



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.8—2016
代替 GB/T 6730.8—1986

铁矿石 亚铁含量的测定 重铬酸钾滴定法

Iron ores—Determination of iron (Ⅱ) content—
Potassium dichromate 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 8 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 6730.8—1986《铁矿石化学分析方法 重铬酸钾容量法测定亚铁量》。本部分与 GB/T 6730.8—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 亚铁含量的测定 重铬酸钾滴定法》；
- 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“ $>0.70\%$ ”修改为“ $0.700\%\sim 30.00\%$ ”；
- 增加了消除样品中高价锰干扰的处理方法；
- 修改了试料的称取量；
- 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：夏怀斌、许彬、张彬、易嘉、张志勇、孙湘莉、陈述、杨林。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 6730.8—1986。

铁矿石 亚铁含量的测定 重铬酸钾滴定法

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 的本部分规定了用重铬酸钾滴定法测定亚铁含量。

本部分适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中亚铁含量的测定。测定范围(质量分数):
0.700%~30.00%。

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 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

一般试料加盐酸使亚铁转入溶液中,用重铬酸钾滴定法测得溶液中铁含量,即得亚铁含量。

含金属铁的试料用三氯化铁浸取后,使亚铁和金属铁均转入溶液中,用重铬酸钾滴定法测得其合量,减去金属铁含量后,即得亚铁含量。

含高价锰、不含金属铁的试料先用亚硫酸进行预处理,再加盐酸使亚铁转入溶液中,用重铬酸钾滴定法测得其铁含量,即得亚铁含量。

其他氧化、还原态物质对本法存在干扰。

4 试剂与材料

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 氟化钠。
- 4.2 碳酸氢钠。
- 4.3 盐酸, $\rho=1.19$ g/mL。
- 4.4 亚硫酸, 1+2。
- 4.5 盐酸, 1+1。
- 4.6 饱和碳酸氢钠溶液。
- 4.7 硫磷混酸, 4+4+2。

将 400 mL 磷酸($\rho=1.70$ g/mL)在搅拌下注入 400 mL 水中,再缓慢加入 200 mL 硫酸($\rho=1.84$ g/mL),混匀。

- 4.8 三氯化铁溶液, 30 g/L。

称取 30.0 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。

- 4.9 重铬酸钾标准滴定溶液 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.030\ 00$ mol/L。

称取 1.470 9 g 预先在 150 °C 烘干 1 h 冷却至室温的重铬酸钾(基准试剂),溶于水,移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

- 4.10 硫酸亚铁铵溶液,约 0.03 mol/L。

称取 11.8 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于一定体积的硫酸(5+95)中,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(5+95)稀释至刻度,混匀。

- 4.11 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。

5 仪器

分析中,仅用通常的实验仪器,所用的滴定管、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 无磁性金属铁芯搅拌子。
- 5.2 可调速磁力搅拌器。

6 取样和制样

6.1 实验室试样

分析用实验室样品应按 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 预干燥试样

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

对同一预干燥试样,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，精确至 0.000 1 g。

表 1 试料量

亚铁含量(质量分数)/%	试料量/g
0.700~1.00	0.20
>1.00~30.00	0.10

7.3 空白试验

随同试料进行空白试验，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标准样品。

7.5 测定

7.5.1 一般试料的测定

将试料（见 7.2）置于 300 mL 锥形瓶中，加约 0.5 g 氟化钠（见 4.1）、60 mL 盐酸（见 4.5）、0.5 g~1 g 碳酸氢钠（见 4.2），迅速用带有导管的橡皮塞盖上瓶口，加热至沸，并保持微沸 20 min~40 min，使溶液体积蒸发至 20 mL~30 mL，取下，将导管的一端迅速插入饱和碳酸氢钠溶液中（见 4.6），然后用流水将锥形瓶冷却至室温，加 25 mL 硫磷混酸（见 4.7），加水至体积 100 mL 左右，加 5 滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液（见 4.11），用重铬酸钾标准滴定溶液（见 4.9）滴定至呈稳定的紫色，记下滴定的体积数 V_3 。

7.5.2 含金属铁试料的测定

试料含金属铁，加入 30 mL 三氯化铁溶液（见 4.8），放入无磁性金属铁芯搅拌子（见 5.1），盖上瓷坩埚盖，在电磁搅拌器上（见 5.2）以 200 r/min 的速度搅拌 20 min，洗出搅拌子，加约 0.5 g 氟化钠（见 4.1）、30 mL 盐酸（见 4.3）后，同 7.5.1 后续步骤。

7.5.3 含高价锰且不含金属铁试料的测定

试料含高价锰且不含金属铁，加入 30 mL 亚硫酸（见 4.4），放入无磁性金属铁芯搅拌子（见 5.1），盖上瓷坩埚盖，在电磁搅拌器上（见 5.2）以 200 r/min 的速度搅拌 15 min，洗出搅拌子，加约 0.5 g 氟化钠（见 4.1）、30 mL 盐酸（见 4.3）后，同 7.5.1 后续步骤。

7.5.4 空白值的测定

向空白溶液中加入 6.00 mL 硫酸亚铁铵溶液（见 4.10）、25 mL 硫磷混酸（见 4.7），加水至体积 100 mL 左右，加 5 滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液（见 4.11），用重铬酸钾标准滴定溶液（见 4.9）滴定至呈稳定紫色，记下消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积数 V_1 ，再向溶液中加入 6.00 mL 硫酸亚铁铵溶液（见 4.10），以重铬酸钾标准滴定溶液（见 4.9）滴定至呈稳定紫色。记下滴定的体积数 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 亚铁含量的计算

按式(1)计算试样中亚铁的含量 $\omega_{\text{Fe(II)}}$,以质量分数(%)表示:

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

式中:

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

V_0 ——滴定空白溶液所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c ——重铬酸钾标准滴定溶液($c_{1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$)的浓度,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);

ω_{MFe} ——样品的金属铁含量,以质量分数(%)表示。

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 9 个实验室,对 5 个水平的亚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亚铁含量在 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下测定 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,精密度与亚铁含量的拟合曲线参见附录 C。

表 2 精密度

亚铁含量 m (质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
0.700~30.00	$r = 0.009\ 6m + 0.104\ 3$	$R = 0.013\ 0m + 0.199\ 8$

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 实验室间的精密度

实验室间精密度用以评价两个实验室报告的最终结果之间的一致性。两个实验室分别按照 8.2.2 中规定的程序报告结果后,按式(2)计算:

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

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。

8.3 氧化亚铁含量的计算

按式(3)计算试样中氧化亚铁的含量 ω_{FeO} ,以质量分数(%)表示:

$$\omega_{FeO} = K \times \omega_{Fe(II)} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

K —— 铁换算成氧化亚铁的换算系数, $K = 1.286 5$ 。

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 实验室名称和地址;
- b) 试验报告发布日期;
- c) 本部分编号;
- d) 样品识别必要的详细说明;
- 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以及标准中未规定而可能对试样或认证标样的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图见图 A.1。

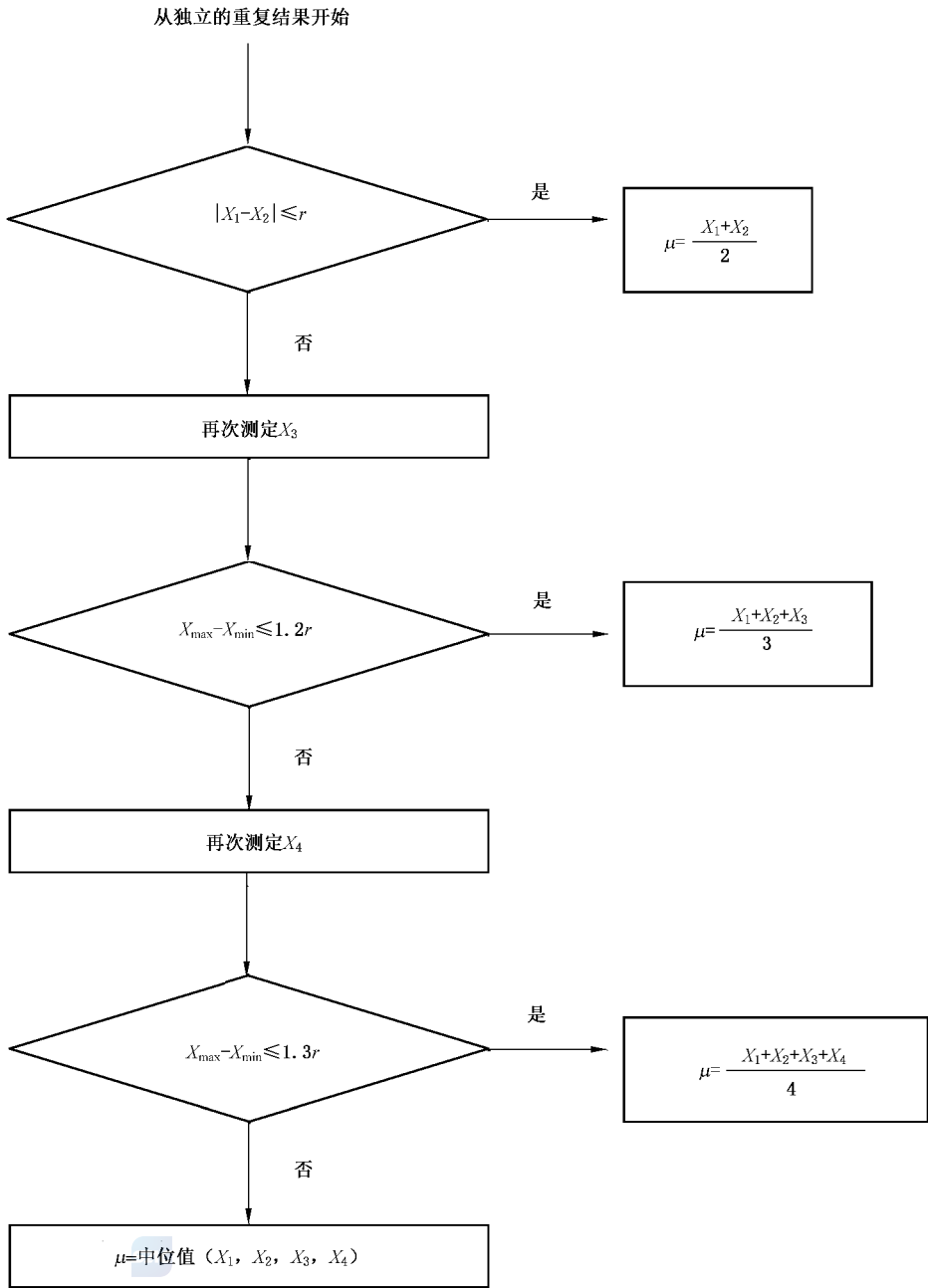


图 A.1 试验样分析值接受程序流程图

附 录 B
(资料性附录)
共同精密度试验附加资料

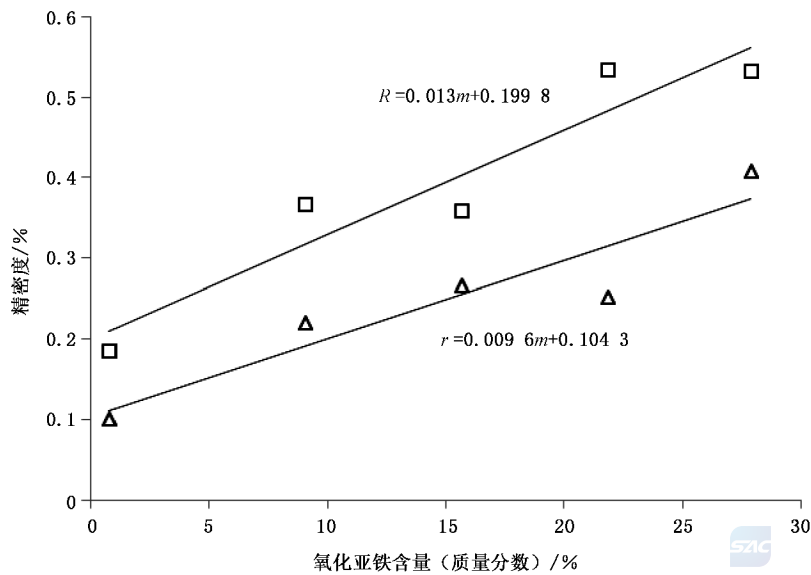
精密度数据是在 2014 年~2015 年由 9 个实验室,对 5 个不同水平的亚铁含量试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的亚铁含量在重复性条件下独立测定 3 次,测量的原始数据见表 B.1。

表 B.1 精密度试验原始数据

实验室	亚铁含量(质量分数)/%				
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
1	0.902	9.31	15.62	21.76	28.07
	0.892	9.28	15.58	21.96	28.09
	0.911	9.20	15.74	21.85	28.06
2	0.970	9.06	15.22	22.26	27.81
	0.916	9.16	15.35	22.10	27.60
	0.882	9.22	15.47	22.21	27.71
3	0.701	8.89	15.59	21.83	27.87
	0.816	9.06	15.40	21.78	27.60
	0.862	8.95	15.45	21.67	28.14
4	0.809	9.16	15.42	21.88	27.49
	0.755	9.22	15.38	21.88	27.54
	0.755	9.27	15.54	21.91	27.60
5	0.820	8.98	15.37	21.80	27.59
	0.828	9.05	15.49	21.60	27.76
	0.778	9.18	15.60	21.52	27.90
6	0.757	9.22	15.40	21.69	27.88
	0.784	9.02	15.45	21.80	27.56
	0.776	9.09	15.59	21.77	27.72
7	0.754	8.87	15.41	21.59	27.75
	0.771	8.93	15.47	21.69	27.56
	0.763	9.01	15.59	21.52	27.84
8	0.790	8.92	15.48	21.60	27.70
	0.772	9.03	15.52	21.75	27.57
	0.784	9.01	15.60	21.77	27.87
9	0.788	8.98	15.69	21.75	27.82
	0.820	9.12	15.75	21.92	27.78
	0.774	9.02	15.60	21.84	27.94

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。



说明：
▲——代表 r ；
□——代表 R 。

图 C.1 精密度对亚铁含量的最小二乘法拟合曲线