



中华人民共和国国家标准

GB/T 8454—2020
代替 GB/T 8454—1987

焊条用还原钛铁矿粉 亚铁含量的测定 重铬酸钾滴定法

Reduced ilmenite powder for welding rob—Determination of ferrous iron
content—Potassium dichromate 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 8454—1987《焊条用还原钛铁矿粉中亚铁量的测定》。本标准与 GB/T 8454—1987 相比,主要技术变化如下:

- 增加了“警示”的内容(见第 2 章);
- 测定范围修改为“1.00%~10.00%”(见第 1 章,1987 年版的第 1 章);
- 增加了“规范性引用文件”(见第 2 章);
- 修改了测定金属铁和亚铁含量中盐酸使用量,增加了加入碳酸氢钠保护措施(见 7.3.1,1987 年版的 4.2.1);
- 增加了亚铁和金属铁空白测试(见 7.3.3 和 7.4.4);
- 修改了金属铁溶液过滤方法,采用常压滤纸过滤(见 7.4.2,1987 年版的 4.2.2);
- 修改了金属铁滴定方法,滴定溶液由“硝酸亚汞”修改为“重铬酸钾”(见 7.4.3,1987 年版的 4.2.3);
- 修改了“分析结果的计算”章节的计算公式(见第 8 章,1987 年版的第 5 章);
- 增加了关于重复性、精密度、分析结果确认与验收等内容(见第 9 章);
- 增加了规范性附录“试样分析结果验收程序”(见附录 A)。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国铁矿石和直接还原铁标准化技术委员会(SAC/TC 317)归口。

本标准起草单位:钢研纳克检测技术股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、山东省冶金科学研究院有限公司、首钢京唐钢铁联合有限责任公司、首钢股份公司迁安钢铁公司、马鞍山钢铁股份有限公司、北仑海关综合技术服务中心、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人:罗岁斌、马超、张霞、张闯、许彬、张莉、杨亚茹、张希静、程坚平、张爱珍、陈自斌。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 8454—1987。

焊条用还原钛铁矿粉 亚铁含量的测定 重铬酸钾滴定法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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,并保证符合国家标准有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了用重铬酸钾滴定法测定焊条用还原钛铁矿粉中亚铁含量。

本标准适用于焊条用还原钛铁矿粉中亚铁含量的测定。测定范围(质量分数):1.00 %~10.00 %。

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

在隔绝空气条件下,试料采用氟化铵、硫酸、盐酸溶解,用重铬酸钾标准溶液滴定,计算金属铁和亚铁含量的质量分数(w_A)。

试料加入三氯化铁浸取金属铁,用重铬酸钾标准溶液滴定,计算金属铁的质量分数(w_B)。

两个测定结果之差($w_A - w_B$)即为亚铁的质量分数。

4 试剂

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 氟化铵。

4.2 碳酸氢钠。

4.3 硫酸, ρ 约 1.84 g/mL。

4.4 盐酸, ρ 约 1.19 g/mL。

4.5 高氯酸, ρ 约 1.67 g/mL。

4.6 磷酸, ρ 约 1.70 g/mL。

4.7 硫酸, 1+1。

4.8 盐酸, 1+1。

4.9 高氯酸, 1+1。

4.10 硫酸-磷酸混合酸, 2+3+5。

4.11 饱和硼酸溶液。

4.12 三氯化铁溶液, 100 g/L。

称取 100.0 g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 溶于 1 000 mL 水中, 混匀, 如溶液浑浊, 应过滤后使用。

4.13 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 500 mL 硫酸(5+95)中, 用硫酸(5+95)转移并稀释到 1 000 mL, 混匀。

4.14 重铬酸钾标准滴定溶液, $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.050\,00$ mol/L。

称取 2.451 8 g 预先在 150 °C 烘干 1 h 并于干燥器中冷至室温的基准试剂重铬酸钾, 溶于 500 mL 水中, 转移到 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

4.15 二苯胺磺酸钠指示剂溶液, 2 g/L。

称取 0.20 g 二苯胺磺酸钠, 溶于 100 mL 水中, 混匀, 如溶液浑浊, 应过滤后使用。

5 仪器及材料

除非另有规定, 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 金属铁芯搅拌子(无磁性), 外面包覆有聚四氟乙烯塑料。

5.2 可调速磁力搅拌器。

5.3 无磁性样品勺。

6 取样和制样

6.1 实验室试样

按 GB/T 10322.1 进行取制样, 分析用实验室试样粒度应小于 74 μm 。

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 °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

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 空白试验

随同试料做空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶。至少独立测定 2 次。

7.3 金属铁和亚铁含量的测定

7.3.1 称取 0.20 g 试料,精确到 0.000 1 g,置于干燥的 300 mL 锥形瓶中,加入 1.0 g 氯化铵(见 4.1)、1.0 g 碳酸氢钠(见 4.2)、25 mL 硫酸(见 4.7)及 60 mL 盐酸(见 4.8),迅速用带有导管的橡皮塞塞紧瓶口,置于已预热的电热板上,煮沸,保持微沸溶解至刚起要起硫酸烟(50 min~60 min)。取下稍冷,加入 10 mL 饱和硼酸溶液(见 4.11)和 10 mL 水,加热煮沸,取下,立刻加入 10 mL 高氯酸(见 4.9),摇匀,加入 50 mL 水,流水冷却至室温。

7.3.2 加入 5 mL 磷酸(见 4.6),3 滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液(见 4.15),用重铬酸钾标准滴定溶液(见 4.14)滴定至稳定的紫色,记下所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积 V_1 。

7.3.3 向随同试料空白溶液中准确加入 10.00 mL 硫酸亚铁铵溶液(见 4.13),5 mL 磷酸(见 4.6),3 滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液(见 4.15),用重铬酸钾标准滴定溶液(见 4.14)滴定至稳定的紫色,记下消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积 V_2 。再次向溶液中加入 10.00 mL 硫酸亚铁铵溶液(见 4.13),用重铬酸钾标准滴定溶液(见 4.14)滴定至稳定的紫色。记下滴定的体积 V_3 , $(V_2 - V_3)$ 即为亚铁和金属铁含量空白。

7.4 金属铁的测定

7.4.1 称取 0.50 g 试料,精确到 0.000 1 g,置于干燥的 150 mL 锥形瓶中,加入 30 mL 三氯化铁溶液(见 4.12),加入磁芯,塞上橡胶塞,在电磁搅拌器上搅拌 60 min。

7.4.2 取下,用中速滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中,充分洗涤锥形瓶 5 次,滤纸 5 次,稀释至刻度,混匀,移取 50.00 mL 溶液于 300 mL 锥形瓶中。

7.4.3 向 7.4.2 得到的溶液中加入 15 mL 硫酸-磷酸混合酸(见 4.10),加入 3 滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液(见 4.15),用重铬酸钾标准滴定溶液(见 4.14)滴定至稳定的紫色为终点,记下消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积 V_4 。

7.4.4 向随同试料空白溶液中准确加入 10.00 mL 硫酸亚铁铵溶液(见 4.13),15 mL 硫酸-磷酸混合酸(见 4.10),3 滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液(见 4.15),用重铬酸钾标准滴定溶液(见 4.14)滴定至稳定的紫色,记下消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积 V_5 。再次向溶液中加入 10.00 mL 硫酸亚铁铵溶液(见 4.13),以重铬酸钾标准滴定溶液(见 4.14)滴定至稳定的紫色。记下滴定的体积 V_6 , $(V_5 - V_6)$ 即为金属铁空白。

8 分析结果的计算

8.1 按式(1)计算试料中金属铁及亚铁含量的质量分数(w_A),其数值以百分数(%)表示。

$$w_A = \frac{c \times [V_1 - (V_2 - V_3)] \times M}{m_0 \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c ——重铬酸钾标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定金属铁和亚铁含量时消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$(V_2 - V_3)$ ——滴定金属铁和亚铁含量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);

M ——铁的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)($M=55.85$);

m_0 ——试料量,单位为克(g)。

8.2 按式(2)计算试料中金属铁质量分数(w_B),其数值以百分数(%)表示。

$$w_B = \frac{c \times [V_4 - (V_5 - V_6)] \times M}{m_1 \times 1\,000 \times 3} \times \frac{250}{50} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c ——重铬酸钾标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_4 ——滴定金属铁时消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$(V_5 - V_6)$ ——滴定金属铁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);

M ——铁的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)($M=55.85$);

m_1 ——试料量,单位为克(g);

$\frac{250}{50}$ ——分取体积系数。

8.3 按式(3)计算试料中氧化亚铁含量 w_{FeO} ,其数值以百分数(%)表示。

$$w_{FeO} = K \times (w_A - w_B) \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

K ——铁换算成氧化亚铁的换算系数,1.286 5;

w_A ——金属铁及亚铁含量的质量分数,%;

w_B ——金属铁含量的质量分数,%。

9 分析结果的处理

9.1 精密度

本标准的精密度试验是在 2019 年由 8 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(测试结果)参见附录 B。共同试验数据按照 GB/T 6379.2 进行统计分析,所得精密度见表 1。

表 1 精密度

亚铁含量(质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
1.00~10.00	0.30	0.60

9.2 分析结果的确认

按照附录 A 的程序,按式(3)计算独立重复性测量结果,并与重复性限 r 进行比较,来确定分析结果。

9.3 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的一致性,两个实验室分别按照附录 A 中规定的相同步骤报告结果后,按式(4)计算:

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

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} ——最终结果平均值。
如果 $|\mu_1 - \mu_2| \leq R$, 最终结果是一致的。

9.4 分析值的验收

分析值的验收使用有证参考物质(CRM)或标准样品(RM)进行验证。实验室最终结果与标准值 A_c 比较。如果

- a) $|\mu_c - A_c| \leq C$, 则报告的结果和标准值之间无显著差异;
- b) $|\mu_c - A_c| > C$, 则报告的结果和标准值之间有显著差异。

式中:

μ_c —— CRM 或 RM 的测定值;
 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;
 r —— 实验室内重复性限;
 n —— 标准样品重复测定次数;
 u —— CRM/RM 样品标准值的不确定度。

9.5 最终结果的计算

最终结果是试样可接受值的算术平均值, 或按附录 A 规定的操作测得的值, 分析结果按照 GB/T 8170 规定修约, 分析结果保留小数点后两位。

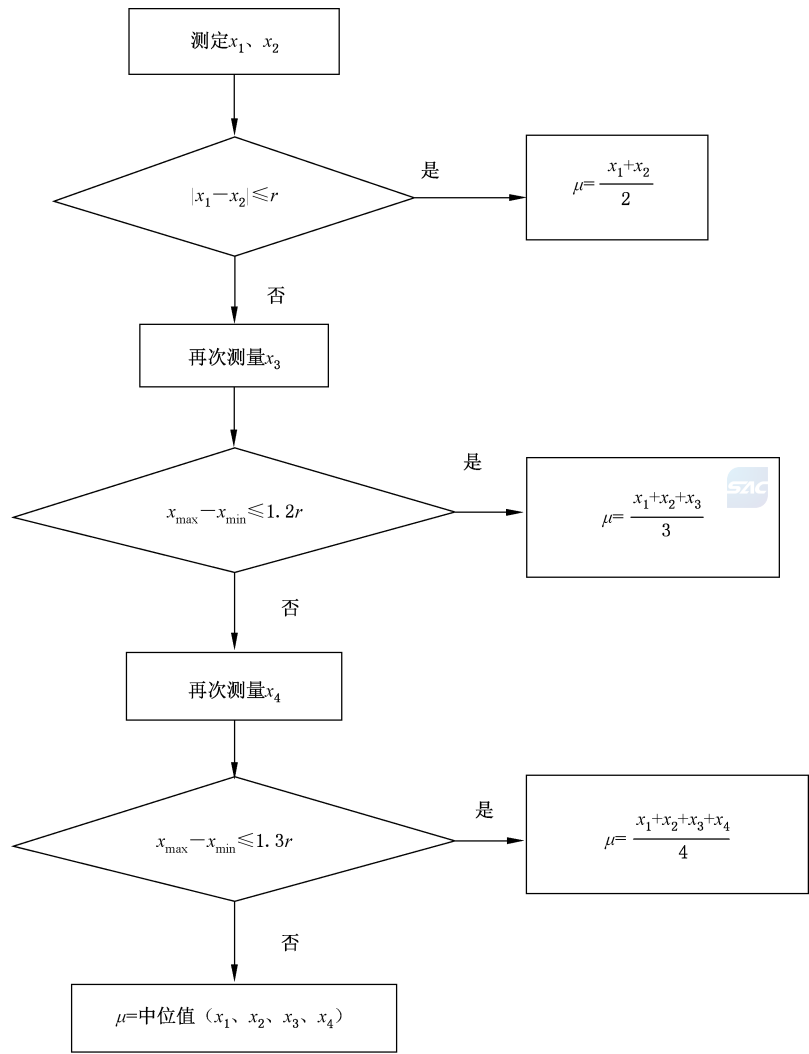
10 试验报告

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) 本标准编号;
- 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在本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 1。

图 A.1 实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 2019 年由 8 个实验室,对 5 个不同水平的亚铁含量试样进行共同实验确定的,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 精密度实验原始数据

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	2.96	5.30	4.94	6.21	6.59
	3.08	5.04	4.91	6.48	6.81
	3.32	4.78	5.09	6.23	6.78
2	3.65	4.90	4.96	5.70	6.25
	3.83	4.80	4.89	5.75	6.22
	3.42	4.82	5.02	6.00	6.18
3	3.00	5.00	5.03	6.06	7.00
	3.04	5.05	5.14	5.99	7.00
	3.02	5.02	5.17	6.05	6.97
4	2.72	4.96	5.30	6.33	7.24
	2.80	5.00	5.30	6.42	7.31
	2.88	4.96	5.20	6.44	7.34
5	2.65	4.99	5.59	6.14	7.14
	2.62	5.21	5.50	6.24	7.23
	2.47	5.21	5.45	5.96	7.24
6	2.83	5.20	5.10	6.14	6.91
	2.78	5.25	5.03	6.11	7.01
	2.80	5.17	4.98	6.17	6.98
7	3.14	5.25	5.59	6.16	7.22
	3.29	5.37	5.34	5.98	7.34
	3.17	5.28	5.29	6.08	7.45
8	2.99	4.99	5.12	6.15	7.19
	3.06	5.03	5.04	6.08	7.13
	3.05	5.08	5.15	6.09	7.25