟酸具有强腐蚀性，操作过程中需要严格的安全防护措施。这些因素使得对实验人员的技术要求和安全都有很高的要求，鉴于这些原因，使得电位滴定法在锰矿石检测上应用受限。海能实验室使用 Hanon T960 全自动电位滴定仪在第二法基础上进行了改进，既发挥了电位滴定仪的精准性，又简化了实验流程，无需使用氢氟酸这种高腐蚀性的溶剂。它不受溶液颜色和浑浊度的影响，即使在复杂的样品基质中，也能准确地检测到滴定终点，这使得在处理锰矿石这类成分复杂的样品时表现出色。其次，电位滴定法的自动化程度高，能够自动控制滴定过程，自动记录滴定数据，并自动判断终点，大大减少了人为操作误差，提高了测定的准确性和重复性。此外，该方法还具有灵敏度高、选择性好、适用范围广等优点，能够适应不同浓度范围的锰离子测定需求，无论是高含量的锰矿石还是低含量的样品，都能给出可靠的测定结果。

## 二、仪器与试剂

### 2.1、仪器

T960 全自动电位滴定仪，9222PT 复合氧化还原电极，10mL 滴定管，磁力搅拌器，烘箱，万分之一分析天平等

### 2.2、试剂

基准重铬酸钾，六水硫酸亚铁铵（分析纯），硫酸，盐酸，磷酸，硝酸，高氯酸

## 三、实验方法

### 3.1、实验过程

### 3.1.1、试剂配制

1)  $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.04mol/L$   $K_2Cr_2O_7$  溶液的配制：将基准重铬酸钾试剂于  $150^{\circ}C$  干燥两个小时，并在干燥器中降至室温，称取 1.9615g 上述干燥好基准重铬酸钾，置于 1L 容量瓶中，用少量水溶解，并用水定容至刻度线。

2) 0.04mol/L 硫酸亚铁铵溶液的配制：称取 15.68g 六水硫酸亚铁铵溶于 1000mL 硫酸(5+95)溶液中，标定后备用。

3) 硫酸（1+4）溶液：量取 50mL 浓硫酸，将其缓慢注入装有 200mL 水的烧杯中，缓慢加入并且不断搅拌，配制完成后放凉备用。

### 3.1.2、硫酸亚铁铵的标定

1) 空白实验：用量筒加入 50mL 上述配制好的硫酸（1+4）溶液到干净的滴定杯中，加入 5mL 磷酸，然后将滴定杯放置于搅拌台上，启动编辑好的测试空白的等量滴定方法，使用硫酸亚铁铵滴定液滴定至电位突跃终点，仪器自动结束，记录空白体积  $V_0$ 。

2) 标定：用 5mL 移液管准确移取 5mL 配制好的重铬酸钾，放置于滴定杯中，加入 50mL 上述配制好的硫酸（1+4）溶液，加入 5mL 磷酸，将滴定杯放置于搅拌台上，启动编辑好的测试滴定度的方法，使用硫酸亚铁铵滴定液滴定至电位突跃终点，仪器自动计算结果，结束。

### 3.1.3、锰矿石中锰含量的测定

#### 3.1.3.1、锰矿石中湿水存量的测定

将称量瓶放入  $105^{\circ}C$  烘箱中干燥一个小时，再取出放入干燥器中冷却 30min，取出称重，去皮。称取 2g 待测试样装入称量瓶中，准确至 0.0001g。盖上盖子放入  $105^{\circ}C$  烘箱中干燥一个小时，再取出放入干燥器中冷却 30min，取出称重。重复干燥（每次干燥 30min），冷却，称重步骤，直到连续称样质量不超过 0.0005g 为止，计算其湿水存量。

#### 3.1.3.2、锰矿石的消解

1) 称取 0.2g 锰矿试样置于 250mL 锥形瓶中，加入少量水润湿样品，用移液枪移取 5mL 浓盐酸，摇均，再加入 20mL 磷酸，摇均，使试样完全分散开。

2) 把装有样品的锥形瓶放置在电热板上加热，加热至微沸，观察试样是否还有黑色试样，如果有，继续延长加热时间至看不到黑色试样。

3) 待上述步骤完成后，趁热加入 5mL 浓硝酸，边加边摇，加完后充分摇晃锥形瓶破坏碳和有机物。继续加热至冒磷酸烟（液面平静）。

- 4) 取下，加入 2mL 高氯酸，边加边摇。继续加热至液面平静，使锰完全氧化，取下。
- 5) 等待溶液降温至 70℃左右，加 50mL 水，边加边摇，加完后充分摇动溶解盐类，流水冷却至室温。
- 6) 按照上述步骤制备空白试样，不加样品，其余步骤和上述一致。

### 3.1.3.3、锰矿石滴定

1) 空白实验：将上述消解的空白试样转移至干净的滴定杯，将滴定杯放置于搅拌台上，启动编辑好的测试空白的等量滴定方法，使用硫酸亚铁铵滴定液滴定至电位突跃终点，仪器自动结束，记录空白体积  $V_0$ 。

2) 试样滴定：将上述消解的试样完全转移至滴定杯中，放置于滴定杯中，将滴定杯放置于搅拌台上，启动编辑好的测试锰离子的方法，使用硫酸亚铁铵滴定液滴定至电位突跃终点，仪器自动计算结果，结束。

## 3.2、仪器参数

3.2.1、滴定度试验 T960 全自动滴定仪参数设置如表 1 所示：

滴定类型：	动态滴定	方法名：	硫酸亚铁铵滴定度测定
滴定管体积：	10mL	样品计量单位：	mL
工作电极：	铂复合电极	参比电极：	无
搅拌速度：	7	预搅拌时间：	5s
样品计量单位：	mL	显示单位：	mv
电极平衡时间：	4s	电极平衡电位：	1mv
滴定速度：	慢	补液速度：	5
滴定前平衡电位：	10mV	结束体积：	40mL
电位突跃量：	600	预控值：	700mv
最小添加体积：	0.02	计算公式：	$C \cdot V \cdot 0.05494 / (V_1 - V_0)$
滴定剂名称：	硫酸亚铁铵	理论浓度：	0.04

表 1  
度试

滴定  
验测

定实验滴定仪参数设置

3.2.2、锰含量测定 T960 全自动滴定仪参数设置如表 2 所示：

滴定类型：	动态滴定	方法名：	锰矿石锰含量测定
滴定管体积：	10mL	样品计量单位：	mL

表 2 量测 验滴 参数	工作电极:	铂复合电极	参比电极:	无	锰含 定实 定义 设置
	搅拌速度:	7	预搅拌时间:	5s	
	样品计量单位:	g	显示单位:	mv	
	滴定速度:	慢	补液速度:	5	
	电极平衡时间:	4s	电极平衡电位:	1mv	
	滴定前平衡电位:	10mV	结束体积:	20mL	
	电位突跃量:	100	预控值:	无	
	最小添加体积:	0.01	计算公式:	$C^* (V1-V0)*100/m$	
	滴定剂名称:	硫酸亚铁铵	理论浓度:	0.0022	

#### 四、结果与讨论

##### 4.1、实验结果

4.1.1、经过分析检测，锰矿石中湿水存量结果如下表：

样品名称	称样量 $m_1/g$	称样量 $m_2/g$	水分含量 (%)	平均值(%)
1#	0.5040	0.4940	1.98	2.06
	0.5015	0.4910	2.14	
2#	0.5257	0.5130	2.48	2.50
	0.5290	0.5160	2.52	
3#	0.5140	0.5100	0.78	0.68
	0.5270	0.5240	0.57	

表 3 湿水存量测试结果

4.1.2、经过分析检测，标定（硫酸亚铁铵对锰的滴定度）测试结果如下表：

标准溶液	取样量 (mL)	滴定体积 $V_1/mL$	空白体积 $V_0/mL$	滴定度 (g/mL)	平均值 (g/mL)	RSD (%)
0.0412mol/L 重铬酸钾	5	5.130	0.051	0.002200	0.002200	0
	5	5.141		0.002200		
	5	5.138		0.002200		

表 4 标定（硫酸亚铁铵对锰的滴定度）测试结果

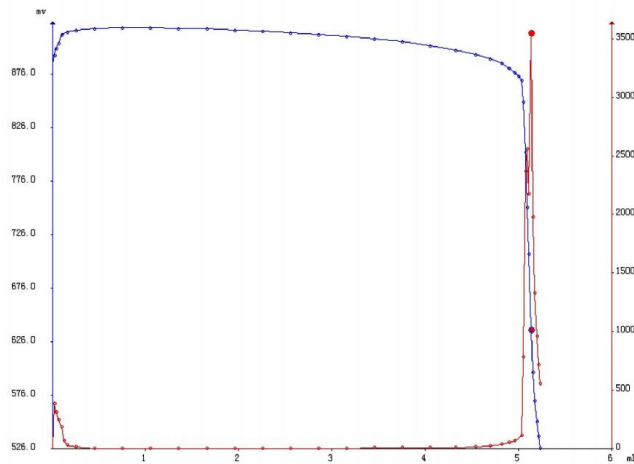
4.1.3、经过分析，锰含量测试结果如下表：

样品名称	取样量 (g)	硫酸亚铁铵 滴定度 (g/mL)	滴定体积 V <sub>1</sub> /mL	空白体积 V <sub>0</sub> /mL	锰含量 (%)	平均值 (g/L)	RSD (%)
1#	0.1651	0.0022	33.561	0.02	45.633	45.859	0.434
	0.1473		30.142		45.933		
	0.1583		32.445		46.009		
2#	0.1502		25.623		38.462	38.368	0.264
	0.1507		25.656		38.382		
	0.1664		28.237		38.261		
3#	0.1959		14.560		16.440	16.684	1.324
	0.2192		16.589		16.743		
	0.1851		14.118		16.870		

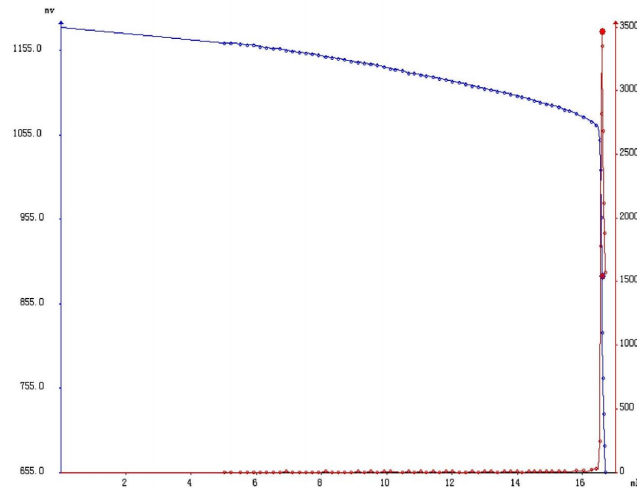
表 5 锰矿石锰含量测试结果

#### 4.2、滴定图谱

##### 4.2.1、滴定度典型图谱



##### 4.2.2、锰含量滴定典型图谱



### 4.3、结论

该方案旨在建立一种准确、可靠和高效的电位滴定方法用于测定锰矿石中锰含量。经过从低含量到高含量锰矿石的实验试验结果表明，所建立的方法能够满足国标规定的试验要求。电位滴定法具有高效、准确、重复性好、适用性广等优点，可作为测定锰矿石中锰含量的标准方法，为石油工业的质量控制和生产管理提供强有力的技术支持。未来，该方法有望广泛应用于更多类型的锰矿石客户，进一步推动矿石行业的发展。

### 参考文献

[1] GB/T 1506-2016 锰矿石 锰含量的测定 电位滴定法和硫酸亚铁铵滴定法[S].

[2] GB/T 14949.8-2018 锰矿石 湿水存量的测定 重量法[S].

### 注意事项

- 1、使用电位滴定仪测试锰的指标，凭借的是电位突跃判断终点，因此无需再加指示剂。
- 2、在消解试样过程加入盐酸和磷酸加热步骤，如果按照标准加热至微沸，就加硝酸，会出现溶解不完全，数据重复性和平行较差的情况。建议在该步骤观察到试样无明显颗粒后再趁热加硝酸，加热温度控制在 300℃ 以上，做好防护，避免烫伤。
- 3、如果试样碳和有机物较高的情况下，需要先将称好的试样放置于瓷坩埚中，700℃ 加热灼烧 10 分钟。本次实验三个样品做了对比，数据基本无差别。
- 4、在进行硫酸亚铁铵滴定度标定时，保留四位有效数字。