



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.66—2009

---

## 铁矿石 全铁含量的测定 自动电位滴定法

Iron ores—Determination of total iron content—  
Automatic potentiometric titration method

2009-10-30 发布

2010-05-01 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 的本部分的附录 A 和附录 B 为规范性附录,附录 C 为资料性附录。

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归口。

本部分主要起草单位:宁波检验检疫科学技术研究院、宝钢股份公司、冶金工业信息标准研究院、天津出入境检验检疫局、深圳出入境检验检疫局、上海出入境检验检疫局、万通中国技术中心、梅特勒上海公司。

本部分主要起草人:应海松、张爱珍、王艳、纪红玲、陈自斌、谷松海、王楼明、李晨。





# 铁矿石 全铁含量的测定

## 自动电位滴定法

**警告:**使用 GB/T 6730 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 的本部分规定了用自动电位滴定法测定铁矿石中全铁含量的方法。

本部分适用于铜、钒、锰含量分别小于 0.1% 的天然铁矿、铁精矿和造块,包括烧结产品中全铁含量的测定。测定范围(质量分数):40%~70%。



### 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 6730 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

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 6730.1—1986,idt ISO 7764:1998)

GB/T 6730.3 铁矿石化学分析方法 重量法测定分析试样吸湿水量

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 10322.1—2000,idt ISO 3082:1998)

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶(GB/T 12806—1991,neq ISO 1042:1983)

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管(GB/T 12808—1991,neq ISO 648:1997)

JJG 814 自动电位滴定仪

### 3 原理

试样用盐酸加热溶解,大部分铁以氯化亚锡还原,剩余铁用三氯化钛还原,用重铬酸钾氧化过量的还原剂。以重铬酸钾为滴定剂滴定还原的铁,用自动电位滴定仪滴定并判定滴定终点,以消耗重铬酸钾体积来计算试样中全铁的含量。

### 4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用认可的分析纯的试剂。

- 4.1 焦硫酸钾,细粉。
- 4.2 盐酸, $\rho$ 1.19 g/mL。
- 4.3 硫酸, $\rho$ 1.84 g/mL。
- 4.4 磷酸, $\rho$ 1.70 g/mL。
- 4.5 氢氟酸, $\rho$ 1.13 g/mL。
- 4.6 过氧化氢溶液,约 30%。
- 4.7 过氧化氢溶液,1+9。

4.8 盐酸,1+1。

4.9 盐酸,1+9。

4.10 硫酸,1+1。

4.11 氯化亚锡溶液,100 g/L。

将 100 g 氯化亚锡结晶体( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶于 200 mL 的盐酸(4.2)中,通过水浴加热溶液。冷却溶液,并用水稀释至 1 L。该溶液应储存在装有少量锡粒的棕色玻璃瓶中。

4.12 钨酸钠溶液,25%(质量分数)。

将 25 g 钨酸钠溶于适量水中,加 5 mL 磷酸(4.4),稀释至 100 mL,混匀。

4.13 三氯化钛溶液,15 g/L。

用 3 体积的盐酸(4.8)稀释 1 体积的三氯化钛溶液(约 15%的  $\text{TiCl}_3$ )。

4.14 硫磷混酸。

边搅拌边将 300 mL 磷酸(4.4)注入约 500 mL 水中,再加 200 mL 硫酸(4.3)。流水冷却。

4.15 重铬酸钾溶液,0.5 g/L。

4.16 重铬酸钾标准溶液,0.016 67 mol/L。

在玛瑙研钵中研磨约 6 g 的重铬酸钾(基准级),在 140 °C~150 °C 干燥 2 h,在干燥器中冷却至室温。称取 4.904 g 粉末溶于水中。冷却至 20 °C 后移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

4.17 铁标准溶液,0.1 mol/L。

称取 5.58 g 纯铁至 500 mL 的锥形烧杯中,在颈口放一个小滤斗。慢慢加入 75 mL 盐酸(4.2),加热至溶解。冷却,逐次少量加入 5 mL 过氧化氢溶液(4.7)。加热至沸腾,分解过剩的过氧化氢和除去氯气。移至 1 000 mL 的容量瓶中,稀释至刻度。

1.00 mL 的该溶液相当于 1.00 mL 的重铬酸钾标准溶液。

4.18 水,符合 GB/T 6682 的规定,一级。

## 5 仪器与设备

5.1 自动电位滴定仪,带滴定单元及滴定控制装置、磁转子搅拌或桨状搅拌装置、X-Y 绘图仪,须符合 JJG 814 自动电位滴定仪计量规程,见附录 B 中图 B.1。

5.2 贵金属铂电极和饱和甘汞电极,或者氧化还原复合电极,见附录 B 中图 B.2。

5.3 高温炉。

5.4 铂坩埚,容量 30 mL。

5.5 单刻度容量瓶,符合 GB/T 12806 的规定,A 级。

5.6 单刻度吸量管,符合 GB/T 12808 的规定,A 级。

## 6 取样与制样

### 6.1 实验室样品

按照 GB/T 10322.1 进行取制样。一般试样粒度应小于 100  $\mu\text{m}$ ,如试样中化合水或易氧化物含量高时,其粒度应小于 160  $\mu\text{m}$ 。

注 1:化合水和易氧化物含量高的规定包括在 GB/T 6730.1 中。

注 2:如果全铁的测量涉及还原性试验,将整个还原性试验中留作化学分析的试样破碎和研碎小于 100  $\mu\text{m}$ ,制成实验室样品。

### 6.2 预干燥试样的制备

根据矿石类型,按 6.2.1 或 6.2.2 进行。

#### 6.2.1 化合水或易氧化物含量较高的矿石

下列矿石类型,按 GB/T 6730.3 制备一空气平衡试样:

- 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 2.5% 的天然或加工矿。

#### 6.2.2 除 6.2.1 范围外的矿石

将实验室样品充分混匀,采用份样缩分法取样。按照 GB/T 6730.1 中的规定,将试样在 105 ℃ ± 2 ℃ 下进行干燥。

注:用非磁性材料充分混合试样,并用非磁性刮勺从整个容器中以份样法采取试样。

### 7 分析步骤

#### 7.1 测量次数

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

称取 0.2 g 预干燥试样(6.2),精确至 0.000 1 g。

注:称量试样应尽量快,以免试样再吸湿。

#### 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(要求见 7.5.4)。

##### 7.3.2 验证试验

随同试料同类标准样品做验证试验。

#### 7.4 吸湿水的测定

当矿石类型符合 6.2.1 的要求时,在取全铁测定试样的同时,按 GB/T 6730.3 的要求测定吸湿水含量。

#### 7.5 测定

##### 7.5.1 试样的分解

将试样(7.2)置于 250 mL 烧杯中,加 20 mL 盐酸(4.2),盖上表面皿,试样初步分解后,加氯化亚锡溶液(4.11)至试样溶液无色澄清,并过量少许,加热(不沸腾)至试样分解完全,并使溶液保持淡黄色(三氯化铁)。取下冷却,加水稀释至总体积约为 150 mL。

注 1:如溶液有可见残渣,则用滤纸将溶液热过滤至 300 mL 烧杯中,用温盐酸(4.9)洗残渣直至看不见黄色的三氯化铁为止。然后用温水洗 6 次~8 次。将滤液和洗液收集在 300 mL 烧杯中,不沸腾状况下蒸发主液,保留烧杯。将滤纸和残渣放入铂坩埚(5.4)中,干燥,灰化滤纸,最后在 750 ℃~800 ℃ 灼烧。冷却坩埚,用硫酸(4.10)湿润残渣,加约 5 mL 氢氟酸,并缓慢加热以除去二氧化硅和硫酸。待白烟冒尽,取下坩埚冷却。将 2 g 焦硫酸钾(4.1)加入冷却的坩埚,先缓慢加热,然后高温加热,至熔融物清亮。将坩埚放入原烧杯中,加入 30 mL 盐酸(4.9),温热溶解熔融物。洗出坩埚,将该溶液和主液合并,不沸腾状况下蒸发至约 100 mL,下面按 7.4.2 节中规定的步骤继续操作。

注 2:蒸发时可稍微移开表面皿。

##### 7.5.2 还原

在 7.5.1 所得溶液中,加 6 滴~8 滴钨酸钠溶液(4.12)做指示剂,然后滴加三氯化钛溶液(4.13),并不断转动溶液,直到溶液变蓝色。过量 3 滴~5 滴,滴加稀重铬酸钾溶液(4.15),氧化过量的三氯化钛,直到蓝色恰好褪去。

##### 7.5.3 滴定

将 7.5.2 所得溶液放在已调整稳定并且设定好方法的自动电位滴定仪上,按照自动电位滴定仪操

作规程安装仪器,加入硫磷混酸(4.14)9 mL,使用重铬酸钾标准溶液(4.16)电位滴定,根据滴定过程中的电位突跃判断反应结束。先测定空白试液,再测定所有校准溶液和试液。

7.5.4 空白试验

使用相同数量的所有试剂和按照与试样相同的操作步骤测定空白试验值(7.3)。在用氯化亚锡溶液(4.11)还原(7.5.2)前,立刻用单刻度移液管加 10.00 mL 铁标准溶液(4.17)并按 7.5.3 所述滴定溶液。将该滴定体积记作( $V_0$ )。滴定的空白试验值  $V_2 = V_0 - 10.00$ 。

注:1.00 mL 单刻度移液管应预先通过称量所移取水的质量并换算成体积来进行校正。

8 结果计算

8.1 全铁含量的计算

按式(1)计算试样中全铁含量(质量分数) $w_{Fe}$ ,其数值以百分数表示。

$$w_{Fe} = \frac{V_1 - V_2}{m} \times 0.005\,584\,7 \times K \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$V_1$ ——试样消耗的重铬酸钾标注溶液(4.16)的体积,单位为毫升(mL);

$V_2$ ——空白试验在 7.5.1 加铁标准溶液消耗相应的重铬酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

$m$ ——试样的质量,单位为克(g);

0.005 584 7——铁的原子量质量倍数;

$K$ ——对预干燥试样(6.2.2)是 1.00,一般试样(6.2.1)的换算系数按式(2)计算。

$$K = \frac{100}{100 - A} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$A$ ——按 GB/T 6730.3 测定吸湿水质量分数。

计算结果保留小数点后 2 位。

8.2 分析结果的一般处理

8.2.1 精密度

表 1 精密度

类 别	允差值
$S_r$	0.10
$S_R$	0.21
$S_r$ ——实验室内重复测定的允许差(重复性); $S_R$ ——实验室间的允许差(再现性)。	

8.2.2 分析结果的确定



按照附录 A 中步骤,根据式(1)计算独立重复测量结果,与重复测定允许差( $S_r$ )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。两个实验室按照附录 A 中规定的相同步骤报告结果后,按式(3)计算:

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

式中:

$\mu_1$ ——实验室 1 报告的最终结果;



$\mu_2$ ——实验室 2 报告的最终结果；

$\mu_{12}$ ——最终结果的平均值。

#### 8.2.4 分析值的验收

分析值的验收使用认证标准样品进行验证。步骤与以上所述相同。确认精密度后,实验室最终结果与标准值  $A_c$  比较,如:

a)  $|\mu_c - A_c| \leq C$ , 测量值与标准值之间无显著性差异;

b)  $|\mu_c - A_c| > C$ , 测量值与标准值之间有显著性差异。

式中:

$\mu_c$ ——标准样品的测量值;

$A_c$ ——标准样品的标准值;

$C$ ——该值取决于所使用标准样品的种类,按式(3)、式(4)计算。

对通过实验室间确定的标准样品:

$$C = 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n} + V_{(A_c)}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中  $V_{(A_c)}$  是标准值  $A_c$  的方差。

对仅有一个实验室确定的标准样品:

$$C = 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

注:除非已确证该标准值没有偏差,否则不应采用此类标准样品。



#### 8.2.5 最终结果的处理

试样的最终结果是可接受分析值的算术平均值,或按附录 A 中步骤计算。可接受分析值的算术平均值计算到第 4 位小数,并按 GB/T 8170 修约到第 2 位小数。

#### 8.3 氧化物换算系数

$$w_{Fe_2O_3} = 1.43 w_{Fe}$$

$$w_{FeO} = 1.286 w_{Fe}$$

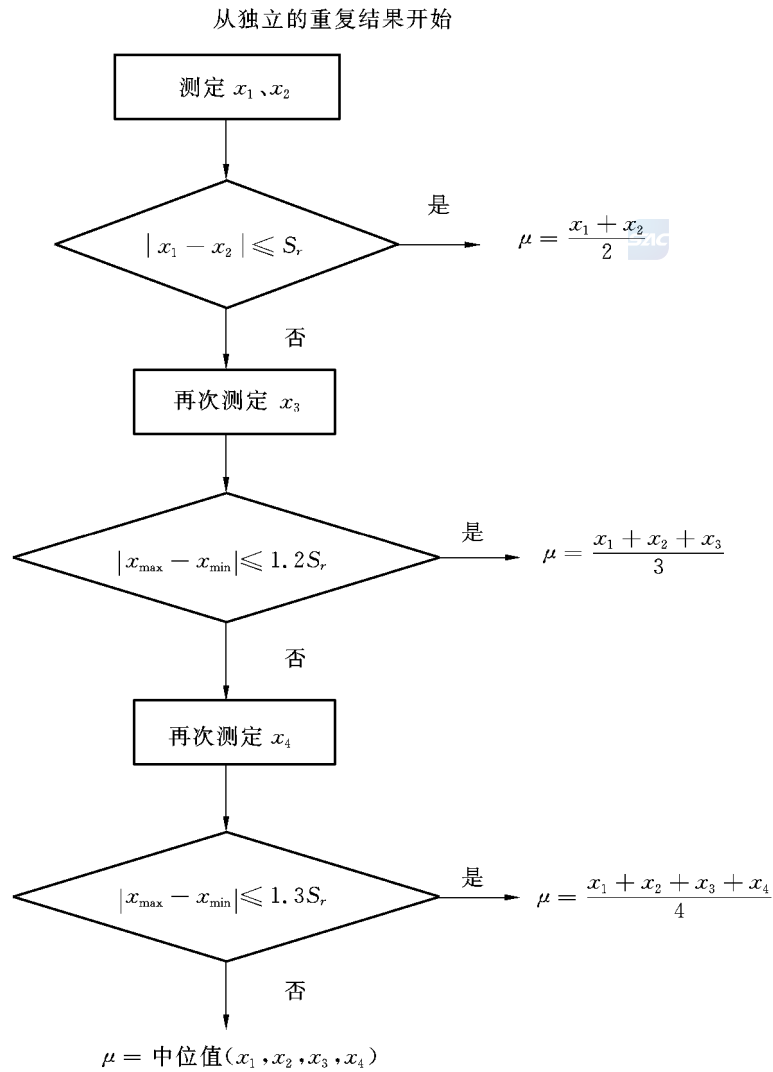
$$w_{Fe_3O_4} = 1.382 w_{Fe}$$

### 9 试验报告

试验报告应包括下列信息:

- 测试实验室名称和地址;
- 试验报告发布日期;
- 本部分的编号;
- 试样本身必要的详细说明;
- 分析结果;
- 标准样品名称和结果;
- 测定过程中存在的任何异常特性和在本部分中没有规定的可能对试样或标准样品的分析结果产生影响的任何操作。

附录 A  
(规范性附录)  
试样分析值验收流程图



注： $S_r$  见 8.2.1 中定义。

附录 B  
(规范性附录)  
自动电位滴定仪结构

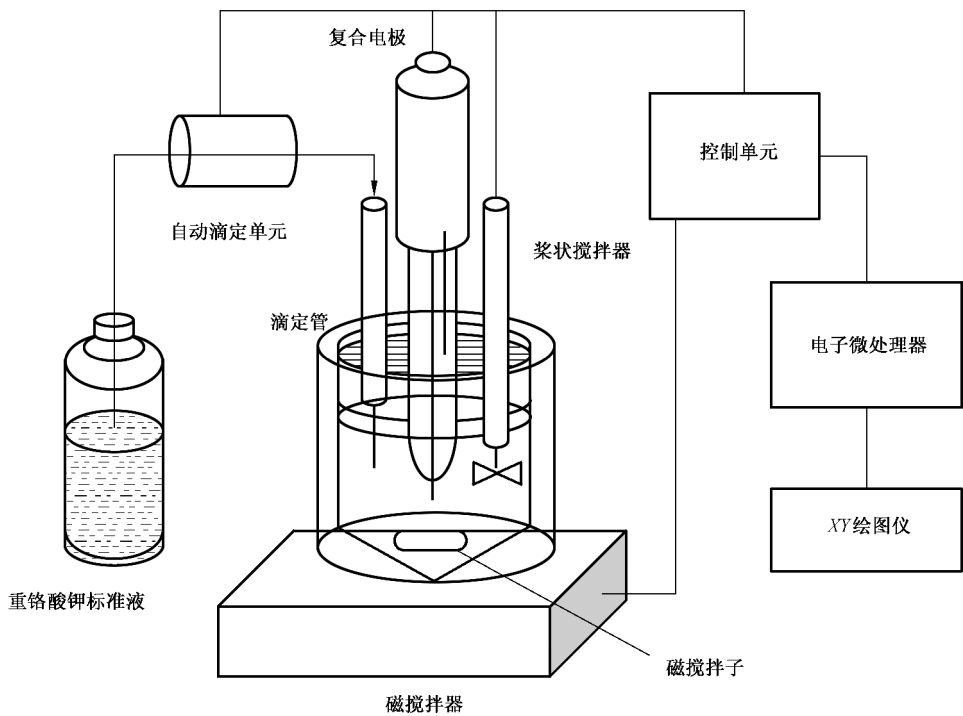


图 B.1 自动电位滴定仪结构

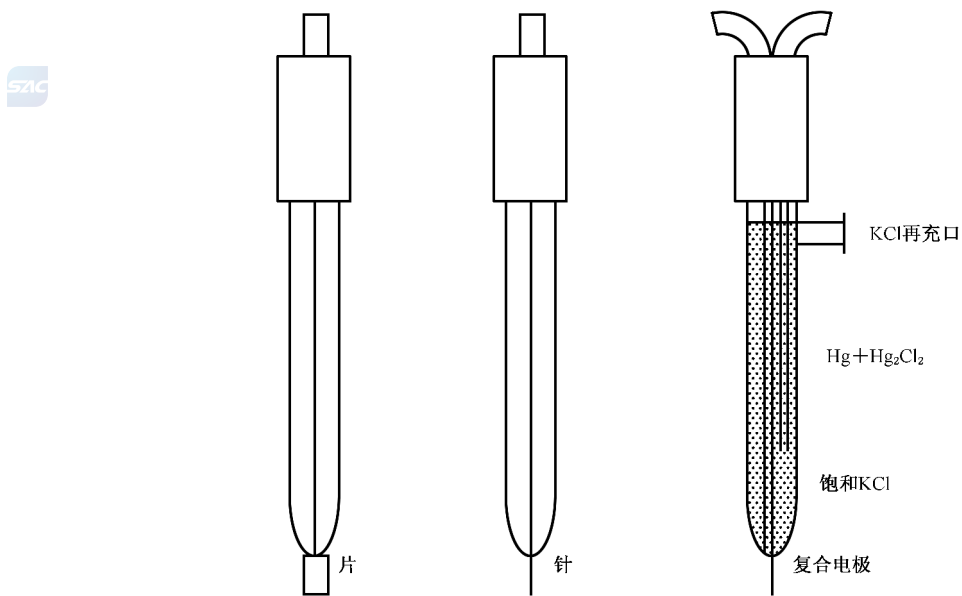


图 B.2-1 氧化还原电极种类

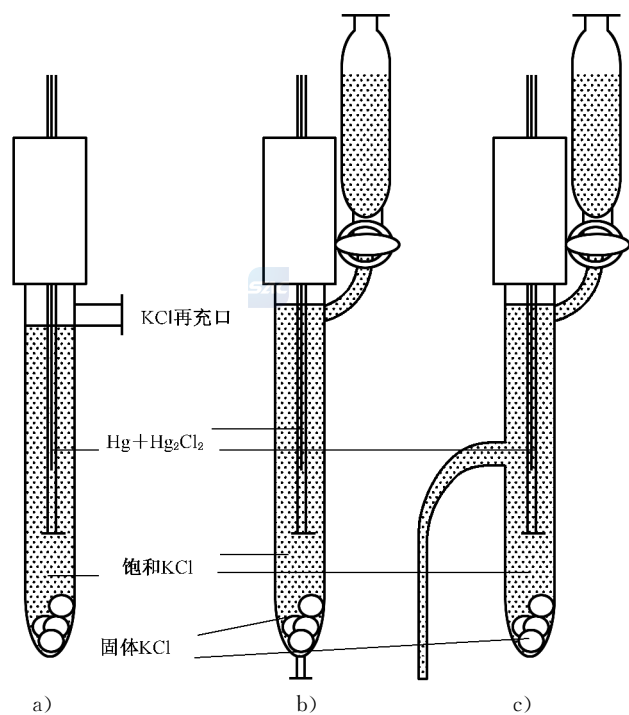


图 B. 2-2 饱和甘汞电极种类

附 录 C  
(资料性附录)  
精密度偏差表述

8.2.1 中所述的精密度是于 2008 年,由 8 个实验室对 5 个铁矿石样品进行共同分析的试验结果统计得到的。

用于试验的试样列于表 C.1 中。

表 C.1 试样的全铁含量

试 样	全铁含量(质量分数)/%
W-92303	37.26
HISY-14	58.85
W-88302	62.77
HIS-8	64.82
DIBAI2	71.77

注：统计分析按照 GB/T 6379.2 的原理进行。

\_\_\_\_\_







中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
铁矿石 全铁含量的测定  
自动电位滴定法

GB/T 6730.66—2009

\*

中国标准出版社出版发行  
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 17 千字  
2009年12月第一版 2009年12月第一次印刷

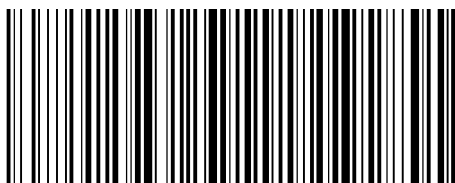
\*

书号: 155066·1-39372

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 6730.66—2009