重铬酸钾滴定法测定铁矿石中铁含量的平行实验与误差分析

谢明明
邯郸钢铁集团有限责任公司　河北　邯郸　056000

摘　要：铁矿石中铁含量的准确测定对冶金工业原料评价与贸易结算具有重要意义。重铬酸钾滴定法是铁矿石分析的经典方法，准确度高、精密度好，但操作环节多、影响因素复杂，误差难以完全避免。本文通过平行实验，考察了样品分解条件、还原剂用量及滴定操作等因素对测定结果的影响，并对精密度和准确度进行了统计分析。结果表明，样品分解温度和还原剂用量是关键影响因素，严格控制操作条件可使相对标准偏差降至0.15%以内。本研究可为铁矿石中铁含量测定的质量控制提供参考。

关键词：重铬酸钾滴定法；铁矿石；铁含量测定；平行实验；误差分析

引言：铁矿石是钢铁工业的基础原料，其全铁含量是衡量矿石质量和确定交易价格的核心指标。准确测定铁矿石中的铁含量，不仅关系冶炼工艺参数的合理确定，也直接影响国际贸易中的经济结算。重铬酸钾滴定法作为铁矿石分析的基准方法，被国内外多项标准采纳，其原理是在盐酸介质中用氯化亚锡将三价铁还原为二价铁，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定。本文通过平行实验设计，系统研究影响测定结果的主要因素，并对实验数据展开误差分析，以期为提高该法测定的准确性和可靠性提供实践依据。

1 实验部分

1.1 实验原理

重铬酸钾滴定法测定铁矿石中铁含量的基本原理基于氧化还原反应。铁矿石经盐酸分解后，铁以三价离子（Fe^{3+}）形式进入溶液。在加热条件下，先用氯化亚锡将Fe^{3+}还原为Fe^{2+}，过量的氯化亚锡以二氯化汞氧化除去。随后在硫磷混酸介质中，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定Fe^{2+}。滴定过程中，重铬酸钾被还原为Cr^{3+}，Fe^{2+}被氧化为Fe^{3+}，当溶液中Fe^{2+}全部被氧化时，稍过量的重铬酸钾氧化指示剂呈现紫色，即为滴定终点。主要化学反应方程式为：

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$（还原反应）

$$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \rightarrow Sn^{4+} + Hg_2Cl_2\downarrow + 2Cl^-$$（除去过量还原剂）

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$（滴定反应）

该方法的化学计量关系明确，在操作规范的前提下可获得很高的准确度，已被确定为国家标准方法和ISO标准方法。

1.2 实验仪器与试剂

实验所用主要仪器包括：电子分析天平（精度0.1mg）、电热恒温干燥箱、万用电炉、酸式滴定管（50mL，精度0.01mL）、锥形瓶（250mL、500mL）、量筒、移液管等玻璃器皿，使用前均经校准。试剂配制如下：重铬酸钾标准溶液（0.008333mol/L），称取1.2259g预先在150—180℃干燥至恒重的基准重铬酸钾，溶于水中并定容至1000mL；氯化亚锡溶液（10%），称取10g氯化亚锡溶于10mL浓盐酸中，加水稀释至100mL；二氯化汞饱和溶液；硫磷混酸（150mL浓硫酸缓慢注入700mL水中，冷却后加入150mL磷酸，混匀）；二苯胺磺酸钠指示剂（0.5%水溶液）。所用试剂均为分析纯，实验用水为去离子水[1]。二氯化汞（$HgCl_2$）为剧毒物质，实验操作须在通风橱中进行，操作人员须佩戴防护手套，含汞废液应单独收集并交由专业机构集中处理，严禁直接倒入下水道。

1.3 实验方法

准确称取0.2000—0.2500g已在105—110℃干燥至恒重的铁矿石试样，置于250mL锥形瓶中，加入15mL浓盐酸，盖上表面皿，在电炉上低温加热分解15—20分钟。待试样完全分解后，取下冷却，用少量去离子水冲洗表面皿和瓶壁。将溶液加热至近沸，趁热滴加10%氯化亚锡溶液至溶液呈浅黄色，继续加热至黄色消失，稍过量1—2滴。迅速加入10mL二氯化汞饱和溶液，摇匀后静置2—3分钟，至白色丝状沉淀出现。加入15mL硫磷混酸和2—3滴二苯胺磺酸钠指示剂，立即用重铬酸钾标准溶液滴定至溶液呈现稳定的紫色即为终点，记录消耗体积。同时进行空白试验以校正试剂中可能存在的还原性物质

影响。每份试样进行3次平行测定，取平均值作为测定结果。全铁含量按下式计算：

$$w(Fe) = (V \times c \times 55.85 \times 100) / (m \times 1000)$$

式中：V为滴定消耗重铬酸钾标准溶液体积（mL），c为标准溶液浓度（mol/L），m为试样质量（g），55.85为铁的摩尔质量（g/mol）。

2 平行实验结果

2.1 样品测定结果

选用某标准铁矿石样品（标准值Fe = 62.38%）进行平行实验。在相同实验条件下，由同一操作人员在连续工作日内完成6组平行测定，每组测定3次，共获得18个测定数据。测定结果如表1所示：

表1 铁矿石样品平行测定结果

组号	测定值Fe（%）	平均值（%）	极差（%）	标准偏差SD	相对标准偏差RSD（%）
第1组	62.32, 62.45, 62.38	62.38	0.13	0.065	0.104
第2组	62.41, 62.36, 62.49	62.42	0.13	0.065	0.104
第3组	62.28, 62.35, 62.40	62.34	0.12	0.061	0.098
第4组	62.43, 62.50, 62.46	62.46	0.07	0.036	0.058
第5组	62.35, 62.29, 62.42	62.35	0.13	0.065	0.104
第6组	62.44, 62.38, 62.41	62.41	0.06	0.03	0.048

6组测定平均值范围为62.34%—62.46%，均落在标准值（62.38%）±0.08%以内。全部18次测定结果的总体平均值为62.39%，与标准值62.38%的绝对偏差为0.01个百分点，相对误差为0.02%。单次测定的标准偏差为0.058%，相对标准偏差（RSD）为0.093%。上述数据表明，在严格控制实验条件的前提下，重铬酸钾滴定法测定铁矿石中铁含量具有较高的精密度和准确度。

2.2 精密度与准确度评价

精密度评价以相对标准偏差为衡量指标。全部18次测定结果的RSD为0.093%，远优于国家标准规定的重复性限（RSD ≤ 0.2%），表明该方法精密度良好。6组测定平均值间的RSD为0.074%，说明不同批次间测定结果具有良好一致性。准确度评价以标准样品认定值为真值，总体平均值为62.39%，与标准值62.38%的偏差为+0.01个百分点，相对误差为+0.02%，在认定值不确定度范围内。综合精密度与准确度评价结果，重铬酸钾滴定法在该实验条件下可获得高质量的测定数据[2]。

3 误差来源分析

3.1 样品分解过程中的误差

样品分解是铁矿石分析的首要步骤，也是误差的重要来源。实验采用盐酸直接分解法，温度和时间是关键控制参数。温度过低时，磁铁矿、硅酸铁等部分铁矿物难以完全溶解，导致结果偏低；温度过高或加热时间过长，则盐酸过度挥发、样品溅失，同时三氯化铁易水解生成氢氧化铁沉淀，在酸度不足时吸附Fe^{3+}，同样造成结果偏低。本实验采用低温加热并加盖表面皿，将温度控制在微沸状态，分解时间15—20分钟，可有效避免上述问题。不同试样间分解程度的差异是组间误差的重要来源，因此每批样品须保持相同的分解条件，并同步进行空白校正。

3.2 还原与氧化过程中的误差

氯化亚锡还原和氯化汞氧化是操作难度最大的环节，也是误差的主要集中点。还原时$SnCl_2$用量不足，Fe^{3+}还原不完全，后续滴定结果偏低；用量过多，过量Sn^{2+}会消耗大量$HgCl_2$，生成大量Hg_2Cl_2沉淀包裹试样颗粒，可能将部分Fe^{3+}包藏而无法被还原，同样导致结果偏低。本实验操作要点为：滴加$SnCl_2$至溶液呈浅黄色，加热至浅黄色恰好消失，再过量1—2滴即可。氧化时$HgCl_2$用量不足，残留Sn^{2+}会消耗重铬酸钾使结果偏高；过量则生成过多Hg_2Cl_2沉淀吸附Fe^{3+}造成结果偏低。本实验采用饱和溶液10mL、静置2—3分钟，以析出白色丝状沉淀为判断标准。此外，氧化反应须在室温下进行，温度过高会使Hg_2Cl_2进一步氧化为$HgCl_2$，失去除Sn^{2+}作用。

3.3 滴定过程与指示剂误差

滴定误差主要来自终点判断和操作控制。二苯胺磺酸钠指示剂终点由无色突变为紫色，变色敏锐，但Fe^{3+}浓度高时其氧化作用可致终点提前或变色迟缓。加入硫磷混酸与Fe^{3+}生成无色稳定的磷酸络合物，降低Fe^{3+}/Fe^{2+}电对电位，提高突跃范围并消除干扰，使终点变色更敏锐。终点时颜色变化仍有短暂延迟，操作者经验不足易滞后造成过量。滴定速度过快时反应不完全，局部过量致指示剂提前变色；过慢则操作延长，空气中氧可能氧化部分Fe^{2+}使结果偏低。滴定速度宜控制在每秒约3—4滴，临近终点逐滴加入并充分摇匀[3]。

3.4 操作环境与人员因素的影响

环境和人员操作是影响重现性的重要变量。温度变化影响反应速率和滴定管读数精度，酸性溶液高温下体积膨胀可致读数偏差约0.1%—0.2%。空气中氧对Fe^{2+}的氧化随温度升高和暴露延长而增强，故应在室温下滴定，并尽量缩短还原完成到滴定终了的时间。人员因素包括滴定管读数误差（不同操作者弯月面判读可相差0.02—0.03mL，对应Fe含量约0.03%—0.05%）、终点颜色判断主观差异及称量熟练程度等。为减小人员因素影响，宜由同一操作者在相同条件下完成平行测定，使系统误差一致，确保结果可比性良好。

4 降低误差的措施

4.1 操作条件的标准化

为最大限度降低系统误差和随机误差，应从以下方面实现操作条件的标准化。样品分解环节，固定每批试样的加热温度（溶液保持微沸）、加热时间（15—20分钟）和酸用量（浓盐酸15mL），确保分解条件一致。还原与氧化环节，固定$SnCl_2$溶液的浓度和滴加速度，统一以“浅黄色恰好消失后再过量1滴”为终点判据；$HgCl_2$用量固定为饱和溶液10mL，静置时间固定为2分钟。滴定环节，固定硫磷混酸加入量（15mL）和指示剂用量（2滴），滴定速度控制在每秒3—4滴，临近终点逐滴加入。所有玻璃器皿使用前统一经过校准和清洗，避免器皿规格差异引入系统误差。将上述操作条件汇编为标准作业程序（SOP），操作人员严格按照SOP执行，可最大程度减少人为操作差异对结果的影响，使不同批次、不同人员之间的测定结果具有良好的可比性。

4.2 质量保证措施

建立内部质量控制体系是保障测定结果可靠性的重要手段。每批样品测定时应同步进行空白试验和标准样品验证。空白试验用于校正试剂中可能存在的还原性物质干扰，空白值一般应小于0.05mL，超出时需检查更换试剂。标准样品验证是监控准确度的有效方法，每批样品中插入1—2个同类型标准物质，测定结果须落在认定值不确定度范围内，否则说明存在失控因素，需查明原因重新测定。平行样测定是控制精密度的基本手段，每份样品应至少做2份平行测定，极差不超过重复性限（一般 ≤ 0.15%），超出时应增加测定次数并查找原因[4]。另外，定期进行人员比对和方法比对实验，可及时发现操作偏差和系统误差，持续提升实验室检测能力和质量控制水平。

结束语

重铬酸钾滴定法测定铁矿石中铁含量是经典的分析方法，其准确度和精密度在很大程度上依赖于操作条件的严格控制。本文通过平行实验设计，系统考察了样品分解、还原氧化、滴定操作各环节对测定结果的影响。样品分解温度和还原剂用量是影响结果的关键因素，滴定终点的判断和操作环境条件也不容忽视。将操作条件标准化、建立内部质量控制体系，是保障测定结果准确可靠的有效措施。该研究为铁矿石中铁含量测定的质量管理和方法优化提供了实践依据。

参考文献

[1]钟玉,何美容,霍云军.氯化亚锡-三氯化钛还原法测定铁矿石中全铁含量准确性的关键影响因素研究[J].特钢技术,2026,32(1):58-60.

[2]李长梅,李华英.影响测定铁矿石中全铁含量因素的探讨[J].中国金属通报，2024(12):165-167.

[3]冯兴磊,宋召勇,李立仁,等.含硫铁矿石中全铁含量测定方法的改进[J].中国金属通报,2024(8):197-199.

[4]赵春志,孙瑞靖,高军杨,等.重铬酸钾容量法测定铁矿石中全铁含量的研究[J].金属材料与冶金工程,2025,53(3):61-64.