

铁矿石中氧化亚铁检测方法优化及质量控制技术研究

焦荣慈

中化地质矿山总局河北地质勘查院 河北 石家庄 050000

摘 要: 氧化亚铁含量是评价铁矿石品质、指导高炉冶炼配料及矿物类型判别的关键指标之一。传统重铬酸钾滴定法在测定铁矿石中 FeO 时, 普遍存在亚铁易氧化、难熔矿物溶出不完全、基体干扰严重及人为操作误差大等问题, 导致测定结果精密度和准确度难以满足现代冶金分析要求。本文针对上述技术难点, 系统开展了检测方法优化研究, 建立了以惰性气氛密闭防氧化溶样、盐酸-氟化铵复合助溶体系、阶梯温控消解、硼酸络合除氟、硫磷混酸消除铁离子干扰及标准化滴定为核心的优化检测方法。通过精密度试验、国家标准物质准确度验证、加标回收试验及方法对比试验, 对优化方法进行了全面验证, 构建了质量控制体系。改良后的检测流程能够有效减少亚铁氧化损失, 提升难熔铁矿石分解效率, 削弱基体带来的负面干扰, 检测精密度、准确度指标均可满足现行地质分析规范要求, 可为铁矿氧化亚铁检测项目落地、试验室检测工艺升级提供可参考的实操方案。

关键词: 铁矿石; 氧化亚铁; 重铬酸钾滴定法; 方法优化; 质量控制

1 引言

氧化亚铁 (FeO) 作为铁矿石中的重要组分, 磁铁矿中 FeO 含量通常在 20%~30% 之间, 赤铁矿中 FeO 含量较低 (一般小于 2%), 而菱铁矿中 FeO 含量可高达 35% 以上。因此, 准确测定铁矿石中 FeO 含量对于地质勘探、选矿工艺评价及冶金生产具有重要的理论意义和实用价值。

目前, 铁矿石中 FeO 的测定方法主要有重铬酸钾滴定法、邻菲罗啉分光光度法、EDTA 络合滴定法及 X 射线荧光光谱法等。其中, 重铬酸钾滴定法^[1]因具有准确度高、适用范围广、成本低廉等优点, 被广泛应用于实验室常规分析, 并被纳入 GB/T 6730.8 等国家标准方法。然而, 在实际检测过程中, 传统重铬酸钾滴定法仍面临诸多技术挑战: 一是 Fe²⁺ 具有较强的还原性, 在溶样和滴定过程中极易被空气中的氧气氧化, 导致测定结果偏低; 二是部分高硅、高铝难熔铁矿石在单一盐酸体系中溶出不完全, 造成结果系统偏低; 三是大量 Fe³⁺ 的存在会对滴定终点判断产生干扰, 影响测定精密度; 四是溶样温度、时间及试剂加入顺序等操作参数的波动会引入较大的人为误差^[2]。

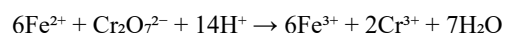
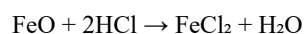
针对上述问题, 本文在综合分析传统方法误差来源的基础上, 系统开展了铁矿石中 FeO 检测方法的优化研究^[3], 建立了一套完整的优化检测流程, 并通过多维度试验验证方法的可靠性, 最终构建四级质量控制体系, 旨在为铁矿石中氧化亚铁的准确、高效测定

提供技术方案。

2 试验部分

2.1 方法原理

重铬酸钾滴定法测定铁矿石中 FeO 的基本原理是: 在隔绝空气的条件下, 用盐酸将试样中的 Fe²⁺ 溶解进入溶液, 然后以二苯胺磺酸钠为指示剂, 在硫磷混酸介质中用重铬酸钾标准滴定溶液滴定 Fe²⁺, 根据重铬酸钾溶液的消耗量计算 FeO 含量。其主要化学反应方程式如下:



在滴定过程中, 二苯胺磺酸钠指示剂由无色变为紫红色即为终点。硫磷混酸的作用在于: 硫酸提供必要的酸度, 磷酸与 Fe³⁺ 形成稳定的无色络合物 [Fe(HPO₄)₂]⁻, 既消除了 Fe³⁺ 的黄色干扰, 又降低了 Fe³⁺/Fe²⁺ 电对的电位, 使滴定突跃范围增大, 终点变色更加敏锐。

2.2 仪器与试剂

主要仪器: 电子分析天平; 控温电热板; 酸式滴定管; 锥形瓶; 可调式移液器; 高纯氮气钢瓶; 密闭溶样装置。

主要试剂: 盐酸; 氟化铵溶液; 硼酸饱和溶液; 硫磷混酸; 二苯胺磺酸钠指示剂; 重铬酸钾标准滴定溶液; 高纯氮气; 试验用水为去离子水。

2.3 试验方法

称取 0.2000g 预先在 105℃~110℃烘干 2h 并置于干燥器中冷却至室温的试样, 置于 250mL 具塞锥形瓶中, 加入少量水润湿试样。按照优化后的溶样流程进行消解: 先通入高纯氮气置换瓶内空气, 然后加入盐酸-氟化铵复合助溶剂, 安装冷凝回流装置, 在阶梯温控条件下加热消解。消解完成后, 用少量水冲洗冷凝管及瓶塞, 加入硼酸饱和溶液络合过量氟离子, 流水冷却至室温。随后加入硫磷混酸 15mL, 加水稀释至约 100mL, 滴加 3 滴二苯胺磺酸钠指示剂, 立即用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至溶液由绿色变为稳定的紫红色即为终点。同时做空白试验, 按式 (1) 计算 FeO 含量:

$$w(\text{FeO}) = c \times (V - V_0) \times 71.85 / (m \times 1000) \times 100\% \quad (1)$$

式中: c 为重铬酸钾标准滴定溶液的浓度, mol/L; V 为滴定试样消耗重铬酸钾溶液的体积, mL; V_0 为空白试验消耗重铬酸钾溶液的体积, mL; 71.85 为 FeO 的摩尔质量, g/mol; m 为试样质量, g。

3 检测方法优化措施

3.1 惰性气氛密闭防氧化溶样

Fe^{2+} 的氧化是影响 FeO 测定准确度的首要因素。本研究采用高纯氮气作为保护气体, 构建惰性气氛密闭溶样体系^[4]。通过该措施降低溶样过程中 Fe^{2+} 的氧化率, 有效保证了测定结果的准确性。

3.2 盐酸-氟化铵复合助溶体系

铁矿石的矿物组成复杂, 对于高硅难熔铁矿石, 单一盐酸体系难以完全破坏硅酸盐晶格, 导致部分被硅酸盐包裹的 Fe^{2+} 无法溶出, 造成测定结果系统偏低。氟化铵在酸性条件下可生成氢氟酸, 氢氟酸能与 SiO_2 反应生成挥发性的 SiF_4 , 从而有效破坏硅酸盐矿物结构, 释放被包裹的 Fe^{2+} 。

本研究优化了盐酸-氟化铵复合助溶体系^[5]的配比, 该配比既能保证足够的酸度以溶解铁氧化物, 又能提供适量的 F^- 以破坏硅酸盐晶格。试验表明, 复合助溶体系对高硅铁矿的溶出率可提高 3%~8%, 且不会因氟离子过量而对后续滴定产生不利影响。

3.3 阶梯温控消解

溶样温度和时间是影响矿物溶出完全程度和 Fe^{2+} 氧化速率的关键参数。本研究建立了阶梯温控消解程序, 阶梯温控既保证了难熔矿物的完全溶出, 又最大限度地减少了 Fe^{2+} 在高温下的氧化损失。

3.4 硼酸络合除氟

氟化铵的引入虽然提高了矿物溶出率, 但过量的 F^- 会与 Fe^{3+} 形成稳定的氟铁络合物, 影响硫磷混酸对 Fe^{3+} 的络合效果, 进而干扰滴定终点判断。此外, F^- 还会腐蚀玻璃器皿, 对实验设备造成损害。因此, 在滴定前必须有效去除过量氟离子。

本研究采用硼酸络合法除氟, 硼酸可与 F^- 反应生成稳定的氟硼酸络合物。该络合物不与 Fe^{3+} 发生反应, 也不影响重铬酸钾对 Fe^{2+} 的滴定。

3.5 硫磷混酸消除铁离子干扰

铁矿石中含有大量 Fe^{3+} , 在滴定过程中, Fe^{3+} 的黄色会掩盖二苯胺磺酸钠指示剂的紫红色终点, 导致终点判断滞后, 产生正误差, 硫磷混酸的加入一方面消除了 Fe^{3+} 的黄色干扰, 使终点变色清晰可辨; 另一方面使指示剂变色点落在突跃范围内, 提高了滴定准确度。本研究优化了硫磷混酸的加入量, 该用量既能充分络合 Fe^{3+} , 又不会因酸度过高而影响指示剂的正常显色。

3.6 标准化滴定操作

滴定操作的规范性直接影响测定结果的精密度。本研究制定了标准化滴定操作规程: (1) 滴定前用重铬酸钾标准溶液润洗滴定管 3 次, 确保浓度准确; (2) 初始滴定速度控制在 6~8mL/min, 接近终点时减慢至 1~2mL/min, 最后采用半滴操作; (3) 终点判断以溶液出现稳定的紫红色且保持 30s 不褪色为准; (4) 读数时视线与弯月面最低点平齐, 估读至 0.01mL; (5) 每批样品同步进行空白试验和标准物质质控分析。通过标准化操作, 可将人为操作误差控制在 0.3% 以内。

4 误差来源分析

系统分析铁矿石中 FeO 测定的误差来源, 是制定针对性优化措施和质量控制方案的前提。本文将主要误差来源归纳为以下四个方面:

(1) 亚铁氧化误差。(2) 矿物溶出不完全误差。(3) 基体干扰误差。(4) 人为操作误差^[6]。

5 优化方法验证试验与数据分析

为全面验证优化方法的可靠性和适用性, 本文从精密度、准确度、加标回收率及方法对比四个维度开展了系统的验证试验。

5.1 精密度试验

选取普通磁铁矿和高硅难熔铁矿两类代表性样品, 分别平行测定 8 次, 考察方法的精密度。试验结果见表 1。

表 1 精密度试验对比结果

样品类型	方法	测定值（%）	平均值（%）	SD（%）	RSD（%）
普通磁铁矿	传统方法	24.12,23.85, 24.36,23.98, 24.51,23.72, 24.18,23.89	24.08	0.301	1.25
普通磁铁矿	优化方法	24.52,24.41, 24.63,24.48, 24.55,24.39, 24.58,24.46	24.50	0.078	0.32
高硅难熔铁矿	传统方法	8.62,8.25, 8.91,8.38, 8.76,8.12, 8.55,8.33	8.49	0.185	2.18
高硅难熔铁矿	优化方法	9.12,9.05, 9.18,9.08, 9.15,9.02, 9.21,9.09	9.11	0.053	0.58

由表 1 可知，优化方法对普通磁铁矿测定的 RSD 为 0.32%，对高硅难熔铁矿测定的 RSD 为 0.58%，均远小于传统方法的 1.25% 和 2.18%。这表明优化方法通过惰性气氛保护、复合助溶体系及标准化操作，显著提高了测定结果的精密度。

5.2 国家标准物质准确度验证

选用 3 种铁矿石国家标准物质，采用优化方法测定。国家标准物质信息及测定结果见表 2。

表 2 国家标准物质准确度验证结果

标准物质编号	名称	认定值（%）	测定值（%）	相对误差（%）
GBW07222a	菱铁矿	37.96	37.85	-0.29
GBW07826	磁铁矿	20.50	20.42	-0.39
GBW07223a	赤铁矿	1.51	1.50	-0.66

由表 2 可知，优化方法对 3 种国家标准物质的测定值与认定值均小于 0.7%，满足铁矿石化学成分分析的准确度要求。

5.3 加标回收试验

选取低、中、高三个 FeO 含量水平的实际样品，采用优化方法测定加标前后的 FeO 含量，计算加标回收率。试验结果见表 3。

表 3 加标回收试验结果

含量水平	样品本底值（mg）	加标量（mg）	测定总值（mg）	回收率（%）
低含量	2.86	2.00	4.83	98.5
中含量	9.64	5.00	14.58	98.8
高含量	18.92	10.00	29.04	101.2

由表 3 可知低、中、高三个含量水平的加标回收率均在 98%~102% 的良好回收率范围内，说明优化方法具有良好的准确度和抗干扰能力，验证了优化方法的可靠性。

5.4 方法对比试验

将传统重铬酸钾滴定法与优化方法在关键指标上进行对比。以普通磁铁矿和高硅难熔铁矿的混合考察

结果为基础，对比结果见表 4。

表 4 传统方法与优化方法关键指标对比

对比指标	传统方法	优化方法	改善幅度
亚铁氧化率（%）	2.5~4.0	< 0.3	降低约 90%
矿物溶出率（%）	92~97	> 99	提高 2~7 个百分点
RSD（%）	1.25~2.18	0.32~0.58	降低约 70%
相对误差（%）	0.8~2.5	< 0.7	降低约 60%
单样分析耗时（min）	60~75	45~55	缩短约 25%

由表 4 可知，优化方法在各项关键指标上均显著优于传统方法，具有良好的推广应用价值。

6 质量控制体系

为确保铁矿石中 FeO 测定结果的准确性和可比性，在方法优化的基础上，本文构建样品制备、消解工艺、试验过程及成果审核四级质量控制体系。

6.1 样品制备质量控制

（1）样品采集应按照 GB/T 10322.1 的要求进行；（2）样品破碎、缩分过程中应避免铁污染，；（3）样品研磨至粒度小于 0.074mm（200 目）；（4）样品应在 105℃~110℃烘干 2h，置于干燥器中冷却至室温后称量；（5）样品瓶应密封保存，存放时间不宜超过 3 个月。

6.2 消解工艺质量控制

（1）严格控制氮气纯度和流量，定期检查密闭溶样装置的气密性；（2）盐酸和氟化铵的加入量应准确；（3）阶梯温控消解程序应严格执行，使用经校准的控温电热板；（4）硼酸饱和溶液应现用现配；（5）每批样品同步分析国家标准物质。

6.3 试验过程质量控制

（1）天平应定期检定；（2）滴定管应经计量检定合格，使用前用重铬酸钾标准溶液润洗 3 次，读数时视线与弯月面平齐；（3）重铬酸钾标准溶液应每月标定一次，浓度变化超过 0.2% 时重新配制；（4）

每批样品应做双份平行测定；（5）标准物质对比实验；（6）定期进行人员比对试验。

6.4 成果审核质量控制

（1）建立三级审核制度，确保数据计算和结果判定准确无误；（2）审核内容包括样品信息完整性、原始记录规范性、空白校正合理性、平行样偏差、标准物质准确度及结果修约等；（3）对异常结果应进行原因分析；（4）检测报告要保证结果的可追溯性；（5）定期参加实验室间比对和能力验证活动^[7]。

7 结论

本文针对传统重铬酸钾滴定法测定铁矿石中FeO存在的亚铁易氧化、难熔矿物溶出不完全、基体干扰严重及人为操作误差大等问题，系统开展了方法优化研究，优化后的检测方法操作简便、准确度高、精密度好、适用范围广，可用于各类铁矿石中氧化亚铁的常规检测，对提升冶金分析实验室的检测能力和质量控制水平具有重要的参考价值和推广意义。后续研究可进一步探索自动化溶样装置和电位滴定技术的应用，以进一步提高检测效率和

结果客观性。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 铁矿石亚铁含量的测定重铬酸钾滴定法:GB/T6730.8—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [2] 李华, 王建国, 张晓明. 重铬酸钾滴定法测定铁矿石中亚铁含量方法的改进 [J]. 理化检验 (化学分册), 2013, 49(12): 1485-1488.
- [3] 陈志强, 刘翠梅, 杨小刚. 铁矿石中氧化亚铁测定方法的研究进展 [J]. 冶金分析, 2018, 38(5): 1-8.
- [4] 赵玉娥, 徐铁民, 李华昌. 密闭溶样-重铬酸钾滴定法测定铁矿石中氧化亚铁 [J]. 分析试验室, 2017, 36(8): 945-948.
- [5] 王瑞斌, 王延安. 氟化铵助溶-重铬酸钾滴定法测定铁矿石中氧化亚铁 [J]. 岩矿测试, 2015, 34(3): 312-316.
- [6] 张锦茂, 董守义, 王青丽. 铁矿石中全铁和氧化亚铁联合测定方法的研究 [J]. 冶金分析, 2019, 39(10): 45-51.
- [7] 刘建华, 周淑芹, 李娜. 铁矿石分析质量控制体系的建立与实践 [J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(2): 55-60.