



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.26—2017
代替 GB/T 6730.26—1986

铁矿石 氟含量的测定 硝酸钍滴定法

Iron ores—Determination of fluorine content—
Thorium nitrate titrimetric method

2017-09-07 发布

2018-06-01 实施

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 发布

前 言

GB/T 6730《铁矿石》分为几十个部分。

本部分为 GB/T 6730 的第 26 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 6730.26—1986《铁矿石化学分析方法 硝酸钍容量法测定氟量》。本部分与 GB/T 6730.26—1986 相比较,除部分编辑性修改外,主要技术变化如下:

- 标准名称修改为“铁矿石 氟含量的测定 硝酸钍滴定法”;
- 增加了“警示”“范围”“规范性引用文件”“仪器”“试验报告”章条及内容,原章条序号做相应改变;
- 硝酸钍标准滴定溶液对氟的滴定度单位修改为摩尔每升(mol/L),计算公式均做相应修改;
- 增加硝酸钍标准滴定溶液标定时结果保留位数的要求以及极差的控制;
- 明确并规范了取样和制样的具体要求;
- 将标准中“试样量”改为“试料量”,并明确了称量精度;
- 删除了原式(2)中的系数“K”及对“K”的表述;
- 删除了表 1 “标样允许差”一行,并将“允许差”列入“结果计算及其表示”一章。
- “分析值的验收”变更为“分析结果的确定”,内容做了相应修改。

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。

本部分起草单位:宁波检验检疫科学技术研究院。

本部分主要起草人:王艳、刘永丰、陈贺海、余春晖、荣德福、邱志君、张锋。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 6730.26—1986。

铁矿石 氟含量的测定 硝酸钍滴定法

警示——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 的本部分规定了硝酸钍滴定法测定氟含量。

本部分适用于天然铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中氟含量的测定。测定范围(质量分数): 2.00 %~15.00 %。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
GB/T 6730.1 铁矿石 分析用预干燥样品的制备
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

试料用高氯酸和磷酸在 130 °C~140 °C 通水蒸气蒸馏,使氟与共存元素分离,调整 pH 3.0~3.2,以甲基百里酚蓝为指示剂,用硝酸钍标准溶液滴定。借此测定氟量。

4 试剂和材料



分析中除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级以上蒸馏水或与其纯度相当的水。

- 4.1 过氧化钠。
- 4.2 高氯酸, ρ 约 1.67 g/mL。
- 4.3 磷酸, ρ 约 1.70 g/mL。
- 4.4 盐酸,1+200。
- 4.5 氢氧化钠溶液,20 g/L。

4.6 高锰酸钾溶液, 40 g/L。

4.7 氯乙酸缓冲溶液, (pH 3.1±0.1)。称取 9.45 g 氯乙酸加水溶解, 加入 2.7 g 氢氧化钠, 溶解后用水稀释至 100 mL, 混匀, 并用 pH 计校正。

4.8 对硝基酚溶液, 2 g/L。

4.9 氟标准溶液, 1 000 μg/mL。称取 2.210 1 g 预先在 120 °C 烘干的氟化钠(优级纯), 置于 1 000 mL 容量瓶中加水溶解, 稀释至刻度, 混匀, 转入塑料瓶中储存, 此溶液 1 mL 含 1 000 μg 氟; 或购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液物质。

4.10 硝酸钍标准滴定溶液。称取 7.3 g 硝酸钍[Th(NO₃)₄·4H₂O]以水溶解, 过滤于 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

标定: 移取 10.00 mL 氟标准溶液(见 4.9)四份, 分别置于 300 mL 烧杯中, 用水稀释至约 180 mL, 加 5 滴对硝基酚(见 4.8), 滴加氢氧化钠(见 4.5)至溶液呈黄色, 再滴加盐酸(见 4.4)至黄色消失, 并过量 4 mL, 加 4 mL 氯乙酸缓冲溶液(见 4.7)、约 150 mg 甲基百里酚蓝(见 4.11), 用硝酸钍标准溶液(见 4.10)滴定至溶液由黄色变蓝色为终点, 同时做试剂空白。按式(1)求得对氟的滴定度:

$$T = \frac{m}{M(V - V_0)} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

T ——硝酸钍标准滴定溶液对氟的滴定度, 单位为摩尔每升(mol/L);

m ——取氟标准溶液含氟量, 单位为克(g);

M ——氟的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol), $M = 18.998$ g/mol;

V ——消耗硝酸钍标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白消耗硝酸钍标准溶液的体积, 单位为毫升(mL)。

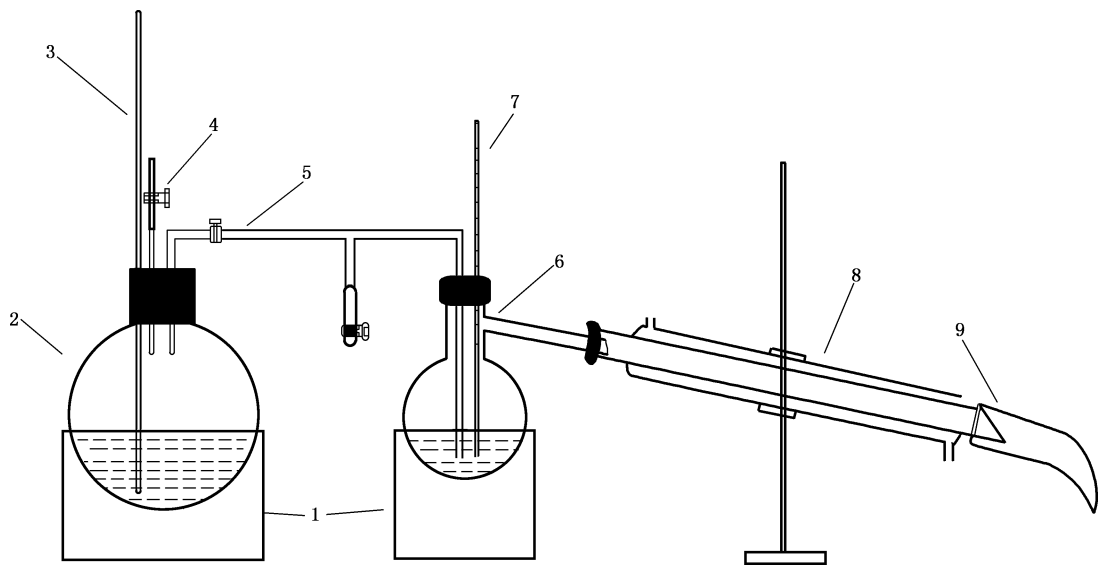
计算结果保留 4 位有效数字, 滴定结果极差符合 GB/T 601 的规定。

4.11 甲基百里酚蓝(MTB), 称取 1 份甲基百里酚蓝与 100 份硝酸钾(预先在 110 °C 烘去水分)研细混匀, 置磨口瓶中保存。

5 仪器

分析中除非特别说明, 使用通常实验室仪器。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 水蒸气蒸馏装置, 见图 1。



- 说明：
- 1——可控温电热套；
 - 2——蒸汽瓶；
 - 3——安全管；
 - 4——放气管；
 - 5——导气管；
 - 6——蒸馏烧瓶；
 - 7——温度计；
 - 8——冷凝管；
 - 9——牛角管。

图 1 水蒸气蒸馏装置

- 5.2 马弗炉。
- 5.3 铁或镍坩埚,最小容量 30 mL。

6 取样和制样

6.1 实验室试样

按照 GB/T 10322.1 进行取制样。一般样品粒度应小于 100 μm,如样品中化合水或易氧化物含量高时,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,采用份样缩分法取样。按 GB/T 6730.1 的规定,在 105 ℃±2 ℃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

按照附录 A 中的程序,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,此条件意味着在同一实验室,由同一操作员使用相同的设备、按相同的测试方法,在短时间内对同一被测对象独立进行重复测定,包括采用适当的再校准。

7.2 试料量

样品含氟 $> 5\%$ 时,称取 0.10 g 预干燥试样(见 6.2);样品含氟 $\leq 5\%$ 时,称取 0.20 g 预干燥试样(见 6.2)。准确至 0.000 1 g。

7.3 空白试验和验证试验

7.3.1 空白试验

随同试料做空白试验,所有试剂应取自同一试剂瓶。

7.3.2 验证试验

随同试料分析同类型标准样品做验证试验。

7.4 测定

7.4.1 试料的分解

7.4.1.1 将试料(7.2)置于 250 mL 分馏瓶中,用少量水洗净附于瓶壁之样品,加 15 mL 高氯酸(见 4.2)、1 mL~2 mL 磷酸(见 4.3),加 1 mL~2 mL 高锰酸钾溶液(见 4.6),以装有温度计和玻璃管的橡皮塞塞紧瓶口(注意勿使温度计和玻璃导管与瓶底接触),与蒸汽瓶、冷凝管连接,接通冷却水,加热蒸馏,待温度升到 130 °C 时,通入水蒸气,保持蒸馏温度 130 °C~140 °C(蒸馏温度应严格控制,低于 130 °C 蒸馏不完全;温度过高高氯酸会冒烟馏出,影响终点观察)。控制馏出液 3 mL/min~4 mL/min,馏出体积达 180 mL 时,停止蒸馏,取下承接蒸馏液的烧杯。

7.4.1.2 通常按本法操作残渣已不含氟。对某些含有难溶含氟矿的样品,操作如下:称取试料置于铁或镍坩埚中,加入 2 g 过氧化钠(见 4.1)于 700 °C 左右熔融,用尽量少的水浸取后,加 20 mL 高氯酸(见 4.2)、2 mL 磷酸(见 4.3),移入分馏瓶中,以下按 7.4.1.1 进行。

7.4.2 测量

馏出液中加入 5 滴对硝基酚溶液(见 4.8),以氢氧化钠溶液(见 4.5)和盐酸(见 4.4)调节至黄色消失,并多加 4 mL 氯乙酸缓冲溶液(见 4.7)、约 150 mg 甲基百里酚蓝(见 4.11),用硝酸钍标准滴定溶液(见 4.10)滴定至溶液从黄色变蓝色为终点(滴定时颜色由黄经灰白,灰白到蓝色,分析试样时,应控制与标定终点一致)。

8 结果计算及其表示

8.1 氟含量的计算

按式(2)计算试样中氟含量(质量分数) $w(F)$,其数值以%表示:

$$w(F) = \frac{T(V - V_0)M}{1\,000\,m} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

T ——硝酸钍标准溶液对氟的滴定度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V ——试料消耗硝酸钍标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

*V*₀ ——空白消耗硝酸钍标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

M ——氟的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；*M*=18.998 g/mol；

m ——试料量，单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后三位。

8.2 分析结果的一般处理

8.2.1 允许差

分析结果允许差见表 1。

表 1 允许差 %

氟含量(质量分数)	允许差 <i>r</i>
2.00 ~ 3.00	0.10
>3.00 ~ 5.00	0.15
>5.00 ~ 10.00	0.20
>10.00 ~ 15.00	0.25

8.2.2 分析结果的确定

根据附录 A 的程序，按式(2)计算两个独立测量结果，并与允许差 *r* 进行比较，来确定实验室最终分析结果。

8.2.3 最终结果的计算

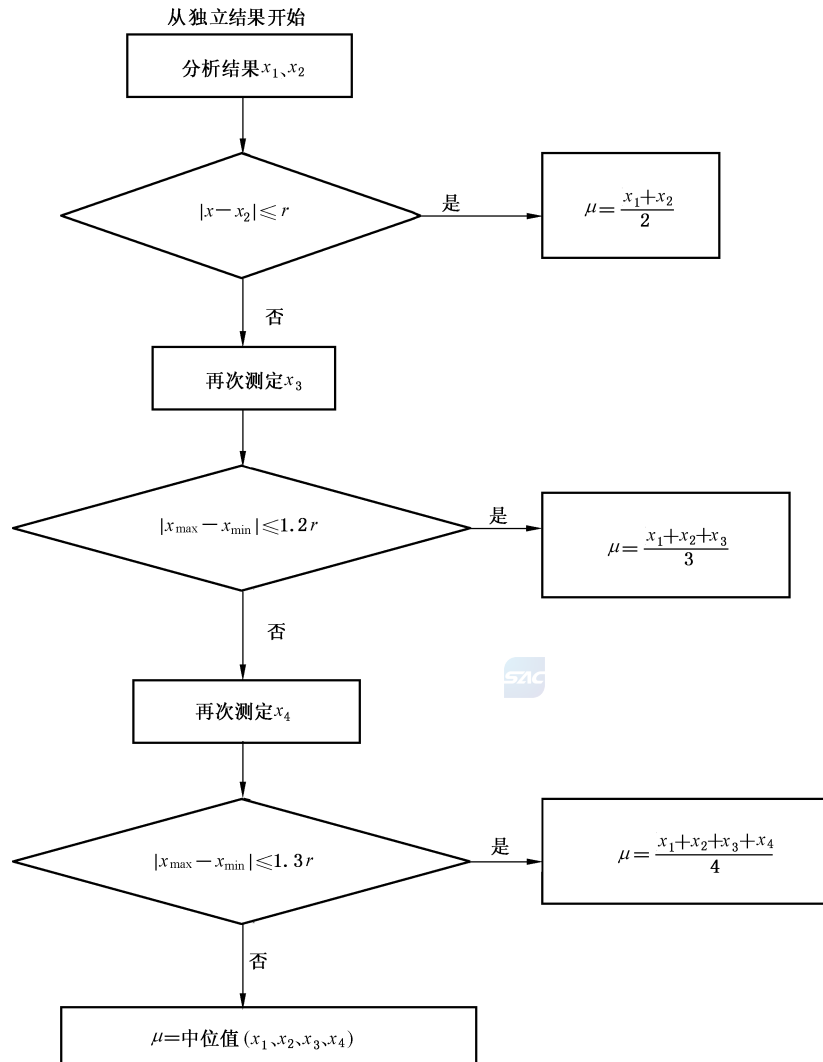
试样有效分析值的算术平均值为最终分析结果。平均值计算至小数点后第四位，并按 GB/T 8170 数字修约规则修约至小数点后第二位。

9 试验报告

- 试验报告应包括下列信息：
- a) 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) 样品识别必要的详细说明；
 - e) 分析结果；
 - f) 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)
试样分析结果验收程序

试样分析结果验收程序见图 A.1。



注：r 为分析结果允许差，见表 1。

图 A.1 试样分析结果验收程序流程图