

DB 13

河 北 省 地 方 标 准

DB 13/T 6154—2025

铁矿石 磁性铁和全铁含量的测定 重铬酸钾滴定法

2025 - 08 - 11 发布

2025 - 09 - 11 实施

河北省市场监督管理局 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 磁性铁的测定 1

5 全铁的测定 4

附录 A（资料性）实验室间试验结果的统计数据 9

参考文献 10

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由河北省地质矿产勘查开发局提出并归口。

本文件起草单位：河北省地质矿产勘查开发局第二地质大队（河北省矿山环境修复治理技术中心）、河北省地质实验测试中心、河北省地球物理勘查院（河北省浅层地热能研究中心）、河北省地质矿产勘查开发局第四地质大队（河北省水源涵养研究中心）。

本文件主要起草人：杨洪波、国新、梅生学、赵天琳、赵晓倩、董国明、郑思光、刘继东、姜丽艳、葛敏、刘少普、张金明、陈庆芝、赵海珍、常秋莹、梁东雪、张芳芳、王立宪、吕可欣、李学军。

铁矿石 磁性铁和全铁含量的测定 重铬酸钾滴定法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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

本文件规定了重铬酸钾滴定法测定铁矿石中磁性铁含量和全铁含量的方法。

本文件适用于铁矿石中全铁含量和物体比磁化系数大于 $3000 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ 的磁性物体中磁性铁含量的测定。

磁性铁的检出限（质量分数）为0.03%，测定范围（质量分数）为0.09%~46.90%；全铁的检出限（质量分数）为0.09%，测定范围（质量分数）为0.27%~70.69%。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 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

DZ/T 0130.3 地质矿产实验室测试质量管理规范 第3部分:岩石矿物样品化学成分分析

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 磁性铁的测定

4.1 方法原理

试样经手工内磁选法选出物体比磁化系数大于 $3000 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ 的磁性物，用盐酸溶解。试液中大部分的三价铁由氯化亚锡还原，剩余的三价铁由三氯化钛还原。用稀重铬酸钾溶液氧化过量的还原剂。以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定还原的铁。根据重铬酸钾标准滴定溶液的消耗量计算磁性铁的含量。

4.2 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 的规定的三级或以上分析实验室用水。

4.2.1 盐酸， $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ 。

4.2.2 盐酸，（1+1）：盐酸（4.2.1）与水体积混合比为1：1，混匀。

4.2.3 硫酸， $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

4.2.4 硫酸，（5+95）：边搅拌边将50 mL硫酸（4.2.3）注入约400 mL水中，流水冷却至室温，用水稀释到1 L，混匀。

4.2.5 磷酸， $\rho = 1.70 \text{ g/mL}$ 。

4.2.6 硫磷混酸：边搅拌边将300 mL磷酸（4.2.5）注入约300 mL水中，再加300 mL硫酸（4.2.3）。流水冷却至室温，用水稀释到1 L，混匀。

4.2.7 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（4.2.1）

中，通过水浴加热溶解。冷却溶液，并用水稀释至 1 L。该溶液应贮存在装有少量锡粒的棕色玻璃瓶中。

4.2.8 高锰酸钾溶液，25 g/L：称取 2.5 g 高锰酸钾用少量纯水溶解并稀释至 100 mL，混匀。

4.2.9 三氯化钛溶液，15 g/L：用 9 体积的盐酸（4.2.2）稀释 1 体积的三氯化钛溶液（约 15% 的三氯化钛溶液）。

4.2.10 重铬酸钾溶液，0.25 g/L：称取 0.25 g 重铬酸钾用少量纯水溶解并稀释至 1 L，混匀。

4.2.11 硫酸亚铁铵溶液， $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.05 \text{ mol/L}$ ：称取 19.7 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于硫酸（4.2.4）中，移入 1000 mL 容量瓶中，用硫酸（4.2.4）稀释至刻度，混匀。

4.2.12 重铬酸钾标准滴定溶液， $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.05000 \text{ mol/L}$ ：称取 2.4516 g 预先在 $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的重铬酸钾（基准试剂）于 400 mL 烧杯中，加入 100 mL 水溶解，冷却至 20°C 后移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.2.13 钨酸钠溶液，250 g/L：称取 25 g 钨酸钠溶于适量的水中（若浑浊需过滤），加 5 mL 磷酸（4.2.5）用水稀释至 100 mL，混匀。

4.2.14 二苯胺磺酸钠指示剂溶液，2 g/L：将 0.2 g 二苯胺磺酸钠（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ）溶于少量水中，然后稀释至 100 mL。将该溶液贮存于棕色玻璃瓶中。

4.3 仪器和设备

4.3.1 酸式滴定管，50 mL，A 级，符合 GB/T 12805 规定。

4.3.2 称量勺，由非磁性材料或退磁的不锈钢制成。

4.3.3 永久磁铁，形状呈条形或圆柱形均可。规格：长 10 cm~12 cm（如太短可接铁管加长），直径 2 cm 左右，外面罩以底部封闭的玻璃管套或铜套（或等效装置）。确保套外磁场强度 $(900 \pm 100) \times 10^3 \times (4\pi)^{-1} \text{ A/m}$ 。

4.3.4 天平，感量：0.1 mg。

4.3.5 电热板，具温控功能，峰值温度大于 230°C ，控温精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

4.3.6 取样和制样

4.3.7 按照 GB/T 10322.1 规定进行制取实验室试样。一般试样粒度应小于 $100 \mu\text{m}$ 。当试样有赤铁矿化时，其粒度应小于 $75 \mu\text{m}$ 。

4.3.8 将实验室试样充分混匀，采用份样缩分法取样。按照 GB/T 6730.1 中的规定，将试样在 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度下干燥 2 h。

4.4 分析步骤

4.4.1 试料量

用称量勺（4.3.2）称取 0.20 g~0.50 g 试样（4.4.2），精确至 0.000 1 g。

4.4.2 空白试验

随同试样分析做空白试验（要求见 4.5.5），所有试剂需取自同一试剂瓶。

4.4.3 验证试验

随同试样分析同类型、或基体相近的标准物质，所有试剂需取自同一试剂瓶。

4.4.4 测定

4.4.4.1 磁选

将试料（4.5.1）置于直径 12 cm 培养皿（或 250 mL 烧杯）中，加入 20 mL 水将试料浸湿，用永久磁铁（4.3.3）接近水面磁选，将永久磁铁吸住的磁性部分用水冲洗接入另一培养皿（或烧杯）中；经过三次以上磁选直至没有磁性铁为止，将得到的磁性部分再反复进行磁选，以除掉夹带的非磁性矿物，将得到的磁性矿物转入 250 mL 烧杯中。

4.4.4.2 分解、还原

向盛有磁选试料的烧杯中加入15 mL盐酸(4.2.1)，盖上表面皿，温度保持在90℃~95℃加热至试料溶解。

注：若试料溶解过程中，溶液体积过小，可补加盐酸(4.2.1)。

溶解过程中不断滴加氯化亚锡溶液(4.2.7)，保持试液呈微黄色(三氯化铁)至磁性铁溶解完全。

应保证少部分铁(III)不被还原，如果溶液因为加入过量氯化亚锡溶液(4.2.7)而变为无色，可滴加高锰酸钾溶液(4.2.8)，直到溶液变为淡黄色。

取下后冷却至室温，用射水冲洗表面皿与烧杯内壁，加入50 mL水，加1 mL钨酸钠溶液(4.2.13)作指示剂，在不断搅拌下滴加三氯化钛溶液(4.2.9)至溶液呈蓝色。逐滴滴加重铬酸钾溶液(4.2.10)，以氧化过量的三氯化钛，直到溶液蓝色刚好消失。

4.4.4.3 滴定

立即加入10 mL 硫磷混酸(4.2.6)，加5滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液(4.2.14)，用重铬酸钾标准滴定溶液(4.2.12)滴定，当溶液由绿色至蓝绿色到变为稳定的紫色时为终点。

4.4.5 空白值的测定

与试样同时分析，采用相同的步骤和使用相同数量的试剂操作。4.5.4 中在加10 mL 硫磷混酸(4.2.6)之前，加入5.00 mL 硫酸亚铁铵溶液(4.2.11)，再加5滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液(4.2.14)，用重铬酸钾标准滴定溶液(4.2.12)滴定至终点(消耗体积数记为 V_1)。再加入5.00 mL 硫酸亚铁铵溶液(4.2.11)，再以重铬酸钾标准滴定溶液(4.2.12)滴定至终点(消耗体积数记为 V_2)，前后滴定消耗重铬酸钾标准滴定溶液体积之差 V_0 即为空白值($V_0=V_1-V_2$)。

4.5 结果计算与表示

按公式(1)计算试样中磁性铁含量(质量分数) ω ，数值以%表示。

$$\omega = \frac{c \times M \times (V - V_0)}{m \times 1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

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)；

M ——铁元素的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol) ($M=55.845$)；

V ——滴定试料溶液消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m ——试料的质量，单位为克(g)。

计算结果按GB/T 8170的规定修约到小数点后两位。

4.6 准确度

4.6.1 精密度

8家实验室对5个不同质量分数的试验样品开展精密度协作试验，表1给出了协作试验获得的与样品质量分数相关的重复性限(r)和再现性限(R)，可依据表1中给出的公式计算求得相应质量分数的重复性限(r)和再现性限(R)。

表1 磁性铁含量检测方法精密度技术参数表

检测组分	单位	水平范围(m)	重复性限(r)	再现性限(R)
磁性铁	%	2.52~46.90	$r = 0.074 \ 8 m^{0.383 \ 9}$	$R = 0.086 \ 2 m^{0.441 \ 9}$

在同一实验室，由同一检测人员使用相同的设备，按相同的测试方法(本文件给出的方法)，在短时间内对同一试验获得的两次独立测试结果的绝对值不超过重复性限(r) (置信概率95%)。

在不同实验室，由不同检测人员使用不同设备，按相同的测试方法(本文件给出的方法)，在短时间内对同一试验获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过再现性限(R) (置信概率95%)。

4.6.2 正确度

8家实验室对编号为GBW07271、GBW07275和GBW07272的标准物质开展了正确度协作试验，表2给出了协作试验获得的方法正确度参数。

表 2 磁性铁含量的检测方法正确度

统计参数	水平		
	GBW07271	GBW07275	GBW07272
标准值 %	10.0	18.5	46.9
测试平均值 %	9.95	18.45	46.83
检测方法的偏倚（ δ ） %	-0.05	-0.05	-0.07
$\delta - AS_R$ %	-0.10	-0.11	-0.16
$\delta + AS_R$ %	0.00	0.01	0.02

4.7 质量控制

- 4.7.1 每批次样品应至少分析 2 个实验室空白试样。
- 4.7.2 每批次样品至少按 20%的比例随机抽取重复分析试样进行测定，样品数量不超过 5 个时，重复分析数为 100%。重复分析结果的相对偏差应符合 DZ/T 0130.3 中相对偏差允许限的质量要求。
- 4.7.3 每批次样品至少通过分析 1 个同类型的有证标准物质进行验证，标准物质分析结果应符合 DZ/T 0130.3 中相对误差允许限的质量要求。

4.8 注意事项

- 4.8.1 严格控制磁铁场强，应使用特斯拉计来确保永久磁铁套外磁场强度 $(900 \pm 100) \times 10^3 \times (4\pi)^{-1} \text{ A/m}$ 。
- 4.8.2 用水冲洗永久磁铁吸住的磁性部分时不应直接冲向磁性试料，以免冲力过大，致使磁性部分试料损失。
- 4.8.3 最后得到的磁性部分，用水转入另外的 250 mL 烧杯中进行分解，可将磁性矿物冲入烧杯后，用磁铁在外侧吸住烧杯底部磁性矿物倾去水。
- 4.8.4 用氯化亚锡还原铁时，保持小体积和较高的酸度，避免氯化亚锡水解。
- 4.8.5 指示剂的加入量应一致，避免产生误差。二苯胺磺酸钠指示剂配制后，因放置时间太长变为蓝色时，不能使用。
- 4.8.6 三价铁能氧化指示剂，故加入硫磷混酸，使滴定产生的三价铁与磷酸生成稳定的配合物，降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原电位，避免三价铁对指示剂的氧化，而使滴定终点清晰稳定。但磷酸存在时，二价铁容易被氧化为三价铁，所以加入硫磷混酸后，不能放置过久，应在滴定前加入。

5 全铁的测定

5.1 方法原理

试样经氢氟酸和高氯酸酸溶分解，用盐酸复溶。若含残渣，样品过滤后用碳酸钠和过氧化钠在刚玉坩埚中熔融，浸出熔融物与主液合并。试液中大部分的三价铁由氯化亚锡还原，剩余的三价铁由三氯化钛还原。用稀重铬酸钾溶液氧化过量的还原剂。以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定还原的铁。根据重铬酸钾标准滴定溶液的消耗量计算全铁的含量。

5.2 试剂

警示——过氧化钠具有强烈的氧化性，不能与有机物等还原性物质接触，否则易发生燃烧和爆炸。过氧化钠的废料不得用纸或类似可燃物包裹后丢入废料箱内，应用水冲洗排入下水道内，以免自燃引起火灾。

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的规定的三级或以上分析实验室用水。

- 5.2.1 无水碳酸钠。
- 5.2.2 过氧化钠。
- 5.2.3 盐酸， $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ 。
- 5.2.4 盐酸，(1+1)：盐酸(5.2.3)与水体积混合比为1：1，混匀。
- 5.2.5 盐酸，(1+4)：盐酸(5.2.3)与水体积混合比为1：4，混匀。
- 5.2.6 氢氟酸， $\rho = 1.15 \text{ g/mL}$ 。
- 5.2.7 高氯酸， $\rho = 1.67 \text{ g/mL}$ 。
- 5.2.8 硫酸， $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ 。
- 5.2.9 硫酸，(5+95)：边搅拌边将50 mL硫酸(5.2.8)注入约400 mL水中，流水冷却至室温，用水稀释到1 L，混匀。
- 5.2.10 磷酸， $\rho = 1.70 \text{ g/mL}$ 。
- 5.2.11 硫磷混酸：边搅拌边将300 mL磷酸(5.2.10)注入约300 mL水中，再加300 mL硫酸(5.2.8)。流水冷却至室温，用水稀释到1 L，混匀。
- 5.2.12 氯化亚锡溶液，100 g/L：将100 g氯化亚锡晶体($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于200 mL的盐酸(5.2.3)中，通过水浴加热溶解。冷却溶液，并用水稀释至1 L。该溶液应贮存在装有少量锡粒的棕色玻璃瓶中。
- 5.2.13 高锰酸钾溶液，25 g/L：称取2.5 g高锰酸钾用少量纯水溶解并稀释至100 mL，混匀。
- 5.2.14 三氯化钛溶液，15 g/L：用9体积的盐酸(5.2.4)稀释1体积的三氯化钛溶液（约15%的三氯化钛溶液）。
- 5.2.15 重铬酸钾溶液，0.25 g/L：称取0.25 g重铬酸钾用少量纯水溶解并稀释至1 L，混匀。
- 5.2.16 硫酸亚铁铵溶液， $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.05 \text{ mol/L}$ ：称取19.7 g硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于硫酸(5.2.9)中，移入1000 mL容量瓶中，用硫酸(5.2.9)稀释至刻度，混匀。
- 5.2.17 重铬酸钾标准滴定溶液， $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.05000 \text{ mol/L}$ ：称取2.4516 g预先在 $120 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的重铬酸钾（基准试剂）于400 mL烧杯中，加入100 mL水溶解，冷却至 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 后移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。
- 5.2.18 钨酸钠溶液，250 g/L：称取25 g钨酸钠溶于适量的水中（若浑浊需过滤），加5 mL磷酸(5.2.10)用水稀释至100 mL，混匀。
- 5.2.19 二苯胺磺酸钠指示剂溶液，2 g/L：将0.2 g二苯胺磺酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$)溶于少量水中，然后稀释至100 mL。将该溶液贮存于棕色玻璃瓶中。

5.3 仪器和设备

- 5.3.1 刚玉坩埚，容量25 mL~30 mL。
- 5.3.2 酸式滴定管，50 mL，A级，符合GB/T 12805规定。
- 5.3.3 称量勺，由非磁性材料或退磁的不锈钢制成。
- 5.3.4 高温炉，温度适于控制在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ~ $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的范围。
- 5.3.5 天平，感量：0.1 mg。
- 5.3.6 电热板，具温控功能，峰值温度大于 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ，控温精度 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 5.3.7 聚四氟乙烯坩埚，容量100 mL。

5.4 取样和制样

- 5.4.1 按照GB/T 10322.1规定进行制取实验室试样。一般试样粒度应小于 $100 \text{ }\mu\text{m}$ 。
- 5.4.2 将实验室试样充分混匀，采用份样缩分法取样。按照GB/T 6730.1中的规定，将试样在 $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下干燥2 h。

5.5 分析步骤

5.5.1 试料量

用称量勺(5.3.3)称取 0.20 g ~ 0.50 g 试样(5.4.2)，精确至 0.0001 g 。

5.5.2 空白试验

随同试样分析做空白试验（要求见5.5.5），所有试剂需取自同一试剂瓶。

5.5.3 验证试验

随同试样分析同类型、或基体相近的标准物质，所有试剂需取自同一试剂瓶。

5.5.4 测定

5.5.4.1 试样的分解

将试料（5.5.1）置于聚四氟乙烯坩埚中，以少许水润湿，加入6 mL氢氟酸（5.2.6）和0.5 mL高氯酸（5.2.7），电热板230℃加热分解（经常摇动坩埚）。待试料蒸至尽干，取下，冷却。加入15 mL盐酸（5.2.3），加热溶解盐类。

若酸溶试料中含有未溶解残渣，则用中速滤纸过滤，将滤纸和残渣放入刚玉坩埚（5.3.1）中，干燥灰化。冷却后加入0.5 g无水碳酸钠（5.2.1）和2 g过氧化钠（5.2.2），混匀，并用少量过氧化钠（5.2.2）覆盖于表面，置于已升温至400℃的高温炉（5.3.4）中，再慢慢升温至700℃~750℃后熔融5 min~10 min至清亮，冷却。将刚玉坩埚置于盛有100 mL盐酸（5.2.5）的250 mL烧杯中，盖上表面皿，缓缓加热至试料溶解，洗出刚玉坩埚，将此溶液与酸溶部分合并。

5.5.4.2 还原

将按照5.5.4.1所得的溶液保持在90℃~95℃，用少量热水清洗表面皿和烧杯内壁。立刻滴加氯化亚锡溶液（5.2.12），还原三价铁离子，并不时搅动烧杯中的溶液，直到溶液保持淡黄色（三氯化铁）。

必须保证少部分三价铁离子不被还原，如果溶液因为加入过量氯化亚锡溶液（5.2.12）而变为无色，则必须滴加高锰酸钾溶液（5.2.13），直到溶液变为淡黄色。

用少量热水清洗烧杯内壁，至溶液体积不少于30 mL，加入1 mL钨酸钠溶液（5.2.18），在不断搅拌下滴加三氯化钛溶液（5.2.14）至溶液呈蓝色，滴加重铬酸钾溶液（5.2.15）至蓝色刚好消失。

5.5.4.3 滴定

立即加入10 mL硫磷混酸（5.2.11），加5滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液（5.2.19），用重铬酸钾标准滴定溶液（5.2.17）滴定至试液由绿色至蓝绿色到变为稳定的紫色时为终点。

5.5.5 空白值的测定

与试料同时分析，采用相同的步骤和使用相同数量的试剂操作。5.5.4中在加10 mL硫磷混酸（5.2.11）之前，加入5.00 mL硫酸亚铁铵溶液（5.2.16），再加5滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液（5.2.19），用重铬酸钾标准滴定溶液（5.2.17）滴定至终点（消耗体积数记为 V_1 ）。再加入5.00 mL硫酸亚铁铵溶液（5.2.16），再以重铬酸钾标准滴定溶液（5.2.17）滴定至终点（消耗体积数记为 V_2 ），前后滴定消耗重铬酸钾标准滴定溶液体积之差 V_0 即为空白值（ $V_0 = V_1 - V_2$ ）。

5.6 结果计算与表示

按公式（2）计算试样中全铁含量（质量分数） ω ，数值以%表示。

$$\omega = \frac{c \times M \times (V - V_0)}{m \times 1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

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）；

M ——铁元素的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=55.845$ ）；

V ——滴定试料溶液消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m ——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果按GB/T 8170的规定修约到小数点后两位。

5.7 准确度

5.7.1 精密度

8家实验室对5个不同质量分数的试验样品开展精密度协作试验，表3给出了协作试验获得的与样品质量分数相关的重复性限（*r*）和再现性限（*R*），可依据表3中给出的公式计算求得相应质量分数的重复性限（*r*）和再现性限（*R*）。

表 3 全铁含量检测方法精密度技术参数表

检测组分	单位	水平范围（ <i>m</i> ）	重复性限（ <i>r</i> ）	再现性限（ <i>R</i> ）
全铁	%	9.37~70.69	$r = 0.123m^{0.161\ 9}$	$R = 0.209m^{0.983\ 1}$

在同一实验室，由同一检测人员使用相同的设备，按相同的测试方法（本文件给出的方法），在短时间内对同一试验获得的两次独立测试结果的绝对值不超过重复性限（*r*）（置信概率95%）。
在不同实验室，由不同检测人员使用不同设备，按相同的测试方法（本文件给出的方法），在短时间内对同一试验获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*）（置信概率95%）。

5.7.2 正确度

8家实验室对编号为 GBW07105、GBW07275、GBW07218a 和 GBW(E)070187 的标准物质开展了正确度协作试验，表 4 给出了协作试验获得的方法正确度参数。

表 4 全铁含量的检测方法正确度

统计参数	水平			
	GBW07105	GBW07275	GBW07218a	GBW(E)070187
标准值 %	9.37	26.90	64.88	70.69
测试平均值 %	9.38	26.86	64.86	70.70
检测方法的偏倚（ δ ） %	0.01	-0.04	-0.02	0.01
$\delta - AS_R$ %	-0.03	-0.09	-0.06	-0.04
$\delta + AS_R$ %	0.05	0.01	0.02	0.06

5.8 质量控制

- 5.8.1 每批次样品应至少分析 2 个实验室空白试样。
- 5.8.2 每批次样品至少按 20%的比例随机抽取重复分析试样进行测定，样品数量不超过 5 个时，重复分析数为 100%。重复分析结果的相对偏差应符合 DZ/T 0130.3 中相对偏差允许限的质量要求。
- 5.8.3 每批次样品至少通过分析 1 个同类型的有证标准物质进行验证，标准物质分析结果应符合 DZ/T 0130.3 中相对误差允许限的质量要求。

5.9 注意事项

- 5.9.1 含石墨及有机碳高的试样，应事先灼烧除去，避免妨碍还原终点的观察。
- 5.9.2 硫铁矿需加硝酸使硫氧化，加快试样的分解。
- 5.9.3 砷、锑均能被氯化亚锡还原，又能被重铬酸钾氧化，使铁结果偏高。砷、锑含量高时，应将试样在 600℃灼烧除去挥发性的砷、锑化合物。
- 5.9.4 铜有时与铁共生，由于氯化亚锡能将二价铜还原为一价铜，一价铜能被重铬酸钾氧化，同时铜离子又能促使二价铁被空气中的氧所氧化。因此铜量大于 0.5mg 时，干扰铁的测定，应加入过量的氢氧化铵，使铁沉淀而铜则生成铜氨配离子留在溶液中。若试样经碱熔分离，应在水浸取的碱性溶液中，加入适量的氯化铵，使铁沉淀而与铜分离。
- 5.9.5 钼可被氯化亚锡还原而影响测定，钼被还原为钼蓝，它虽不被重铬酸钾氧化，但含量高时，钼蓝的颜色影响终点的辨别。试样经碱熔融，水浸取，过滤，钼和钼生成钼酸钠和钼酸钠留于溶液

中，从而达到分离的目的。钒、铬也可用这一方法分离。

5.9.6 镍、钴含量高时，由于离子本身具有颜色，使三价铁还原时不易观察。在溶液中加入过量氢氧化铵使铁生成氢氧化物沉淀，与镍、钴等金属离子分离。

5.9.7 用氯化亚锡还原铁时，保持小体积和较高的酸度，避免氯化亚锡水解。

5.9.8 指示剂的加入量应一致，避免产生误差。二苯胺磺酸钠指示剂配制后，因放置时间太长变为蓝色时，不能使用。

5.9.9 三价铁能氧化指示剂，故加入硫磷混酸，使滴定产生的三价铁与磷酸生成稳定的配合物，降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原电位，避免三价铁对指示剂的氧化，而使滴定终点清晰稳定。但磷酸存在时，二价铁容易被氧化为三价铁，所以加入硫磷混酸后，不能放置过久，应在滴定前加入。

附 录 A
(资料性)
实验室间试验结果的统计数据

本部分的统计数据是由8家实验室对5个水平试样的结果按GB/T 6379.2统计确定。磁性铁方法统计结果见表A.1，全铁方法统计结果见表A.2。

表 A.1 磁性铁实验室间试验统计结果表

样品的标识	1	2	3	4	5
参加试验室的数目	8	8	8	8	8
可接受结果的数目	8	8	8	8	8
平均值 (%)	9.95	18.45	46.83	28.91	2.52
实验室间方差 (s_L^2) (%)	0.0032	0.0049	0.016	0.0083	0.00074
重复性标准差 (s_r) (%)	0.077	0.086	0.11	0.095	0.034
重复性变异系数 (%)	0.77	0.47	0.23	0.33	1.35
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$) (%)	0.21	0.24	0.30	0.26	0.10
再现性标准差 (s_R) (%)	0.095	0.11	0.17	0.13	0.044
再现性变异系数 (%)	0.96	0.60	0.35	0.45	1.74
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$) (%)	0.27	0.31	0.46	0.37	0.12

表 A.2 全铁实验室间试验统计结果表

样品的标识	1	2	3	4	5
参加试验室的数目	8	8	8	8	8
可接受结果的数目	8	8	8	8	8
平均值 (%)	9.38	26.86	64.86	70.70	32.09
实验室间方差 (s_L^2) (%)	0.0024	0.0038	0.0024	0.0024	0.027
重复性标准差 (s_r) (%)	0.056	0.085	0.066	0.093	0.095
重复性变异系数 (%)	0.59	0.32	0.10	0.13	0.30
重复性限 (r) ($2.8 \times s_r$) (%)	0.16	0.24	0.19	0.26	0.27
再现性标准差 (s_R) (%)	0.074	0.11	0.083	0.11	0.19
再现性变异系数 (%)	0.79	0.39	0.13	0.15	0.59
再现性限 (R) ($2.8 \times s_R$) (%)	0.21	0.29	0.23	0.30	0.53

参 考 文 献

- [1] GB/T 601-2016 化学试剂 标准滴定溶液的制备[S].
 - [2] GB/T 6730.5-2022 铁矿石 全铁含量的测定 三氯化钛还原后滴定法[S].
 - [3] GB/T 6730.6-2016 铁矿石 金属铁含量的测定 三氯化铁-乙酸钠滴定法[S].
 - [4] GB/T 6730.65-2009 铁矿石 全铁含量的测定 三氯化钛还原重铬酸钾滴定法（常规方法）[S].
 - [5] DZ/T 0200-2020 矿产地质勘查规范 铁、锰、铬[S].
 - [6] DZ/T 0451-2023 地质实验测试标准方法研制技术导则[S].
 - [7] 《岩石矿物分析》编委会，岩石矿物分析 第四版 第二分册 岩石、非金属和黑色金属矿石分析[M].，北京：地质出版社，2011，738-739.
-