

铁矿石物相分析中高含量赤褐铁

分析方法的应用改进

张海平, 刘桀佳, 李新民, 李泓锐, 董黎明, 张丽文, 魏欢

(中国冶金地质总局第三地质中心实验室, 山西 太原 30000)

摘要: 本文对铁矿石物相分析方法进行了研究与试验, 重点对铁矿石物相分析中高含量赤褐铁的分析方法做了研究改进, 并对改进法和差减法两种方法的赤褐铁结果作了比对, 相对偏差为 0.72%~0.93%, 允许偏差为 5.59%~5.89%, 分析结果得到良好的准确度及精密度, 此分析结果表明高含量赤褐铁的改进方法能满足化学分析规范要求, 可作为常规的分析方法使用。

关键词: 铁矿石;物相分析;赤褐铁

前言

铁在地壳中的含量为 4.2%, 是地球上分布最广、最重要的元素之一, 在地壳的总成分中铁占第四位, 仅次于氧、硅和铝。自然界中已知的含铁矿物有 300 多种, 其中主要有铁的氧化物—磁铁矿、赤铁矿, 铁的氢氧化物—针铁矿、水针铁矿及褐铁矿, 铁的碳酸盐——菱铁矿, 还有钛铁矿、铬铁矿等。目前具有工业利用价值的主要铁矿物有: 磁铁矿、钛铁矿、赤铁矿、镜铁矿、褐铁矿和菱铁矿。

铁矿石物相分析主要用来确定矿石中主要组分和伴生有益组分的赋存状态、物相种类、含量和分配率。铁矿石物相分析的目的与意义, 是为评价铁矿床的经济价值和计算矿床储量提供重要的依据, 对采矿、选矿、冶炼等有着重要的指导意义。钢铁冶金工业中为了研究工艺流程和指导生产, 提高金属回收率、减少金属损失。需要对铁矿进行物相分析, 检测出铁的存在状态及分配情况。铁矿石化学物相分析, 主要测定磁性铁、铁的碳酸盐矿物、赤褐铁和褐铁矿、硫化铁、铁的硅酸盐矿物五项。

1 铁矿石物相分析概述

铁矿石物相分析方法有物理方法和化学方法两种, 物理方法是根据元素和化合物的光电性质等特性进行鉴别, 如 X 射线法和穆斯堡尔谱仪法。但物相分析定量分析目前更多的还是采用化学物相分析。由于铁矿石种类繁多, 结构复杂, 不同矿区铁矿石的铁矿物种类差别

很大，风化程度、矿物组合、存在状态、晶体结构等均不同，再加上铁矿物与某些含铁但不是铁矿物的化学性质很相似，因此，制定一个通用的铁矿石物相分析方法是非常困难的。所以目前没有国标及行标的检测方法。《岩石矿物分析》第二分册中的检测方法对高含量赤铁矿样品的检测结果存在很大的误差。好多论文直接采用差减法来计算赤褐铁含量（赤褐铁=全铁-磁性铁-碳酸铁-硫化铁-硅酸铁）。本方法针对高含量赤铁矿的铁物相分析进行了深入研究，得到准确、稳定的结果，方法可靠可行。

2 研究思路与原理

2.1 先用《岩石矿物分析》第二分册中的检测方法对高含量赤褐铁样品进行物相分析，得到一组结果，进行结果分析。发现各个分量的铁含量与全铁的差值很大，说明检测结果存在很大的误差。

2.2 分析误差产生的原因，进行研究。发现进行碳酸铁（菱铁矿）分析时，过滤出的碳酸铁颜色为桔黄色，证明过滤时赤褐铁进入了菱铁矿中，使滤液显示了赤褐铁的颜色。实验得出赤褐铁亲水性好，过滤性能差，普通的滤纸难以完全将赤褐铁过滤住，所以会直接进入碳酸铁中。

2.3 检测进入碳酸铁溶液中的赤褐铁含量，先将过滤的碳酸铁按碳酸铁流程进行滴定，然后在滴定完碳酸铁的溶液中，加入浓盐酸及过氧化氢，然后放于电热板上加热，将所含的铁（碳酸铁和赤褐铁）全部氧化为稳定的黄色后，再次用重铬酸钾容量法滴定，计算出碳酸铁和赤褐铁的含量。此结果减去已经计算出的碳酸铁的含量，即为残留在碳酸铁溶液中赤褐铁的含量。将此差值与下一步计算出的赤褐铁中铁的含量相加，即为实际的赤褐铁中铁的含量。

2.4 按照改进的方法对高含量赤铁矿样品进行物相分析，研究分析结果，看各组分含量与全铁是否一致，证明改进的方法是否有效可行。

3 铁矿石常规的物相分析方法

该方法采用一份试样，进行铁矿中各相的分别测定。其流程如下图：

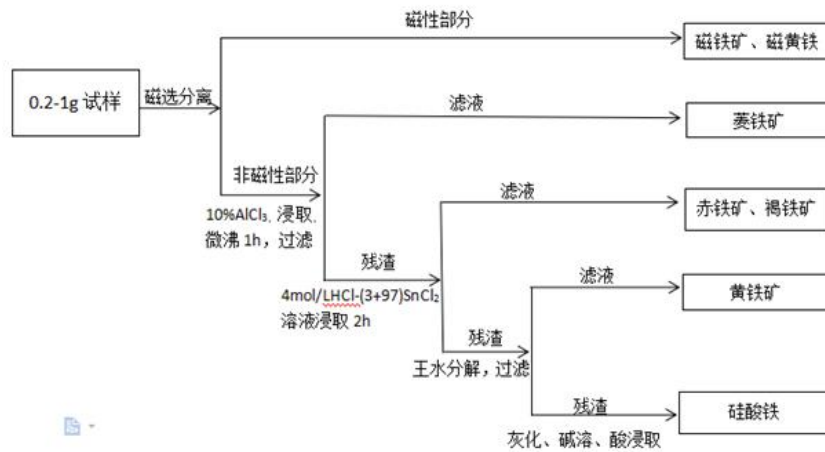


图 物相分析流程图

3.1 分析方法流程

3.1.1 全铁的测定

3.1.1.1 方法提要

样品与苛性碱（氢氧化钾或氢氧化钠）熔融，用热水浸取，加盐酸，至样品完全分解。

分解后的样品在 HCl 溶液中，先用 SnCl₂ 将大部分三价铁还原至二价，使溶液变为淡黄色，再以钨酸钠为指示剂，用三氯化钛还原剩余的少量三价铁，使磷钨酸还原成“钨兰”而使溶液呈蓝色，过量的 TiCl₃ 用 K₂Cr₂O₇ 溶液氧化后，在硫磷混酸存在下，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用 K₂Cr₂O₇ 标准溶液滴定。

3.1.1.2 分析步骤

称取试样 0.5000g 于镍坩埚中，加入苛性碱 5g，放入马弗炉中，逐渐升温至 650-700℃，取出，冷却。用热水浸取熔融物并洗净坩埚，加盐酸 20mL，移烧杯到电热板上加热至样品完全分解。

趁热滴加 10%SnCl₂ 溶液至黄色变浅，稍冷却后，加 25%钨酸钠 1mL，用 TiCl₃ 还原至“钨兰”出现，用 K₂Cr₂O₇ 溶液滴定至无色。加 15mL 硫磷混合酸，几滴二苯胺磺酸钠指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定至呈紫色即为终点。

3.1.1.3 计算公式

$$\omega(TFe)/\% = \frac{T \times (V_1 - V_0)}{m_s} \times 100$$

T—重铬酸钾标准溶液对铁的滴定度 (g/mL)

V₁—试样消耗重铬酸钾标准溶液的体积 (ml)

V₀—空白消耗重铬酸钾标准溶液的体积 (ml)

m_s —为试样取样量 (g)。

3.1.2 磁性铁的测定

3.1.2.1 方法提要

试样经反复磁选后，磁铁矿用盐酸分解后用重铬酸钾容量法测定。

3.1.2.2 分析步骤

称取 0.2-1g(精确至 0.0001g)试样，置于 100mL 烧杯中，加 20~40mL 水，用柱状永久磁铁紧贴烧杯底部进行磁选，用永久磁铁吸住磁性部分，将水倒入另一烧杯 (250mL) 中，经过多次磁选直至水清澈再无非磁性矿粒倾出。

在选出的磁性物中，加入 (1+1) HCl 40mL，加热溶解完全，并浓缩至 10mL 左右，滴加 10%的 SnCl₂ 还原，至黄色变为淡黄色，按照全铁的滴定过程，用重铬酸钾容量法测定磁性铁含量。

3.1.3 菱铁矿的测定

3.1.3.1 方法提要

非磁性矿物用 10%AlCl₃ 浸取后用重铬酸钾容量法测定。

3.1.3.2 分析步骤

在上一步选完磁性铁的非磁性试液中，加 10%AlCl₃ 溶液 100mL,放在沸水浴上浸取 1 小时，经常摇动，取下于流水中冷却。过滤，用水洗 6~7 次。

滤液直接加 15mL 硫磷混合酸，3 滴二苯胺磺酸钠指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定，计算菱铁矿含量。（注意过滤完立刻滴定，不能放置时间长，不然二价铁被空气氧化）

3.1.4 赤褐铁的测定

3.1.4.1 流程分析法

(1) 方法提要

浸取菱铁矿后的残渣用含有 SnCl₂ 的 4mol/LHCl 浸取，然后用重铬酸钾容量法测定。

(2) 分析步骤

将过滤完菱铁矿后的残渣移入原烧杯中，加入含有 3gSnCl₂ 的 4mol/LHCl 100mL,在水浴上浸取 1-2h, 用玻璃棒不时搅拌，取下，过滤。

将滤液浓缩至 50mL 左右，滴加 100g/L KMnO₄ 溶液或过氧化氢至出现粉红色。煮沸。用 SnCl₂ 还原，至黄色变浅，按照滴定铁的流程，继续用重铬酸钾容量法测定赤褐铁含量。

3.1.4.2 差减法

赤褐铁=全铁- (磁性铁+碳酸铁+硫化铁+硅酸铁)

3.1.5 黄铁矿的测定

3.1.5.1 方法提要

将过滤完赤褐铁的残渣用王水分解以后以磺基水盐酸光度法测定黄铁矿。

3.1.5.2 分析步骤

浸取赤褐铁的残渣置于瓷坩埚中灰化，然后移入原烧杯中，加 15mL 王水，加热使试样分解，过滤。滤液用 100mL 容量瓶承接，定容。

分取 10mL 溶液入 50mL 容量瓶，加 25%磺基水盐酸 5mL，用 (1+1) 氨水调至黄色，再过量 2mL 浓氨水，用水定容至刻度。于 420nm 处，用 1cm 比色皿在分光光度计上进行比色。

3.1.5.3 计算公式

$$\omega(SFe)/\% = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-6}}{m_s} \times 100$$

m_1 —在校准曲线上查得硫化铁的质量， μg ，

m_2 —空白溶液中在校准曲线上查得硫化铁的质量， μg ，

m_s —试样取样量(g)。

3.1.6 硅酸铁的测定

3.1.6.1 方法提要

经王水分解硫化铁后过滤的残渣用过氧化钠熔融后，再用盐酸酸化，用重铬酸钾容量法测定。

3.1.6.2 分析步骤

浸取硫化铁后的残渣连同滤纸置于高铝坩埚中，灰化后用过氧化钠于 700°C 熔融，冷却。用热水浸取后用盐酸酸化，按照全铁的方法，用重铬酸钾容量法测定硅酸铁中的铁。

3.2 赤褐铁实验结果与分析

3.2.1 检测结果

表 1 流程分析法赤褐铁结果

样品		流程法分析的赤褐铁含量(%)
低含量赤褐铁	样品一	3.05
	样品二	3.30
	样品三	2.41

	样品四	2.79
高含量赤褐铁	样品五	7.95
	样品六	7.12
	样品七	7.89
	样品八	9.25

表 2 按差减法计算的赤褐铁结果

样品		TFe	磁性铁	碳酸铁	硫化铁	硅酸铁	差减法分析的赤褐铁含量 (%)
低含量赤褐铁	样品一	26.04	8.00	14.73	0.065	0.13	3.11
	样品二	20.07	1.78	13.34	0.112	1.40	3.44
	样品三	31.24	20.45	8.13	0.058	0.13	2.47
	样品四	31.24	16.38	11.05	0.356	0.64	2.81
高含量赤褐铁	样品五	22.73	2.79	5.84	0.245	1.38	12.48
	样品六	22.48	3.56	4.45	0.345	1.64	12.49
	样品七	28.70	12.70	2.79	0.269	0.89	12.05
	样品八	27.31	5.08	10.41	0.128	0.51	11.18

3.2.2 流程分析法和差减法测定的赤褐铁结果比对。

表 3 流程分析法和差价法结果比对

样品		流程法分析的赤褐铁含量 (%)	差减法分析的赤褐铁含量 (%)	均值 (%)	相对偏差 RD%	允许偏差 RD%	判定
低含量赤褐铁	样品一	3.05	3.11	3.08	0.97	9.62	合格
	样品二	3.30	3.44	3.37	2.08	9.33	合格
	样品三	2.41	2.47	2.44	1.23	10.36	合格
	样品四	2.79	2.81	2.80	0.36	9.92	合格

高含量赤褐铁	样品五	7.95	12.48	10.22	22.17	6.11	不合格
	样品六	7.12	12.49	9.81	27.38	6.22	不合格
	样品七	7.89	12.05	9.97	20.86	6.18	不合格
	样品八	9.25	11.18	10.22	9.45	6.11	不合格

3.3 数据分析

从对比结果可以明显看出，低含量赤褐铁流程法与差减法的结果均在允许偏差内，而高含量赤褐铁流程法与差减法的结果偏差很大。说明高含量赤褐铁在流程法中的某一步骤中有所损失。

4 高含量赤褐铁分析方法的改进

4.1 原因分析

分析误差产生的原因，发现进行碳酸铁（菱铁矿）分析时，过滤出的碳酸铁颜色为桔黄色，证明过滤时赤褐铁进入了菱铁矿中，使滤液显示了赤褐铁的颜色。

4.2 方法改进

在碳酸铁滴定至终点的溶液中，加 3~5mL 浓盐酸，1mL 过氧化氢，然后放于电热板上加热，将所含的铁（碳酸铁和赤褐铁）全部氧化为稳定的黄色后，将溶液取下冷却。再次用重铬酸钾容量法滴定，记录滴定体积，计算碳酸铁和赤褐铁的含量。此结果减去已经计算出的碳酸铁的含量，即为残留在碳酸铁溶液中赤褐铁的含量。将此差值与下一步计算出的赤褐铁的含量相加，即为实际的赤褐铁的含量。

4.3 实验结果

表 4 方法改进后测得的赤褐铁结果

样品	加 HCl 后测定的碳酸铁和赤褐铁含量 (%)	流程法测定的碳酸铁含量 (%)	残留在碳酸铁溶液中的赤褐铁 (%)	流程法测定的赤褐铁含量 (%)	实际的赤褐铁含量 (%)	
高含量赤褐铁	样品五	10.14	5.84	4.30	7.95	12.25
	样品六	9.64	4.45	5.19	7.12	12.31
	样品七	6.75	2.79	3.96	7.89	11.85
	样品八	12.18	10.41	1.77	9.25	11.02

4.4 结果比对

表 5 方法改进结果与差减法结果比对表

样品		方法改进后测定的赤褐铁含量(%)	差减法分析的赤褐铁含量(%)	均值(%)	相对偏差 RD%	允许偏差 RD%	判定
高含量赤褐铁	样品五	12.25	12.48	12.37	0.93	5.60	合格
	样品六	12.31	12.49	12.40	0.73	5.59	合格
	样品七	11.85	12.05	11.95	0.84	5.69	合格
	样品八	11.02	11.18	11.10	0.72	5.89	合格

5 结论

从方法比对结果看,方法改进后测定的赤褐铁结果与差减法测定的赤褐铁结果均在允许偏差范围内,且各分量含量与全铁含量一致,证明检测结果准确。改进后的方法中比对结果满足 GB/T27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证要求》、GB/T32465-2015《化学分析方法验证 确认和内部质量控制要求》,证明此改进方法准确可靠可行,且整个操作过程简单,便于分析人员掌握。且在实际生产中,如果检测项目不要硫化铁和硅酸铁,但又想得到准确的赤褐铁结果的话,此改进方法不仅准确,而且还能起到节约成本,达到增值增效的成果。

参考文献:

- [1] 《岩石矿物分析》第二分册第 5 篇第 35 章 35.28 铁矿石物相分析.