



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.82—2020

铁矿石 钡含量的测定 EDTA 滴定法

Iron ores—Determination of barium content—EDTA titrimetric method

2020-06-02 发布

2020-12-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
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 82 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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:酒泉钢铁(集团)有限责任公司。

本部分主要起草人:朱卫华、陈磊、朱贤学、冯蕾、康开斌、穆倩、张俊、何光俊。

铁矿石 钡含量的测定 EDTA 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 EDTA 滴定法测定铁矿石中钡含量。

本部分适用于天然铁矿石、铁精矿和块矿,包括烧结产品中钡含量的测定。测定范围(质量分数): $2.00\% \sim 20.00\%$ 。

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:确定标准测量方法的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 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

3 原理

试样用盐酸、氢氟酸、硝酸溶解,硫酸煮沸冒烟溶解硫酸钡,使之形成硫酸氢钡,以水稀释析出纯净硫酸钡沉淀,过滤洗涤,使钡与大部分干扰元素分离。

在氨性介质中,将硫酸钡沉淀用过量的 EDTA 标准溶液加热使之溶解,用氯化镁标准溶液滴定过量的 EDTA 标准溶液,计算得出样品中钡含量。

如试样中钡含量大于 0.02% ,加入过量氯化镁-重铬酸钾标准溶液,使钡生成铬酸钡,释放出 EDTA 与其中过量的镁离子络合,以 K-B 为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定,计算得出样品中钡含量。

4 试剂

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 规定的三级水或与其纯度相当的水。

4.1 K-B 指示剂,称取 0.25 g 酸性络蓝 K, 0.1 g 萘酚绿 B, 10 g 氯化钾,研细混匀。

4.2 盐酸, ρ 约 1.19 g/mL 。

4.3 硝酸, ρ 约 1.42 g/mL。

4.4 氢氟酸, ρ 约 1.13 g/mL。

4.5 氨水, ρ 约 0.91 g/mL。

4.6 硫酸, 1+1。

4.7 硫酸, 1+99。

4.8 氯化镁标准溶液, 0.020 00 mol/L。

称取经 850 °C 灼烧 1 h 并冷却干燥至室温的基准氧化镁 0.806 1 g, 用少量水和 5 mL 盐酸(见 4.2) 加热溶解后, 冷却至室温后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

4.9 氯化镁-重铬酸钾标准溶液, 其中氯化镁浓度为 0.020 00 mol/L, 重铬酸钾浓度为 0.020 mol/L。

称取经 850 °C 灼烧 1 h 并冷却干燥至室温的基准氧化镁 0.806 1 g, 用少量水和 5 mL 盐酸(见 4.2) 加热溶解后, 冷却至室温。称取 5.884 2 g 分析纯重铬酸钾, 用少量水溶解。将以上两种溶液移入 1 000 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀。

4.10 EDTA 标准溶液, 0.02 mol/L。

称取于硝酸镁饱和溶液恒湿器中放置 7 d 后的工作基准乙二胺四乙酸钠 7.445 0 g, 用少量水加热溶解后, 冷却至室温, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 此标准溶液浓度为 0.020 00 mol/L。

或称取于工作基准乙二胺四乙酸钠 7.445 0 g, 用少量水加热溶解后, 冷却至室温, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

标定: 准确吸取上述 40.00 mL EDTA 标准溶液, 于 300 mL 烧杯中, 加 100 mL 水, 加 10 mL 氨水(见 4.5), 加适量的 K-B 指示剂(见 4.1), 用氯化镁标准溶液(见 4.8)滴定至紫红色为终点。

按式(1)计算 EDTA 标准溶液浓度:

$$c_1 = \frac{c_2 V_2}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c_1 ——EDTA 标准溶液浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

c_2 ——氯化镁标准溶液浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——标定所消耗的氯化镁标准溶液体积, 单位为毫升(mL);

V_1 ——吸取的 EDTA 标准溶液体积, 单位为毫升(mL)。

5 仪器

分析中除非特别说明, 使用通常实验室仪器。单标线容量瓶、分度吸量管和单标线移液管应分别符合 GB/T 12806、GB/T 12807 和 GB/T 12808 的规定。

5.1 聚四氟乙烯(PTFE)烧杯, 250 mL。

5.2 分析天平: 感量 0.000 1 g。

6 取样和制样

6.1 实验室试样

按照 GB/T 10322.1 进行取制样, 一般试样粒度应小于 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 。

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,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

按表 1 称取预干燥试样(见 6.2),精确至 0.000 1 g。试样称量操作应尽量快,以免试样再吸湿。

表 1 试料量

钡含量(质量分数)/%	试料量/g
2.00~5.00	0.300
> 5.00~20.00	0.200

7.3 空白试验和验证试验

7.3.1 空白试验

随同试样分析做空白试验,所有试剂需取自同一试剂瓶。

7.3.2 验证试验

随同试样分析同类型标准样品做验证试验。

7.4 测定

7.4.1 将试料(见 7.2)置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯(见 5.1)中,用少许水润湿,加入 15 mL~20 mL 盐酸(见 4.2)、5 mL 硝酸(见 4.3)和 10 mL~15 mL 氢氟酸(见 4.4),低温加热溶解至小体积。加入 15 mL 硫酸(见 4.6),继续低温加热至冒硫酸烟 2 min~3 min,冷却至室温,将溶液转移到 300 mL 玻璃烧杯中,盖上表面皿,逐渐移至高温处加热,保持硫酸煮沸冒烟回流 10 min 后,半敞开表面皿,继续冒烟至溶液体积为 2 mL~3 mL,沉淀转变为溶盐状,取下冷却。小心用少量水冲洗表面皿和烧杯内壁,加入 2 mL 盐酸(见 4.2),稍热取下。在不断搅拌下,小心加 200 mL 温水和少许纸浆,盖上表面皿,继续加热至 80 ℃,保温 30 min,取下冷却并静置至少 2 h。待沉淀下降后,用慢速滤纸过滤,最后垫小块滤纸擦洗烧杯三次,依次用硫酸(见 4.7)及温水洗涤烧杯及沉淀各 5 次~8 次,将滤纸及沉淀放入原烧杯。

7.4.2 准确加入 25.00 mL EDTA 标准溶液(见 4.10),加 15 mL 氨水(见 4.5),小心捣碎包裹沉淀的滤纸助使沉淀溶解,加沸水稀释至 150 mL~200 mL。盖上表面皿,加热煮沸 7 min~10 min,取下冷却至室温。用水冲洗表面皿及烧杯内壁,加约 0.02 g K-B 指示剂(见 4.1),用氯化镁标准溶液(见 4.8)滴定至

紫红色即为滴定终点,按 8.1 计算钡含量。

7.4.3 如试样含锶量大于 0.02%,在 7.4.2 滴定后的溶液中,准确加入适量氯化镁-重铬酸钾标准溶液(见 4.9),按每 9 mg 的钡量,加入 5 mL 氯化镁-重铬酸钾标准溶液(见 4.9)的比例,计算加入量,不足 5 mL 的,加入量为 5 mL。煮沸 7 min~10 min,期间保持溶液 pH 为 9~10,如有必要,可补滴氨水(见 4.5),取下冷却,用 EDTA 标准溶液(见 4.10)滴定至突变绿色即为终点。按 8.2 计算钡含量。

8 结果计算及其表示

8.1 不含锶样品中钡含量的计算

按式(2)计算试样中钡含量(质量分数) $w(\text{Ba})$,其数值以%表示:

$$w(\text{Ba}) = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \times 137.3}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- c_1 —— EDTA 标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 —— 加入的 EDTA 标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- c_2 —— 氯化镁标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_2 —— 滴定所消耗的氯化镁标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- 137.3 —— 钡的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- m —— 试料量,单位为克(g)。

8.2 含锶样品中钡含量的计算

按式(3)计算试样中钡含量(质量分数) $w(\text{Ba})$,其数值以%表示:

$$w(\text{Ba}) = \frac{(c_3 V_3 - c_1 V_4) \times 137.3}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- c_3 —— 氯化镁-重铬酸钾标准溶液中镁的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_3 —— 加入的氯化镁-重铬酸钾标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- c_1 —— EDTA 标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_4 —— 滴定所消耗的 EDTA 标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- 137.3 —— 钡的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- m —— 试料量,单位为克(g)。

8.3 分析结果的一般处理

8.3.1 精密度

本部分的精密度数据是 2018 年由 9 个实验室,对 6 个铁矿石样品进行共同分析的试验结果,根据 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 进行统计分析得到的,方法的精密度见表 2。共同分析的试验结果原始数据(测定结果)参见附录 B。

表 2 精密度函数关系式

钡含量(质量分数)/%		重复性限 r	再现性限 R
不含锶方法	2.00~20.00	$\lg r = -0.999\ 8 + 0.300\ 7 \lg X$	$R = 0.018\ 7 X + 0.22$
含锶方法	2.00~15.00	$\lg r = -1.064\ 8 + 0.355\ 4 \lg X$	$\lg R = -0.831\ 8 + 0.523\ 3 \lg X$
	>15.00~20.00	0.20	0.61
注：式中 X 是两个分析结果的平均值(质量分数)。			

8.3.2 分析结果的确定

按附录 A 中步骤,根据式(2)和式(3)计算独立重复测试的结果,与重复性限 r 作比较,确定最终分析结果。

8.3.3 实验室间精密度

实验室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 8.3.2 中规定的相同步骤报告结果后,按式(4)计算:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \dots\dots\dots (4)$$

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 $|\mu_1 - \mu_2| \leq R$,两个实验室的最终结果是一致的。

8.3.4 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 的标准值 A_c 比较,将出现两种可能:

- a) $|\mu_c - A_c| \leq C$,在这种情况下,测量值与标准值之间无显著差异;
- b) $|\mu_c - A_c| > C$,在这种情况下,测量值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;
 C ——其值取决于所使用 CRM/RM 的种类。

通过多个实验室间确定的认证标准样品(CRM)或标准样品(RM)的 C 值按式(5)计算:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - \frac{n-1}{n} r^2 + 8u^2} \dots\dots\dots (5)$$

式中:
 R ——实验室间再现性限;
 n ——标准样品重复测定次数;
 r ——实验室内重复性限;
 u ——CRM/RM 样品标准值的不确定度。

8.3.5 最终结果的计算

试样的最终结果是可接受分析值的算术平均值,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 的规定修约到小数点后第 2 位。

8.4 氧化物换算系数

按式(6)计算试样中氧化钡含量(质量分数) $w(\text{BaO})$,其数值以%表示:

$$w(\text{BaO}) = 1.116\ 5 \times w(\text{Ba}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

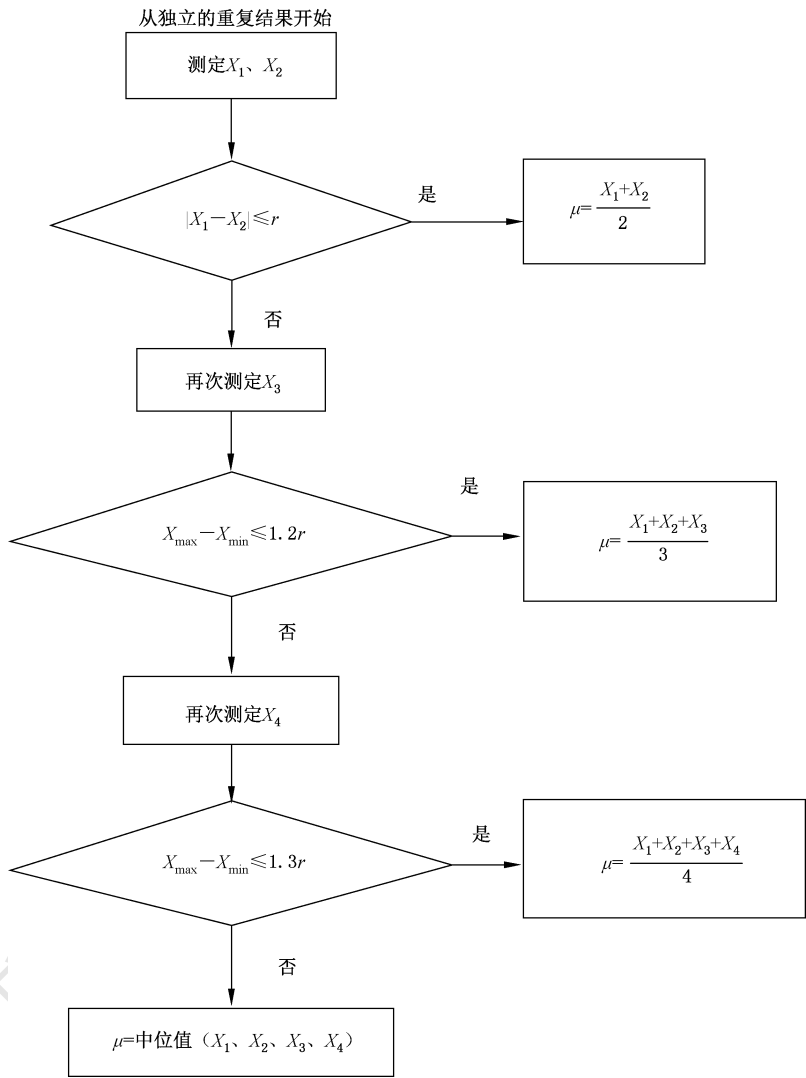
9 试验报告

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) 测定过程中存在的任何异常特性和标准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)
试样分析结果验收程序

试样分析结果验收程序见图 A.1。



注：r 为重复性限，见表 2。

图 A.1 试样分析结果验收程序流程图

附 录 B
(资料性附录)
共同精密度试验的资料

精密度数据是在 2018 年由 9 个实验室对 6 个水平的钡含量的铁矿石样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的钡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 和表 B.2。

表 B.1 精密度试验原始数据(不除锍法)

实验室	钡含量(不除锍法)(质量分数)/%					
	1	2	3	4	5	6
1	1.01	1.28	3.34	9.82	16.48	19.50
	1.05	1.33	3.33	9.89	16.41	19.50
	1.19	1.30	3.22	9.86	16.55	19.43
2	0.96	1.14	3.14	9.67	16.65	19.50
	1.01	1.24	3.16	9.41	16.61	19.36
	1.10	1.26	3.39	9.89	16.82	19.22
3	0.92	1.24	3.20	9.68	16.61	19.48
	0.92	1.23	3.24	9.61	16.34	19.63
	0.96	1.17	3.18	9.41	16.41	19.77
4	0.90	1.46	3.14	9.88	16.79	19.55
	0.89	1.50	3.11	9.93	16.60	19.64
	0.92	1.48	3.13	9.75	16.72	19.48
5	1.09	1.61	3.45	9.86	16.91	19.54
	1.11	1.49	3.58	9.82	17.07	19.78
	1.12	1.45	3.50	10.11	17.07	19.58
6	0.75	1.16	3.25	9.53	16.25	19.54
	0.71	1.19	3.28	9.45	16.27	19.34
	0.76	1.11	3.27	9.48	16.35	19.79
7	0.73	1.01	3.02	9.47	15.93	18.81
	0.82	1.14	3.11	9.34	15.79	18.88
	0.82	1.01	3.16	9.34	15.86	18.67
8	0.82	1.31	3.14	9.53	16.12	19.30
	0.96	1.23	3.30	9.27	16.23	18.95
	0.97	1.33	3.21	9.61	16.34	18.95
9	0.87	1.21	3.19	9.67	16.63	19.67
	0.85	1.23	3.16	9.60	16.63	19.67
	0.98	1.19	3.21	9.54	16.61	19.80

表 B.2 精密度试验原始数据(除铍法)

实验室	钡含量(除铍法)(质量分数)/%					
	1	2	3	4	5	6
1	0.69	0.96	3.02	10.02	15.03	19.22
	0.73	1.01	3.07	9.89	15.17	19.19
	0.76	0.92	2.98	9.95	15.24	19.25
2	0.59	0.96	3.07	9.10	16.00	19.39
	0.73	0.92	3.07	9.47	16.27	18.95
	0.73	0.96	3.11	9.27	15.93	19.22
3	0.87	1.01	3.07	9.47	16.27	19.09
	0.82	1.14	2.98	9.20	15.88	19.22
	0.78	0.98	2.99	9.32	15.76	19.43
4	0.85	1.04	3.05	9.82	16.38	19.22
	0.84	1.08	3.00	9.85	16.21	19.29
	0.87	1.06	3.03	9.69	16.32	19.16
5	—	1.19	—	9.86	16.40	19.24
	—	1.12	—	9.82	16.30	19.07
	—	1.10	—	10.11	16.30	18.99
6	0.73	1.06	3.20	9.58	16.06	19.26
	0.73	1.11	3.23	9.47	16.17	19.34
	0.75	1.07	3.25	9.60	16.15	19.37
7	—	1.01	—	9.47	16.27	19.22
	—	1.14	—	9.34	16.13	19.36
	—	1.01	—	9.34	16.20	19.15
8	0.87	1.10	2.97	9.51	16.20	18.91
	0.82	1.01	2.88	9.20	16.00	19.04
	0.93	0.92	2.94	9.32	15.76	19.04
9	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—