

ICS 73.060.10
D 31



中华人民共和国国家标准

GB/T 24190—2009

铁矿石 化合水含量的测定 卡尔费休滴定法

Iron ores—Determination of combined water—
Karl Fischer method

(ISO 7335:1987, MOD)

2009-07-08 发布

2010-04-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
铁矿石 化合水含量的测定
卡尔费休滴定法
GB/T 24190—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

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 25 千字
2009 年 10 月第一版 2009 年 10 月第一次印刷

*
书号：155066·1-38894 定价 18.00 元

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

前　　言

本标准修改采用 ISO 7335:1987《铁矿石 化合水含量的测定 Karl Fischer 法》(英文版)。

本标准与 ISO 7335:1987 比较,技术内容上主要有如下修改:

- 化合水定义按照《铁矿石和直接还原铁 术语》标准改为“在去除吸湿水后,在 950 ℃温度下加热时才可充分释放出的铁矿石中的那部分水量”。
- 增加卡尔费休溶液标定的方法及计算公式。
- 增加用标准物质标定卡尔费休溶液的方法和计算公式。
- 根据实际市售情况加热管尺寸规格改为 700 mm~800 mm。
- 增加磁搅拌器和搅拌子的材料和速率要求。
- 根据实际市售情况试样舟的尺寸规格改为 55 mm×20 mm×15 mm。
- 增加自动电位滴定仪的使用说明。
- 数值修约按 GB/T 8170 数值修约规则进行。
- ISO 7335:1987 的 8.2.2 分析值的验收方法中对铁矿石标准样品要求提供实验室间标准偏差和实验室间标准偏差,由于目前国内供应的标准样品没有标准样品验证的实验室间的标准偏差和验证的实验室内的标准偏差,一般只有标准样品的标准偏差 s 数据,使分析值验收不能执行该方式,因此决定采用标准样品的标准偏差替代标准样品的实验室间和实验室内标准偏差。因 ISO 关于原子吸收光谱法的测定标准,在 1998 年以后出版的标准版本中已采用标准样品的方差 $V_{(Ac)}$,故将 s 更改为 $V_{(Ac)}$ 。

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国铁矿石与直接还原铁标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:宝山钢铁股份有限公司。

本标准参加起草单位:嵊泗检验检疫局、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人:陈海岚、韩健、陈自斌、胡杰昊、金国宁、王晗、于成峰。

铁矿石 化合水含量的测定

卡尔费休滴定法

警告——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，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定用卡尔费休溶液滴定方法测定铁矿石中的化合水的含量。

本方法适用于化合水含量范围为 0.05%~10% (质量分数) 的天然铁矿石、铁精矿和造块，包括烧结产品。

注：术语“化合水”仅指在去除吸湿水后，在 950 °C 温度下加热时才可充分释放出的铁矿石中的那部分水量。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款经过本标准的引用而成为本标准的条款。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标准，然而，鼓励根据本标准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标准。

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 7764:1985)

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 10322.1 铁矿石机械取样和制样方法(GB/T 10322.1—2000, idt ISO 3082:1998)

GB/T 12805 实验室玻璃仪器 滴定管(GB/T 12805—1991, neq ISO 385:1984)

3 原理

在 105 °C 的加热炉内，在干燥的氮气气氛中加热预干燥试样，使吸湿水释放出来。继续在另一 950 °C 的炉内加热，用乙二醇-甲醇混合液收集释放的化合水。

用电位滴定法检测终点，以卡尔费休溶液测定化合水的含量。

4 试剂

分析中除另有说明外，只使用认可的分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水，符合 GB/T 6682 的规定。

4.1 干燥剂：硅胶，颗粒状，自提示蓝色。

4.2 干燥剂：粒度为 0.8 mm~1.25 mm 的无水高氯酸镁 [$Mg(ClO_4)_2$] 或其他合适的干燥剂。

注：高氯酸镁是一种强氧化剂，禁止与有机物接触。处理残留物时，需用大流量的水冲入污水槽。

4.3 氮气：经过滤的、预干燥的无油氮气，每升含氧量小于 10 μL，压力高于大气压大约 35 kPa。

4.4 乙二醇($OHCH_2-CH_2OH$)-甲醇(CH_3OH)混合液(1+1)：每次使用该混合溶液之前，均应测试游离水含量，如游离水分大于 0.05% (质量分数)，不宜使用。

注：无水乙二醇可代替该混合溶液使用。但在此情况下，卡尔费休溶液必须含适当量的甲醇。

4.5 卡尔费休溶液(2.5 mg/mL~3.0 mg/mL)：该溶液应在使用的当日用下列物质之一标定：

a) 水-甲醇标准溶液。

- b) 用微量注射器加纯水。
 - c) 一水合柠檬酸 [$\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]。
 - d) 酒石酸钠 [$(\text{CHOH} \cdot \text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]。
 - e) 相似或相同组分的标准物质/标准样品。

注：卡尔费休溶液(2.5 mg/mL~3.0 mg/mL)(4.5)需醇专用型，可在市场上买到。

4.5.1 用水-甲醇标准溶液或水标定：将适量的试剂 a), b)之一移入已被滴定到终点的吸收池内（微量注射器穿过橡胶隔膜加水），然后遵循 7.4.2 步骤滴定，按式(1)或式(2)计算出卡尔费休溶液的系数(F)，以 mg/mL 表示。

式中：

m_1 ——水-甲醇标准溶液[4.5a)]中水的质量,单位为毫克(mg);

V₁——滴定水-甲醇标准溶液[4.5a)]所消耗卡尔费休溶液(4.5)的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定甲醇标准溶液所消耗卡尔费休溶液(4.5)的体积,单位为毫升(mL)。

中武

m_2 ——加入的纯水(4.5.b)的质量,单位为毫克(mg);

V_3 ——滴定纯水时所消耗卡尔费休溶液(4.5)的体积,单位为毫升(mL)。

4.5.2 用酒石酸钠 $[(\text{CHOH}\cdot\text{COONa})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 标定：在取样器(5.14)中称取0.1 g酒石酸钠[4.5d]，称精确至0.0001 g，移去吸收池上的塞子，在几秒内迅速将它加到已被滴定到终点的吸收池中，然后再称量取样器(5.14)，通过减差确定酒石酸钠的质量(m_2)。

用卡尔费休溶液滴定加入的酒石酸钠,然后遵循 7.4.2 步骤滴定,直至终点电位保持 30 s 不变为止,记录卡尔费休溶液消耗的体积(V_1)。按式(3)计算出卡尔费休溶液的系数(F),以 mg/mL 表示。

武中。

V_1 ——标定时,卡尔费休溶液(4.5)消耗的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——酒石酸钠[4.5d]的质量,单位为毫克(mg);

0.1566——酒石酸钠[4.5d)]质量换算为水的质量系数。

4.5.3 相对应标准物质/标准样品进行标定

根据待测试样的化合水含量,选取同类型铁矿的标准物质/标准样品[4.5e)],按表1在取样器(5.14)中称取标准物质/标准样品,移入试样舟中,然后再称量取样器(5.14),通过减差确定标准物质/标准样品的质量(m_4),然后按照7.4.2及以后步骤进行测定,记录在950℃的加热炉加热释放化合水过程中卡尔费休溶液(4.5)所消耗的体积(V_5)。按式(4)计算出卡尔费休溶液的系数(F),以mg/mL表示。

武中

V_5 ——标定时,卡尔费休溶液(4.5)消耗的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——标准物质/标准样品[4.5e]的质量,单位为毫克(mg);

A——标准物质/标准样品中化合水的质量分数, %。

4.5.4 用一水合柠檬酸 [$\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] 标定：在取样器 (5.14) 中称取 0.1 g

一水合柠檬酸[4.5c)],称精确至0.0001g,移去吸收池上的塞子,在几秒内迅速将它加到已被滴定到终点的吸收池中,然后再称量取样器(5.14),通过减差确定柠檬酸的质量(m_c)。

用卡尔费休溶液滴定加入的一水合柠檬酸，然后遵循 7.4.2 步骤滴定，直至终点电位保持 30 s 不变为止，记录卡尔费休溶液消耗的体积(V_6)。按式(5)计算出卡尔费休溶液的系数(F)，以 mg/mL 表示。

武中。

V_6 ——标定时,卡尔费休溶液(4.5)消耗的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——一水合柠檬酸[4, 5c]的质量, 单位为毫克(mg);

0.0857——一水合柠檬酸[4-5c]质量换算为水的质量系数

5 仪器

适合的测量装置如图 1 所示(双炉串联型),或如图 2 所示(互换型)。

5.1 气体流量计:能测定 250 mL/min 的流速。

如果流速测量采用受压后压力下降方法(压降法),那么压力计的液体应是非挥发性油。

5.2 干燥塔(t_1 和 t_2):容积 250 mL, 分别盛放(4.1)和(4.2)干燥剂, 用于干燥通入加热管的氮气。

5.3 加热炉(f_1 和 f_2):加热炉按图 1 串联放置,或者用可移动炉按图 2 所示放置,它能套入加热管或者从加热管向外抽出。通过控制电流,至少能使炉子中两个 150 mm 的管区温度分别保持在 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 和 $950^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 。炉子温度应在加热管上方用高温计或温度计测量,或设备内置温度计测量并显示。

5.4 加热管:一种石英管按图1所示,长度约700 mm~800 mm,内径约30 mm,两端开口,内附一根外径约8 mm的石英长推杆。另一种按图2所示,石英管长约350 mm,一端封口,并内附一根外径约8 mm的细管,气体经由它朝出口方向流动。

5.5 试样舟:由惰性、稳定的材质制成,例如石英、铂、瓷制的。尺寸大约为 55 mm(长)×20 mm(宽)×15 mm(高)。原则上,份样量在 0.2 g~1 g 之间,装样量不超过 1 mg/mm^2 ;如份样为 3 g,装样量不超过 1.5 mg/mm^2

试样盘使用前应在 950 °C 灼烧，然后在干燥器中冷却并保存。

5.6 过滤器:将烧结金属、烧结玻璃过滤器,或类似的过滤器盘插入加热管和吸收池人口之间的软连接之外

5.7 软连接:已经发现某些类型的硅橡胶管透气,不适合使用,可用氯丁合成橡胶管。在干燥塔之后,气流线路应尽量用玻璃管连接。软管只用作玻璃部分之间的对接。

5.8 液速控制阀、针状阀置于流量计的出口端

5.9 吸收池:图3所示的玻璃容器。铂电板,滴定管以及气体的入口均必须是密不透气的,以防止湿气进入吸收池。

5.10 铂电极、或是一对、或为复式铂电极

5.11 磁力搅拌器和搅拌子、化学惰性材料、可调速率

5.12 电位滴定仪:适于卡尔费休溶液滴定,并配有微安培计($0 \mu\text{A} \sim 50 \mu\text{A}$),或者能指示电位滴定终点的同等仪器。

5.13 滴定管 罐量约 10 mL ~ 25 mL 符合 GB/T 12805 的滴定管。

5.14 取样器, 推荐采用石英材料, 内壁光滑, 配有同材质的帽

6 取样和制样

6.1 试验样

用于分析的试样,应按 GB/T 10322.1 取制样,粒度小于 $100 \mu\text{m}$ 。如果矿石化合水量高或含易氧化物,其试样粒度应小于 $160 \mu\text{m}$ 。

注: 化合水量高和易氧化物的取制样见 GB/T 6730.1。

6.2 预干燥试样的制备

试验样充分混合,取多个份样,采用份样缩分法制成具有代表性的试样。并按 GB/T 6730.1 中规定的在 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下干燥试样(这就是预干燥试样)。

7 步骤

7.1 测定次数

按附录 A,对一个预干燥试样至少独立测定二次。

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

按照表 1 称取相近量的预干燥试样(6.2),精确至 0.1 mg 。

表 1 试料称取量

试料的化合水含量(质量分数)/%	试料的质量/g
0.05~0.5	3.0
>0.5~2	1.0
>2~5	0.5
>5~10	0.2

注: 试样应在预干燥当日尽快取样称重,以免重新吸湿。

7.3 空白试验和验证试验

每次分析时,在相同条件下与矿石试样平行分析一个空白试验和一个同类型矿石的标准物质/标准样品。标准物质/标准样品也按 6.2 规定制成为预干燥试样。

注: 标准物质/标准样品应和分析样类型相同,为确保在分析步骤中无明显变化,两种材料的性质应足够相似。

当同时分析数个试样时,只要步骤相同,且所用试剂取自同一试剂瓶,空白值可由一个试验代表。

当同时分析数个同类型矿样时,可使用一个标准物质/标准样品的分析值。

7.4 测定

7.4.1 仪器调节

打开加热炉的开关,加热炉 1(f_1)温度设定为 105°C ,加热炉 2(f_2)温度设定为 950°C 。加热炉 1(f_1)内的加热管升温至 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$,以及加热炉 2(f_2)内的加热管升温至 $950^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$,并且在 7.4.1~7.4.4 步骤中均保持此温度。

调节氮气(4.3)流速,使通过系统流速大约为 250 mL/min 。关闭加热管的出口检查系统的漏气处。将加热管的出口再与吸收池人口相接,必要时重新调节流速。通气 10 min 清洗该系统,并且从 7.4.1~7.4.5 步骤均保持此流速。

取下吸收池塞子,用移液管移入 40 mL 乙二醇-甲醇混合液(4.4)或同等级的市售吸收液,塞紧人口塞。用自动滴定装置时,操作者需确保试剂容量遵循产品说明书。

注: 商品卡尔费休试剂包括两组(吸收剂和滴定剂),作为可选的乙二醇/甲醇吸收剂和滴定剂。

打开滴定仪和磁力搅拌器的开关,调节磁搅拌子速度,以确保充分混合溶液,在滴定过程中保持恒

定的搅拌速度。

7.4.2 滴定

用滴定管向吸收池中缓慢加入卡尔费休溶液(4.5)。由于过剩的卡尔费休溶液引起游离碘存在而导致电流迅速增加,指示终点接近状况。在此迅速变化点上选择一电流($30 \mu\text{A} \sim 40 \mu\text{A}$)作终点。继续滴定至此电流保持 30 s 为止。每隔 10 min 加一次卡尔费休溶液,直到恢复初测电流值并维持 30 s,它所需的增加量不大于 0.05 mL。

在全部实验和校正开始之前，应先将吸收液测定到此终点。

如果使用自动电位滴定仪、商品设备和商品试剂，滴定过程应遵循产品说明。

7.4.3 吸湿水的释放

将加热管的人口塞取下,把盛有预干燥试料(7.2)的试样舟放在通往加热去人口的加热管中,插入推杆

立刻按上人口塞,用推杆将试样舟移到低温炉(f_1)加热管加热区的中心,逐出试样的吸湿水和安放样舟时带入的大气中的水分。

30 min 之后,按 7.4.2 所叙进行滴定和重复滴定,间隔时间为 10 min。

注：试样在 950 ℃加热之前，应确定吸湿水已全部释放出来，即使是按 GB/T 6730.1 规定制备的预干燥试样也不例外。

如果使用自动电位滴定仪、商品设备和商品试剂，滴定过程应遵循产品说明书。

7.4.4 化合水的发尘和收集

将加热炉(f_2)温度调至 $950\text{ }^{\circ}\text{C}\pm20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 将试样舟移入加热管的加热区中心, 或者用另一座炉(f_2)($950\text{ }^{\circ}\text{C}\pm20\text{ }^{\circ}\text{C}$)来替换炉(f_1)($105\text{ }^{\circ}\text{C}$), 加热试样舟 15 min 。另外用小火焰或电干燥器将加热管冷的部分也加热到约 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 以便全部吸收冷凝水。

按 7.4.2 步骤,用卡尔费休溶液(4.5)滴定至终点。

如果使用自动电位滴定仪、商品设备和商品试剂，滴定过程应遵循产品说明书。

7.4.5 空白试验值

与7.4.1~7.4.4所述步骤完全一致,不带试样测定空白试验值。空白试验水的指示值不应大于 1.0 mg/h ($0.25\text{ mg}/15\text{ min}$)。

注：为了尽可能减少湿气、油脂等物质的污染，在标定和测定过程中，操作试样舟、取样器和加热管时必须带不掉纤维的棉质手套。

8 結果の表示

8.1 化合水计算

用式(6)计算化合水含量(质量分数) w_1 , 数值以%表示。计算到小数第四位。

武中

V——7.4.4 试样所消耗的卡尔费休溶液(4.5)的体积,单位为毫升(mL);

V_0 —7、4、5 空白试验所消耗的卡尔费休溶液(4.5)的体积,单位为毫升(mL);

E —卡尔费休溶液(4~5)系数,单位为毫克每毫升(mg/mL);

m —试料(7.2)的质量,单位为克(g)

8.2 分析结果的一般处理

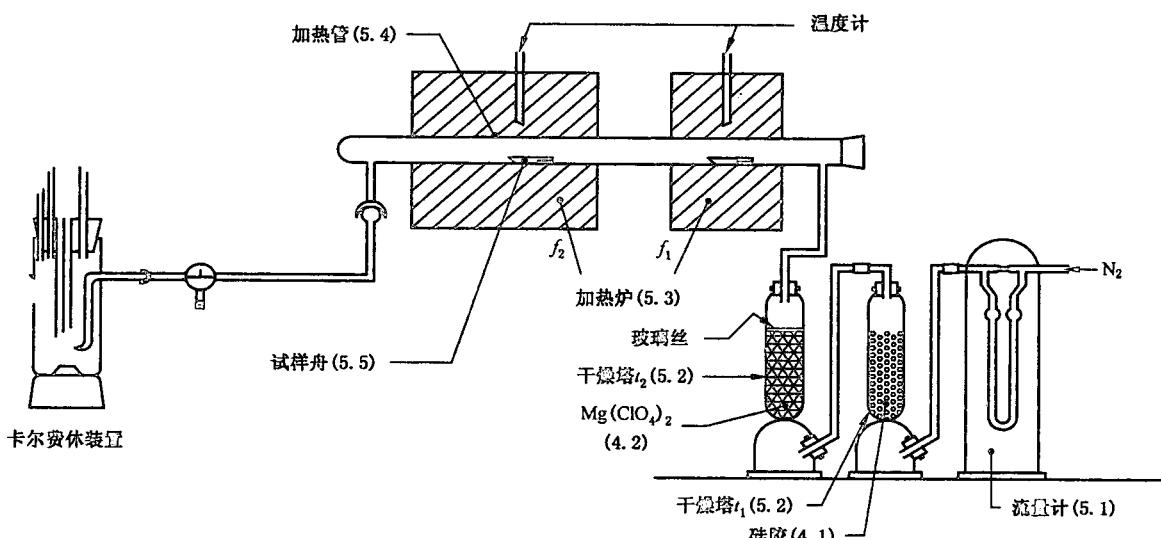
8.2.1 重复性和允许差

分析方法的精度由下列回归方程式表示。

9 试验报告

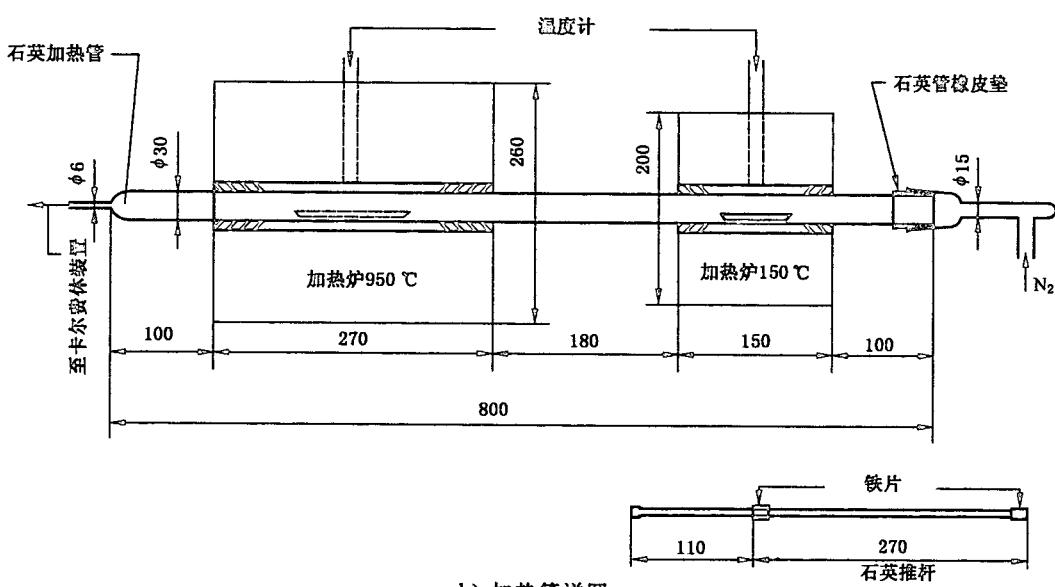
试验报告应包括下列信息：

- 测试实验室名称和地址；
- 试验报告发布日期；
- 本标准的编号；
- 试样本身必要的详细说明；
- 分析结果；
- 标准样品号和结果；
- 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。



a) 总体安装图

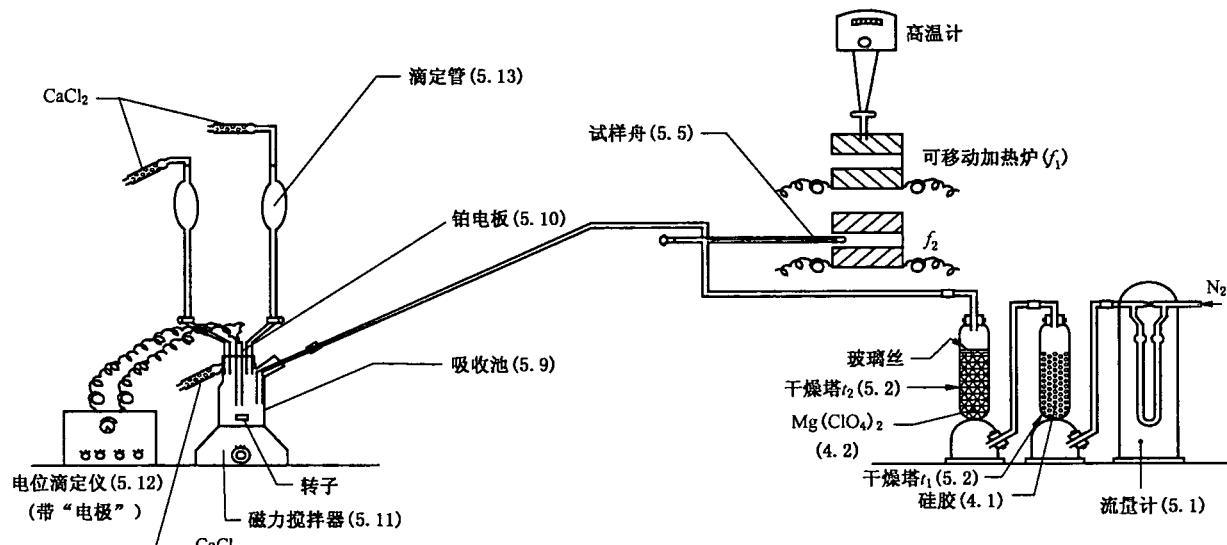
单位为毫米



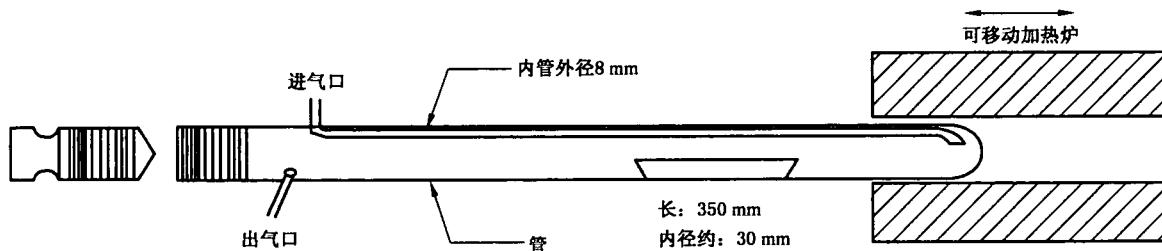
b) 加热管详图

注：除第5款中所规定的尺寸外，其余尺寸仅供参考。

图 1 卡尔费休测量装置示例(双炉串联型)



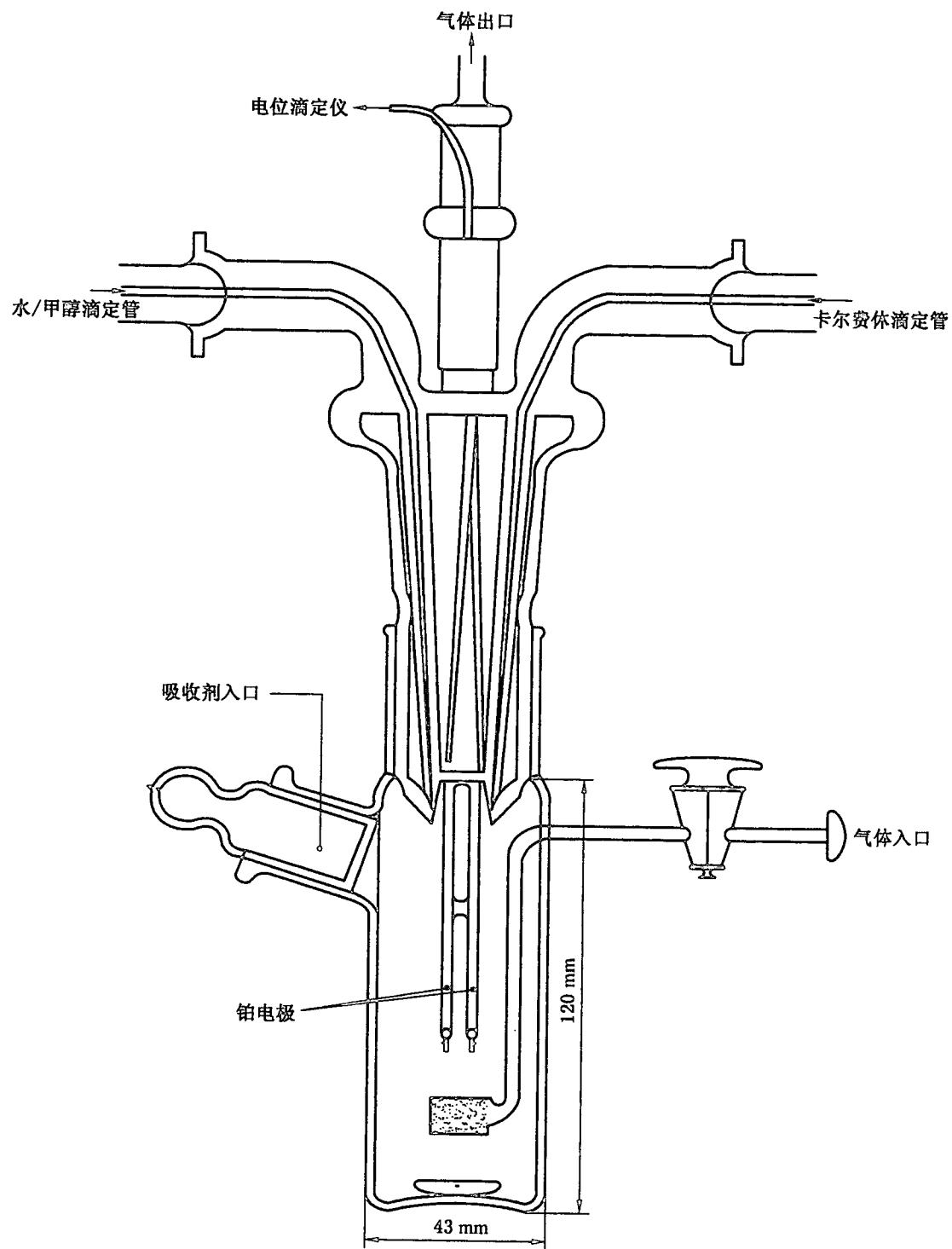
a) 总体安装图



b) 加热管 (5.4) 详图

注: 除第 5 款中所规定的尺寸外, 其余尺寸仅供参考。

图 2 卡尔费休测量装置示例(可互换炉型)

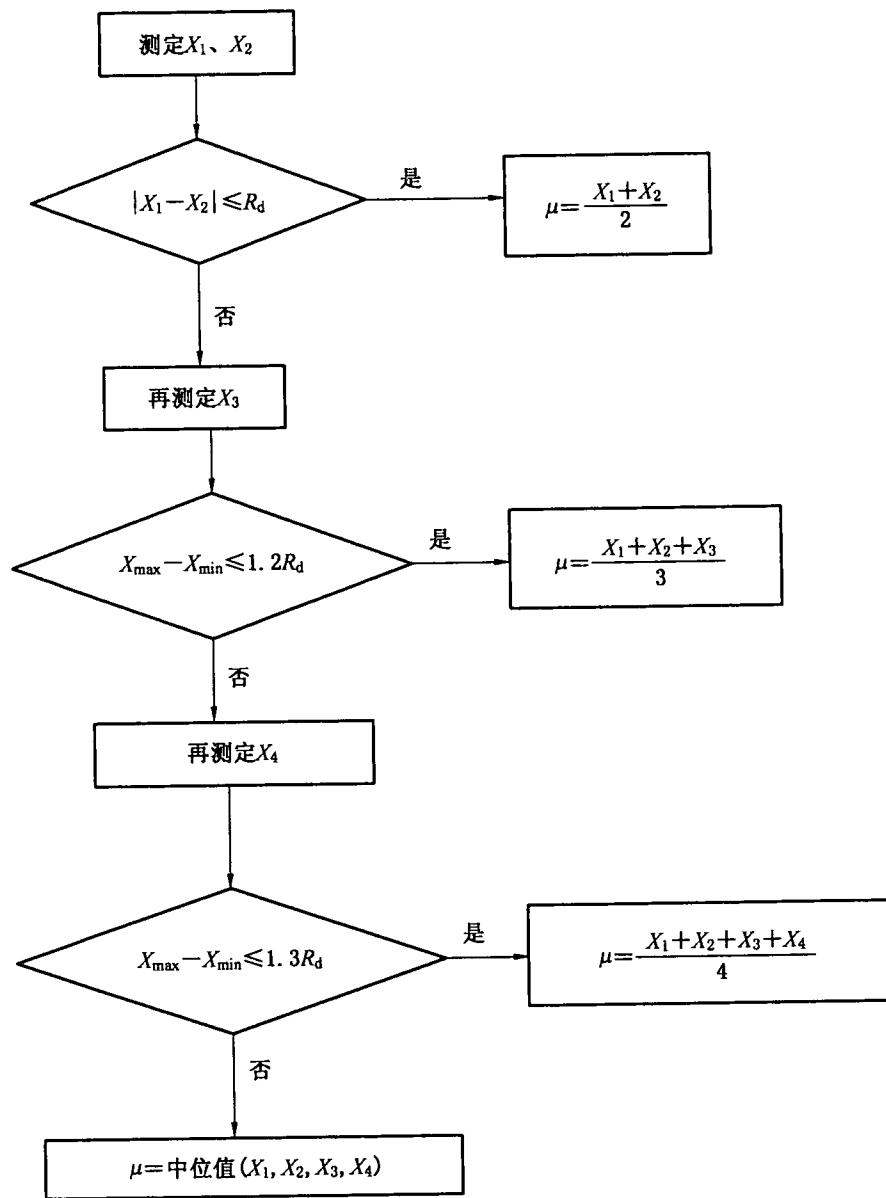


注：所示尺寸仅供参考。

图 3 卡尔费休吸收池示例

附录 A
(规范性附录)
试样分析值接受程序流程图

从独立的重复结果开始



注： R_d 见 8.2.1 中的定义。

附录 B
(资料性附录)
重复性和允许差公式推导

在 8.2.1 中的回归方程是于 1976 年~1980 年,由 6 个国家 16 个实验室对 6 个铁矿石样品进行国际共同分析试验结果统计得到的。

附录 C 中给出了精密度数据的处理图。

用于试验的试样列于表 B.1 中。

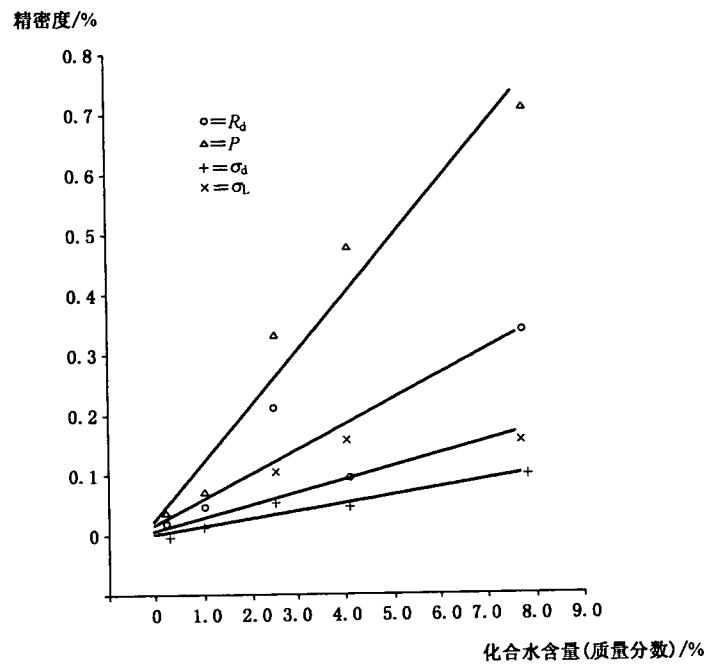
表 B.1 试样化合水含量

样 品	化合水(质量分数)/%
76-4 Marcona 球团矿	0.05
76-3 菲律宾铁砂	0.23
76-5 Algarrobo	1.34
76-19 印度矿	2.29
76-20 Rompin	4.14
76-21 Robe River	7.65

注 1: 国际试验报告和结果的分析统计(文献 ISO/TC 102/SC 2 N 601E, 1980 年 5 月)可在 ISO/TC 102/SC 2 或 ISO/TC 102 秘书处得到。

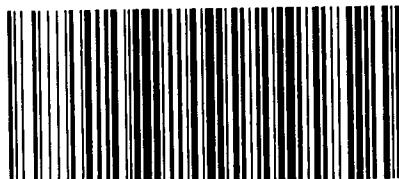
注 2: 统计分析按照 ISO 5725,精密度测试方法——实验室间重复性和再现性测定标准方法的原理进行。

附录 C
(资料性附录)
国际共同分析试验得到的精密度数据



注：本图是 8.2.1 的方程式图。

图 C.1 精密度对化合水含量 X 的最小二乘法拟合图



GB/T 24190-2009

版权专有 侵权必究

*

书号 : 155066 · 1-38894

定价 : 18.00 元