



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.32—2013
代替 GB/T 6730.32—1986

铁矿石 钒含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法

Iron ores—Determination of vanadium content—
The ammonium ferrous sulfate titrimetric method

2013-05-09 发布

2014-02-01 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

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 6730.32—1986《铁矿石化学分析方法 硫酸亚铁铵容量法测定钒量》。

本部分此次修订,名称修改为《铁矿石 钒含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》。增加了“警告”、“2 规范性引用文件”、“5 仪器”、“9 试验报告”等章节及内容,并对下列条文进行了修改:

- 原导言,现为第 1 章范围,测定范围由“0.1%以上”修改为“0.100%~1.00%”;
- 原第 1 章,现为第 3 章,并修改了本章名称;
- 原第 2 章,现为第 4 章,增加了分析中对试剂和水的说明内容并修改溶液浓度的表示方法;
- 原第 3 章,现为第 6 章,增加了“实验室试样”;
- 原第 4 章,现为第 7 章,修改称取试料量的表示,增加了“碳酸钠-硼酸混合熔剂预处理试样方法”,“测定”按“试料处理、钒的氧化、滴定”进行修改;
- 原第 5 章,第 6 章,现为第 8 章,修改结果计算式及式中量的单位;规范精密度表达,允许差修改为 r 、 R 。

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:攀钢集团有限公司、冶金工业信息标准研究院、国家钒钛制品监督检验中心(筹)。

本部分主要起草人:杨新能、张玉东、李小青、郑小敏、陈自斌、宾西、徐本平、周开著、叶云良、颜启光、郭锦辉。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 1376—1978,GB/T 6730.32—1986。

铁矿石 钒含量的测定

硫酸亚铁铵滴定法

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

本部分规定了硫酸亚铁铵滴定法测定钒含量。

本部分适用于天然铁矿石、铁精矿、铁块矿、烧结矿和球团矿中钒含量的测定,测定范围(质量分数):0.100%~1.00%。

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 铁矿石化学分析方法 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

试样用过氧化钠或混合熔剂熔融,用硫酸酸化,先用亚铁将钒、铬及其他氧化态物质还原,然后用高锰酸钾将钒(IV)氧化至钒(V),过量的高锰酸钾在尿素存在下以亚硝酸钠还原,以N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定,借此测定钒含量。

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规定的三级以上蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.1 过氧化钠。

4.2 混合熔剂,2份无水碳酸钠和1份硼酸研细后混匀,烘干,备用。

4.3 石墨粉。

4.4 硫酸,1+1。

4.5 磷酸,1+1。

4.6 氢氧化钠溶液,260 g/L。

4.7 氢氧化钠溶液,40 g/L。

4.8 高锰酸钾溶液,20 g/L。

4.9 尿素溶液,100 g/L。

4.10 亚硝酸钠溶液,20 g/L。

4.11 亚砷酸钠溶液,5 g/L。

4.12 N-苯代邻氨基苯甲酸溶液,2 g/L。

称取 0.2 g N-苯代邻氨基苯甲酸及 0.2 g 碳酸钠溶于 100 mL 水中,混匀。

4.13 硫酸亚铁铵溶液,50 g/L。

称取 5.0 g 硫酸亚铁铵,溶于适量硫酸(5+95)中,加水稀至 100 mL。

4.14 重铬酸钾标准溶液, $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.010\ 00\ \text{mol/L}$ 。

称取 0.490 3 g 预先经 145 °C~150 °C 烘 1 h 并置于干燥器中冷却至室温的基准重铬酸钾,用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

4.15 硫酸亚铁铵标准滴定溶液, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\approx 0.005\ \text{mol/L}$ 。

4.15.1 配制

称取 2.0 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 1 000 mL 硫酸(5+95)中混匀。

4.15.2 标定及指示剂的校正

分取 10.00 mL(V_1)重铬酸钾标准溶液(4.14)三份,分别置于锥形瓶中,加 20 mL 硫酸(4.4),加 5 mL 磷酸(4.5),加水 70 mL。加 3 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸溶液(4.12),用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至溶液由玫瑰红色变为亮黄绿色为终点,不计消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积。再加 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液(4.14)后,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.15)滴定至溶液由玫瑰红色变为亮黄绿色为终点,消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积 V_2 。

4.15.3 计算

按式(1)计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度:

$$c_1 = \frac{c \times V_1}{V_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c ——重铬酸钾标准溶液(4.14)的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_1 ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——分取重铬酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定重铬酸钾标准溶液消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

4.16 五氧化二钒标准溶液,0.5 mg/mL。

称取 0.500 0 g 预先经 110 °C ± 5 °C 烘 2 h 后并于干燥器中冷却至室温的高纯五氧化二钒(>99.95%),置于 500 mL 烧杯中,沿杯壁加约 10 mL 水湿润并摇散,加入 100 mL 硫酸(4.4)加热溶解后,取下冷却,混匀,冷却至室温后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

5 仪器

分析中,仅用通常的实验室仪器,所用的滴定管、容量瓶、吸量管应分别符合 GB/T 12805、GB/T 12806 和 GB/T 12808 要求。

6 试样

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 $100\ \mu\text{m}$ 。若铁矿石化合水或易氧化物含量较高时,粒度应小于 $160\ \mu\text{m}$ 。

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 $105\ ^\circ\text{C} \pm 2\ ^\circ\text{C}$ 温度下干燥试样,冷却至室温备用。

7 分析步骤

7.1 试料量

称取 $0.50\ \text{g}$ 试样,精确至 $0.000\ 1\ \text{g}$ 。试样中钒含量不大于 0.2% (质量分数)时,称取 $1.00\ \text{g}$,精确至 $0.000\ 1\ \text{g}$ 。

7.2 测定次数

同一试料,至少独立测定 2 次。

7.3 空白试验

随同试料进行空白试验的预处理试液(体积保持在 $120\ \text{mL}$ 左右),加入 $5.00\ \text{mL}$ 五氧化二钒标准溶液(4.16)后,加 3 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸溶液(4.12),用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.15)缓慢滴定,接近终点时,逐滴至溶液由玫瑰红色变为亮黄绿色为终点,消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积 V_3 。在滴定完溶液中,再加 $5.00\ \text{mL}$ 五氧化二钒标准溶液(4.16),用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.15)缓慢滴定,接近终点时,逐滴至溶液由玫瑰红色变为亮黄绿色为终点,消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积 V_4 。试料分析用试剂空白 $V_0 = V_3 - V_4$ 。

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 过氧化钠熔融酸化法(不含稀土的样品)

7.5.1.1 试料分解

将称取的试料(7.1)置于预先盛有 $4\ \text{g} \sim 5\ \text{g}$ 过氧化钠(4.1)的刚玉坩埚中,混匀,再覆盖 $1\ \text{g}$ 过氧化钠,在 $700\ ^\circ\text{C} \pm 20\ ^\circ\text{C}$ 熔融约 $10\ \text{min}$,取出冷却。将坩埚放入盛有 $100\ \text{mL}$ 热水的烧杯中,直至熔融物浸取完毕。

7.5.1.2 试液的预处理

用水和少量硫酸(4.4)洗出坩埚于 7.5.1.1 试液中,加几粒玻璃球,加热煮沸 $5\ \text{min} \sim 6\ \text{min}$,含钛高

试液和空白溶液煮沸时间可适当延长,以赶尽过氧化氢,在煮沸过程中适当补加水以控制试液体积。取下冷却,加 55 mL 硫酸(4.4),煮沸片刻,加 10 mL 磷酸(4.5)(试料量为 1.000 g 时,加 15 mL),继续煮沸至体积为 120 mL 左右。

7.5.1.3 钒的氧化

将预处理的试液(7.5.1.2)冷却至室温,加 5 mL 硫酸亚铁铵溶液(4.13),放置 2 min 后,滴加高锰酸钾溶液(4.8)至稳定紫红色并保持 5 min,加 10 mL 尿素溶液(4.9),滴加亚硝酸钠溶液(4.10)至红色消失并过量 1~2 滴,放置 3 min。

注:铬含量大于 1% 的试样,加 5 mL 亚砷酸钠溶液(4.11),再滴加 1~2 滴亚硝酸钠溶液(4.10)。

7.5.1.4 滴定

加 3 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸溶液(4.12),用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.15)缓慢滴定,接近终点时,逐滴至溶液由玫瑰红色变为亮黄绿色为终点。

注:低含量钒用硫酸亚铁铵还原缓慢,因此,应勤摇慢滴,特别接近终点时,要逐滴加入。

7.5.2 过氧化钠熔融酸化-沉淀分离法(含稀土的样品)

7.5.2.1 试料分解

按 7.5.1.1 进行操作。

7.5.2.2 沉淀分离

用水洗出坩埚于 7.5.1.1 试液中,用水稀释至 150 mL。加热煮沸 5 min~6 min,取下冷却,过滤于 500 mL 烧杯中,用氢氧化钠溶液(4.7)洗涤烧杯及沉淀 6~7 次,浓缩滤液体积作主液保存。

沉淀用热水冲入原烧杯中,用 12 mL 硫酸(4.4)洗滤纸及坩埚,再以热水洗滤纸及坩埚数次,加热溶液至沸使铁等溶解完全(二氧化锰可不考虑),取下冷却。倾入盛有 50 mL 氢氧化钠溶液(4.6)的另一烧杯中,洗净原烧杯,将溶液加热煮沸浓缩体积至 130 mL 左右,冷却后过滤于 500 mL 烧杯中,并与主液合并,再用氢氧化钠溶液(4.7)洗涤沉淀及烧杯 6~7 次,弃去沉淀,滤液加热浓缩体积至 180 mL 左右,取下冷却。

以硫酸(4.4)中和至氢氧化铝沉淀恰好溶解,再过量 45 mL,加 5 mL 磷酸(4.5),继续煮沸至体积为 120 mL 左右。

7.5.2.3 钒的氧化及滴定

按 7.5.1.3~7.5.1.4 进行钒的氧化、滴定操作。

7.5.3 混合熔剂熔融酸化法(不含稀土样品)

7.5.3.1 试料分解-石墨垫底坩埚熔融

7.5.3.1.1 石墨垫底坩埚:将 50 mL 瓷坩埚盛满石墨粉(4.3),移入高温炉,关闭炉门,再在 850 °C ± 10 °C 灼烧 1 h,用合适尺寸的圆球棒磨或容量瓶边压实边加石墨粉,直至离瓷坩埚上口 1 cm 左右,且全部覆盖瓷坩埚上口内表面,石墨粉表面光滑,无脱落。再次使用时,将上部的杂质除去,重新取 2 g 经高温处理过的石墨粉(4.3)于坩埚中,用合适尺寸的圆球棒磨或容量瓶压实成凹形直至表面光滑。

7.5.3.1.2 混合熔剂袋:将半张滤纸折成锥形袋,放于 30 mL 的坩埚中,向每个袋中加入 4 g~5 g 混

合熔剂。

7.5.3.1.3 称取的试料(7.1)倒入混合熔剂袋(7.5.3.1.2)中,将试料与熔剂混匀,叠成锥体包紧,放入石墨垫底坩埚(7.5.3.1.1)中。移入高温炉,打开炉门灰化滤纸,灰化完后,关闭炉门,将炉温升至 $850\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融15 min,取出坩埚,稍冷。用镊子将熔块取出,清除熔块表面的石墨粉。

7.5.3.1.4 将熔块置于预先盛有80 mL水、50 mL硫酸(4.4)、10 mL磷酸(4.5)的500 mL三角瓶中加热浸取至试料溶解,继续煮沸至体积为120 mL左右。

7.5.3.2 试料分解-铂金坩埚熔融

7.5.3.2.1 将试料(7.1)置于预先盛有4.0 g混合熔剂(4.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖1.0 g混合熔剂(4.2),盖上铂盖(留一缝隙)后,置于 $950\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中熔15 min~20 min,取出,转动铂坩埚,冷却。

7.5.3.2.2 将铂坩埚及盖置于预先盛有80 mL水、50 mL硫酸(4.4)、10 mL磷酸(4.5)的500 mL烧杯中加热至试料溶解,洗出铂坩埚及盖,继续煮沸至体积为120 mL左右。

7.5.3.3 钒的氧化及滴定

按7.5.1.3~7.5.1.4进行钒的氧化、滴定操作。

8 分析结果及其表示

8.1 钒含量的计算

按式(2)计算试样中钒含量 w_V ,以质量分数(%)表示:

$$w_V = \frac{c_1(V - V_0) \times 50.94}{m_1 \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c_1 ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定试料溶液所消耗硫酸亚铁铵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硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——试料量,单位为克(g);

50.94——钒的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

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2011年由8个实验室,对5个水平的钒含量进行测定;每个实验室对每个水平的钒含量在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。

根据GB/T 6379.2,对得到的测定结果进行统计分析,精密度见表1。

表 1 精密度

钒的质量分数/%	重复性限 r	再现性限 R
0.100~1.00	$r=0.025\ 0\ m+0.002\ 5$	$R=0.055\ 3\ m+0.026\ 2$

8.2.2 分析结果的确定

根据附录 A 的程序,按式(2)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

实验室间精密度常用于评价两个实验室报告的最终结果间的一致性。两个实验室按 8.2.2 中的程序报告结果后,计算:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \dots\dots\dots (3)$$

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,程序与上叙述相同。精密度确认以后,实验室最终结果用来与参考或认证值 A_c 比较,按式(4)将出现两种可能:

- a) $|\mu_c - A_c| \leq 0.7\ R$ 在这种情况下,报告的结果与参考/认证值之间无显著差异;
- b) $|\mu_c - A_c| > 0.7\ R$ 在这种情况下,报告的结果与参考/认证值之间有显著差异。

式中:
 μ_c ——认证标样的测量值;
 A_c ——CRM 认证值或 RM 参考值。

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其他值。分析结果按 GB/T 8170 的规定修约,最终结果保留三位有效数字。

8.3 氧化物系数

按式(4)计算五氧化二钒的含量,以质量分数(%)表示。


$$w_{V_2O_5} = 1.785\ 2 \times w_V \dots\dots\dots (4)$$

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) 标准出版号；
- 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。

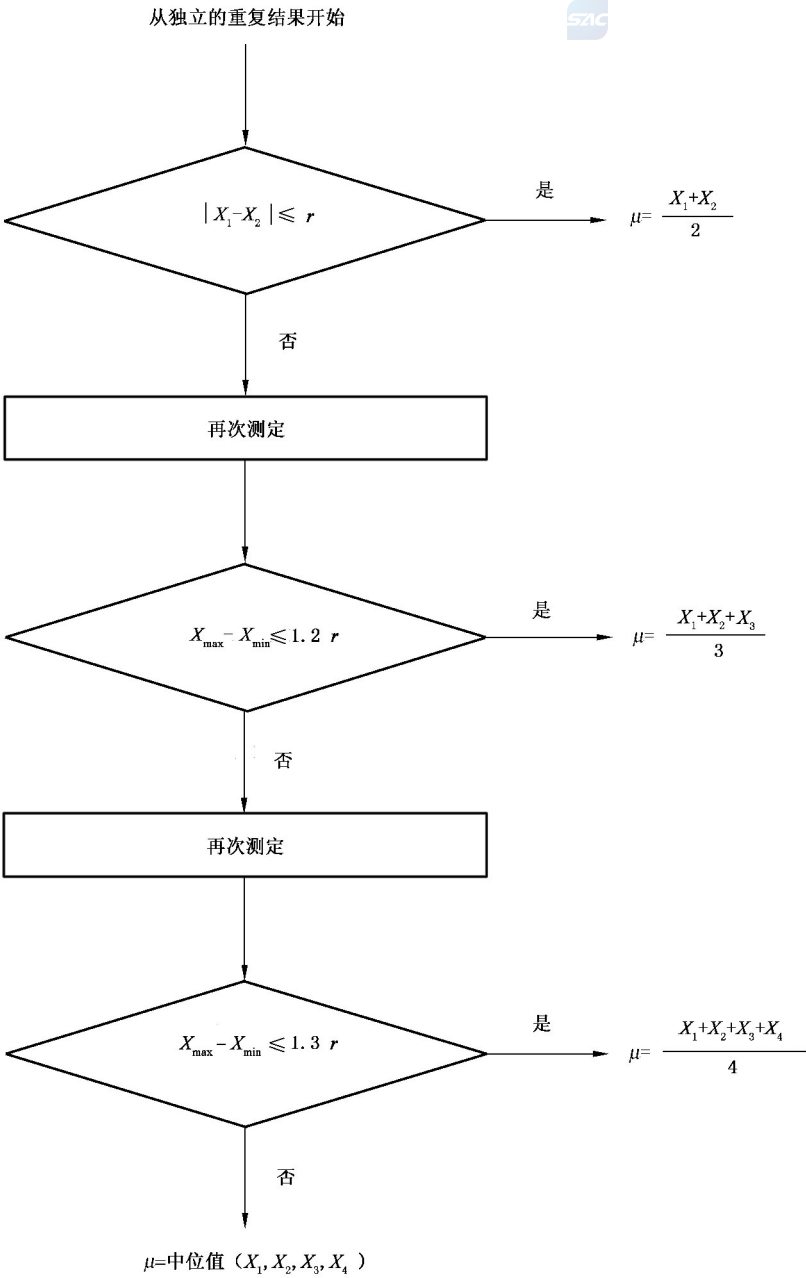


图 A.1 试验样分析值接受程序流程图

附 录 B
(资料性附录)
共同精密度试验附加资料

精密度试验原始数据(见表 B.1)。



表 B.1 精密度试验原始数据

样品	实验室测试钒含量(质量分数)/%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
水平 1	0.174	0.170	0.155	0.178	0.164	0.173	0.140	0.178
	0.175	0.169	0.153	0.180	0.169	0.177	0.143	0.181
	0.174	0.168	0.148	0.181	0.170	0.169	0.140	0.177
水平 2	0.318	0.309	0.300	0.319	0.311	0.329	0.280	0.310
	0.316	0.308	0.292	0.320	0.316	0.321	0.280	0.312
	0.318	0.306	0.296	0.320	0.313	0.329	0.277	0.314
水平 3	0.426	0.439	0.408	0.437	0.426	0.449	0.441	0.432
	0.429	0.437	0.411	0.432	0.437	0.442	0.448	0.430
	0.431	0.437	0.402	0.434	0.425	0.464	0.454	0.436
水平 4	0.874	0.812	0.879	0.880	0.897	0.902	0.868	0.892
	0.875	0.836	0.896	0.882	0.898	0.919	0.851	0.888
	0.881	0.809	0.891	0.884	0.892	0.919	0.868	0.887
水平 5	0.971	1.012	0.962	0.941	1.008	1.014	1.003	0.944
	0.968	1.014	0.966	0.952	0.980	0.980	1.003	0.939
	0.975	1.021	0.949	0.947	0.997	1.014	0.986	0.942