



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.6—2016
代替 GB/T 6730.6—1986

铁矿石 金属铁含量的测定 三氯化铁-乙酸钠滴定法

Iron ores—Determination of metallic iron content—Ferric chloride-sodium
acetate titrimetric method

2016-10-13 发布

2017-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 6730《铁矿石》分为几十个部分。

本部分为 GB/T 6730 的第 6 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 6730.6—1986《铁矿石化学分析方法 三氯化铁-乙酸钠容量法测定金属铁量》。与 GB/T 6730.6—1986 相比,除编辑性修改外主要技术变化如下:

- 将名称修改为《铁矿石 金属铁含量的测定 三氯化铁-乙酸钠滴定法》;
- 增加了“警告”“规范性引用文件”“仪器”“试验报告”“附录 B”“附录 C”等内容;
- 测定范围由“0.3%~2.0%”修改为“0.150%~3.00%”;
- 修改了分离非磁性物质的处理操作及金属铁浸取搅拌时间,由外磁选修改为内磁选;
- 修改了“分析结果的计算”的计算公式;
- 进行了实验室间精密度共同试验,用统计得到的重复性限 r 和再现性限 R 代替了“允许差”。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国铁矿石与直接还原铁标准化技术委员会(SAC/TC 317)归口。

本部分主要起草单位:长沙矿冶研究院有限责任公司、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人:周婷、王悦、周海波、刘艳花、张志勇、孙湘莉、陈述、杨林、陈自斌。

本部分所代替的标准历次版本发布情况为:

- GB/T 6730.6—1986。

铁矿石 金属铁含量的测定

三氯化铁-乙酸钠滴定法

警告——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

GB/T 6730 的本部分规定了用三氯化铁-乙酸钠滴定法测定金属铁含量。

本部分适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中金属铁含量的测定。测定范围(质量分数): 0.150%~3.00%。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 6730.1 铁矿石 分析用预干燥试样的制备

GB/T 6730.3 铁矿石化学分析方法 重量法测定分析试样中吸湿水量

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法

GB/T 12805 实验室玻璃仪器 滴定管

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

3 原理

试样首先经磁选法分离非磁性物质,在电磁搅拌条件下,用三氯化铁-乙酸钠缓冲溶液(pH为2.2~2.4)选择性溶解金属铁,过滤分离后,滤液用重铬酸钾标准滴定溶液滴定,其他还原态物质及高价锰等氧化态物质,对本法存在干扰。根据重铬酸钾标准滴定溶液的消耗量,计算金属铁的含量。

4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级及三级以上蒸馏水或去离子水或与其纯度相当的水。

4.1 无水乙醇。

4.2 硫磷混酸,2+3+5。

将 300 mL 磷酸($\rho=1.70$ g/mL)在搅拌下注入 500 mL 水中,再缓慢加入 200 mL 硫酸($\rho=1.84$ g/mL),混匀。

4.3 三氯化铁溶液,30 g/L。

称取 30 g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),溶于 1 000 mL 水中,混匀(如溶液混浊,应过滤后使用)。

4.4 三氯化铁-乙酸钠溶液,pH 为 2.2~2.4。

取 100 mL 三氯化铁溶液(见 4.3)加入 3 g 乙酸钠($\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),混匀,用 pH 计测定其 pH 值,如 pH 值不合要求,再加入三氯化铁溶液(见 4.3)或乙酸钠($\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)予以调整,现配现用。

4.5 重铬酸钾标准滴定溶液, $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.020 00$ mol/L。

称取 0.980 6 g 预先在 150 °C 烘干 1 h 的重铬酸钾(基准试剂)溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,混匀。

4.6 硫酸亚铁铵溶液,约 0.01 mol/L。

称取 7.88 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于硫酸(5+95)中,移入 2 000 mL 容量瓶中,用硫酸(5+95)稀释至刻度,混匀。

4.7 二苯胺磺酸钠指示剂溶液,2 g/L。

称取 0.1 g 二苯胺磺酸钠,溶于 50 mL 水中,加 2 滴~3 滴浓硫酸($\rho=1.84$ g/mL),待溶液澄清后使用。

4.8 酸洗石棉,取 10 g 酸洗石棉预先于 900 °C 灼烧 2 h 以上,待用。

5 仪器

分析中,仅用通常实验室仪器,所用滴定管、单标线容量瓶和单标线吸量管应分别符合 GB/T 12805、GB/T 12806 和 GB/T 12808 的规定。

5.1 玻璃培养皿,直径 9 cm~12 cm。

5.2 铁氧体磁铁,磁场强度 1 000 Oe。

5.3 无磁性金属铁芯搅拌子。

5.4 可调速磁力搅拌器。

6 取样和制样

6.1 实验室试样

分析用实验室试样应按 GB/T 10322.1 进行取样和制备,粒度应小于 100 μm 。如试样中化合水或易氧化物含量较高时,其粒度应小于 160 μm 。

注:化合水和易氧化物含量高的规定见 GB/T 6730.1。

6.2 试样的制备

6.2.1 化合水或易氧化物含量较高的矿石

下列类型的矿石,按 GB/T 6730.3 的规定制备空气平衡试样:

- a) 含金属铁的加工矿;
- b) 含硫量大于 0.2% 的天然或加工矿;
- c) 含化合水大于 0.2% 的天然或加工矿。

6.2.2 除 6.2.1 范围外的矿石

充分混匀实验室试样,按 GB/T 6730.1 的规定,在 105 °C \pm 2 °C 温度下干燥试样,于干燥器中冷却

至室温备用。

7 分析步骤

7.1 测定次数

对同一试样,至少独立测定两次。

注:“独立”是指再次及后续任何一次测定结果不受前面测定结果的影响。本分析方法中,此条件意味着同一操作者在不同的时间或不同操作者进行重复测定,包括采用适当的再校准。

7.2 试料量

按表 1 称取试料,精确到 0.000 1 g。

表 1 试料量

金属铁含量(质量分数)/%	试料量/g
0.150~1.00	1.00
>1.00~3.00	0.50

7.3 空白试验

随同试料分析做空白试验,所用试剂须取自同一试剂瓶。

7.4 验证试验

随同试料分析同类型的标准样品。



7.5 测定

7.5.1 试料的分解

将试料(见 7.2)置于干燥的培养皿(见 5.1)中,加入 15 mL~20 mL 乙醇(见 4.1),混匀。将场强 1 000 Oe 的铁氧体磁铁(见 5.2)一端置于干净小烧杯内(小烧杯直径略大于磁铁即可),用小烧杯于培养皿内轻轻研磨试料数圈,轻提小烧杯,用装有乙醇的细口洗瓶吹洗掉非磁性物质,将小烧杯移到第二个干净培养皿上方,取出磁铁,用洗瓶把附着于小烧杯壁上的磁性物质吹洗到此培养皿中,并重复以上磁选动作 5 次以上,将磁性物质全部转移至第二个培养皿中为止。

于第二个培养皿中加入 15 mL~20 mL 乙醇,于此培养皿中磁选,重复上述磁选步骤反复磁选 3 次以上至此培养皿中无磁性物质吸附,把最终选出的磁性物质洗入 250 mL 烧杯中,将磁铁贴在烧杯底部吸附住磁性物质后,慢慢倾倒入夹杂带入的少量非磁性物质及乙醇并尽量倒尽乙醇(如非磁性矿物难以分离,可将第二培养皿内试料先洗入另一个培养皿中,重复上述磁选步骤再磁选 3 次以上洗入烧杯)。

加入 30 mL 三氯化铁-乙酸钠溶液(见 4.4),放入无磁性金属铁芯搅拌子(见 5.3),盖上表面皿,置于磁力搅拌器(见 5.4)上以转速 200 r/min 搅拌 40 min。用中速定性滤纸(应加入适量纸浆)或酸洗石棉(见 4.8)过滤。用水洗涤烧杯 3 次~4 次,洗残渣 6 次~8 次。

注:过滤时,可用扁形磁铁块于锥形瓶底部吸住磁性矿物,使其尽量少进入滤纸,倾泻过滤,以加快过滤速度。

7.5.2 试料的测定

向滤液(见 7.5.1)中加 20 mL 硫磷混酸(见 4.2),控制体积为 120 mL~150 mL,静置至黄色稍退

去,加入 5 滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液(见 4.7),用重铬酸钾标准滴定溶液(见 4.5)滴定至呈稳定紫色。

7.5.3 空白值的测定

向随同试料空白溶液中加入 10.00 mL 硫酸亚铁铵溶液(见 4.6)、20 mL 硫磷混酸(见 4.2),静置至黄色稍退去,加入 5 滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液(见 4.7),用重铬酸钾标准滴定溶液(见 4.5)滴定至呈稳定紫色。记下消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积 V_1 ,再向溶液中加入 10.00 mL 硫酸亚铁铵溶液(见 4.6),再以重铬酸钾标准滴定溶液(见 4.5)滴定至呈稳定紫色,记下消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积 V_2 ,则 $V_0 = V_1 - V_2$ 即为空白值。

8 分析结果及其表示

8.1 金属铁含量的计算

按式(1)计算试样中金属铁的含量(质量分数) ω_{MFe} ,以%表示:

$$\omega_{\text{MFe}} = \frac{(V_3 - V_0) \times c \times M}{m_0 \times 10^3} \times 100 \times K_1 \times K_2 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V_3 —— 滴定试料溶液所消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 —— 滴定空白试验溶液所消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c —— 重铬酸钾标准滴定溶液的浓度 $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$,单位为摩尔每升(mol/L);

M —— 铁的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

m_0 —— 试料量,单位为克(g);

K_1 —— 反应中金属铁与 Fe(II)的物质的量的换算系数, $K_1 = 1/3$;

K_2 —— 由公式 $K = \frac{100}{100 - A}$ 所得的换算系数(如使用预干燥试样则 $K_2 = 1$), A 是按照 GB/T 6730.3 测定得到的吸湿水质量分数。

8.2 结果的一般处理

8.2.1 重复性和再现性

本部分的精密度试验是在 2014 年—2015 年由 8 个实验室、对 5 个水平的金属铁含量试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的金属铁含量按 GB/T 6379.1 规定的重复条件下测定 3 次。

各实验室报出的原始数据(测定结果)参见附录 B。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,所得精密度见表 2,精密度数据的处理图参见附录 C。

表 2 精密度

金属铁含量 ω (质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
0.150~3.00	$r = 0.069 5m + 0.011 2$	$R = 0.068 2m + 0.043 6$

8.2.2 分析结果的确定

根据附录 A 的程序,按式(1)计算独立重复测量结果,并与重复性限 r 进行比较,来确定分析结果。

8.2.3 实验室间精密度

实验室间精密度用于评价两个实验室报告的最终结果的一致性。两个实验室按 8.2.2 中的程序报

告结果后,最终结果的平均值计算见式(2):

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

μ_1 ——实验室 1 报告的最终结果;

μ_2 ——实验室 2 报告的最终结果;

μ_{12} ——最终结果的平均值。

如果 $|\mu_1 - \mu_2| \leq R$, 最终结果是一致的。

8.2.4 分析值的验收

分析值的验收使用认证标准样品(CRM)或标准样品(RM)来进行验证,实验室最终结果用来与 CRM 或 RM 标准值 A_c 比较,将出现两种可能:

a) $|\mu_c - A_c| \leq 0.7R$, 在这种情况下,报告的结果与标准值之间无显著差异;

b) $|\mu_c - A_c| > 0.7R$, 在这种情况下,报告的结果与标准值之间有显著差异。

式中:

μ_c ——CRM 或 RM 的测量值;

A_c ——CRM 或 RM 的标准值。

8.2.5 最终结果的计算

最终结果是试样可接受值的算术平均值,或者是按附录 A 中规定的操作测得的值,分析结果按 GB/T 8170 的规定修约,当分析结果小于 1.00% 时,将数值修约到三位小数,当分析结果等于或大于 1.00% 时,将数值修约到两位小数。

9 试验报告

试验报告应包括下列信息:

- a) 测试实验室名称和地址;
- b) 试验报告发布日期;
- c) 本部分的编号;
- d) 试样本身必要的详细说明;
- e) 分析结果;
- f) 结果的测定次数;
- g) 测定过程中存在的任何异常特性和本部分中没有规定的可能对试样或标准样品分析结果产生影响的任何操作。



附录 A
(规范性附录)

试验样分析值接受程序流程图

试验样分析值接受程序流程见图 A.1。

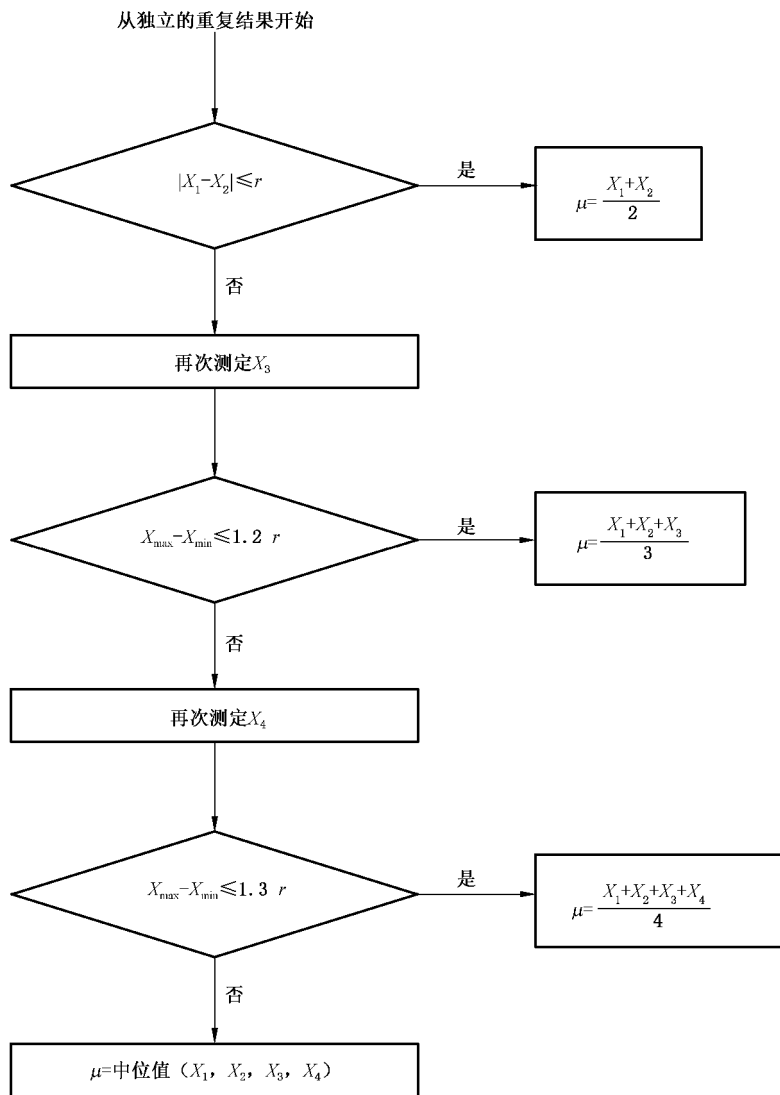


图 A.1 试验样分析值接受程序流程图

附 录 B
(资料性附录)
精密度试验原始数据

精密度数据是在 2014 年—2015 年由国内 8 个实验室对 5 个铁矿石样品进行共同分析试验确定的。每个实验室对每个水平的金属铁含量在重复性条件下独立测定 3 次。测定的原始数据见表 B.1。

表 B.1 精密度试验原始数据

实验室	金属铁含量(质量分数)/%				
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
1	0.173	0.233	0.656	1.122	2.431
	0.176	0.232	0.649	1.151	2.226
	0.181	0.233	0.665	1.137	2.378
2	0.156	0.245	0.625	1.08	2.33
	0.149	0.234	0.589	1.03	2.41
	0.151	0.229	0.553	0.917	2.46
3	0.154	0.227	0.585	0.924	2.31
	0.169	0.209	0.6	0.931	2.34
	0.151	0.218	0.607	0.94	2.47
4	0.17	0.233	0.625	1.09	2.37
	0.166	0.229	0.597	1.16	2.39
	0.153	0.227	0.617	1.04	2.36
5	0.164	0.243	0.624	1.11	2.42
	0.175	0.235	0.629	1.11	2.33
	0.157	0.239	0.627	1.11	2.37
6	0.149	0.249	0.629	1.04	2.45
	0.153	0.255	0.659	1.06	2.29
	0.151	0.249	0.653	1.13	2.41
7	0.162	0.233	0.627	1.07	2.18
	0.165	0.23	0.629	1.06	2.24
	0.167	0.229	0.637	1.04	2.21
8	0.166	0.225	0.626	1.05	2.38
	0.17	0.246	0.597	0.995	2.44
	0.153	0.24	0.613	1.09	2.33

附录 C
(资料性附录)
精密度结果图示

精密度结果图示见图 C.1。

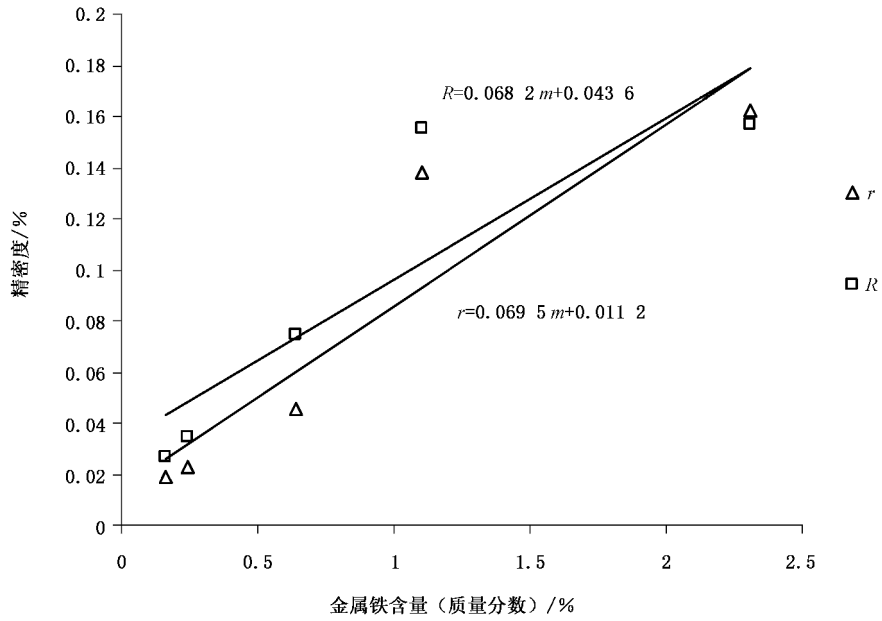


图 C.1 精密度对金属铁含量的最小二乘法拟合图