



中华人民共和国国家标准

GB/T 24583.1—2019
代替 GB/T 24583.1—2009

钒氮合金 钒含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法

Vanadium-nitrogen—Determination of vanadium content—
Ammonium ferrous sulfate titration method

2019-06-04 发布

2020-05-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 24583 钒氮合金的分析方法共分为 8 个部分：

- GB/T 24583.1 钒氮合金 钒含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法；
- GB/T 24583.2 钒氮合金 氮含量的测定 惰性气体熔融热导法；
- GB/T 24583.3 钒氮合金 氮含量的测定 蒸馏-中和滴定法；
- GB/T 24583.4 钒氮合金 碳含量的测定 红外线吸收法；
- GB/T 24583.5 钒氮合金 磷含量的测定 铈磷钼蓝分光光度法；
- GB/T 24583.6 钒氮合金 硫含量的测定 红外线吸收法；
- GB/T 24583.7 钒氮合金 氧含量的测定 红外线吸收法；
- GB/T 24583.8 钒氮合金 硅、锰、磷、铝含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本部分为 GB/T 24583 的第 1 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 24583.1—2009《钒氮合金 钒含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》。本部分与 GB/T 24583.1—2009 相比，主要技术变化如下：

- 修改了“规范性引用文件”(见第 2 章,2009 年版的第 2 章)；
- 增加了“仪器”(见第 5 章)；
- 修改了硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度及标定方法(见 4.11,2009 年版的 4.10)；
- 修改了试样的采取和制备方法(见第 6 章,2009 年版的第 6 章)；
- 修改了试料量(见 7.2,2009 年版的 6.1)；
- 修改了试料分解方法(见 7.5.1.1,2009 年版的 6.4)；
- 增加了过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法(见 7.5.2)；
- 修改了分析结果的确定和表示(见第 8 章,2009 年版的第 7 章)；
- 用实验室间精密度共同试验数据统计的重复性限 r 和再现性限 R 代替了允许差(见第 9 章,2009 年版的第 8 章)。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国生铁及铁合金标准化技术委员会(SAC/TC 318)归口。

本部分起草单位：攀钢集团有限公司、河钢股份有限公司承德分公司、国家钒钛制品质量监督检验中心、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人：杨新能、冯宗平、郑小敏、周开著、李兰杰、罗平、章伟、李小青、刘雅健、李秀峰、仲利、黄荣艳、杨大军、王娟、卢春生。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 24583.1—2009。

钒氮合金 钒含量的测定

硫酸亚铁铵滴定法

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 24583 的本部分规定了硫酸亚铁铵滴定法测定钒氮合金中的钒含量。
本部分适用于钒氮合金中钒含量的测定。测定范围(质量分数): $\geq 60.00\%$ 。

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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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

GB/T 20567 钒氮合金

3 原理

试料用硝酸、硫酸和磷酸混合酸溶解,在15%~25%硫酸介质中,用高锰酸钾溶液或过硫酸铵将钒(IV)氧化至钒(V)后,以N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定,根据硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗量计算试样中钒的含量。

4 试剂和材料

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规定的三级及三级以上蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。

4.1 过硫酸铵。

4.2 磷酸, $\rho=1.69\text{ g/mL}$ 。

4.3 硝酸, $\rho=1.42\text{ g/mL}$ 。

4.4 硫酸,1+1。

4.5 硫酸亚铁铵溶液,50 g/L。

称取5 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100 mL 硫酸(5+95)中,混匀。

- 4.6 高锰酸钾溶液, 25 g/L。
 4.7 尿素溶液, 100 g/L。
 4.8 亚硝酸钠溶液, 20 g/L。
 4.9 硫酸锰溶液, 10 g/L。
 4.10 重铬酸钾标准溶液, $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.070\ 00\ \text{mol/L}$ 。

称取 3.432 2 g 已在 120 °C 电烘箱中干燥至恒重的基准重铬酸钾, 置于 300 mL 烧杯中, 用水溶解, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 混匀。

- 4.11 硫酸亚铁铵标准滴定溶液, 约 0.07 mol/L。

4.11.1 配制

称取 27.45 g 硫酸亚铁铵 $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ 置于烧杯中, 溶于适量硫酸(5+95)中, 用硫酸(5+95)稀释至 1 000 mL, 混匀。

4.11.2 标定及指示剂的校正

分取 5.00 mL 重铬酸钾标准溶液(见 4.10)三份, 分别置于 500 mL 锥形瓶中, 依次加入 20 mL 硫酸(见 4.4), 5 mL 磷酸(见 4.2), 70 mL 水, 3 滴 *N*-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液(见 4.13), 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(见 4.11)滴定至溶液由紫红色变为亮黄绿色为终点, 不计消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积。再加 20.00 mL(V)重铬酸钾标准溶液(见 4.10)后, 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(见 4.11.1)滴定至溶液由紫红色变为亮黄绿色为终点, 记录消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积 V_1 。

按式(1)计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度。

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

式中:

c_1 ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

c ——重铬酸钾标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

V ——分取重铬酸钾标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定重铬酸钾标准溶液消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL)。

- 4.12 五氧化二钒溶液, 4.0 mg/mL。

称取 4.000 0 g 预先经 110 °C \pm 5 °C 烘 2 h 后并于干燥器中冷却至室温的五氧化二钒(含量不小于 99.95%), 置于 500 mL 烧杯中, 沿杯壁加约 10 mL 水湿润并摇散, 加入 100 mL 硫酸(见 4.4)加热溶解后, 取下冷却, 加 200 mL 水混匀, 冷却至室温后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 混匀。

- 4.13 *N*-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液, 2 g/L。

称取 0.2 g *N*-苯代邻氨基苯甲酸溶于少量水中, 加 0.2 g 碳酸钠, 低温加热溶解后, 加水至体积为 100 mL, 混匀。

5 仪器

分析中, 仅用通常的实验室仪器, 所用的滴定管、容量瓶、吸量管应分别符合 GB/T 12805、GB/T 12806 和 GB/T 12808 要求。

6 取样和制样

按照 GB/T 20567 的规定进行试样的采取和制备, 试样应全部通过 0.125 mm 筛孔。

7 分析步骤

7.1 测定次数

对同一试样,至少独立测定 2 次。

7.2 试料

称取试样 0.20 g,精确至 0.000 1 g。

7.3 空白值的测定

随同试料进行空白试验,试料按 7.5.1.1~7.5.1.2 或 7.5.2.1~7.5.2.2 分解和氧化,加 3 滴 *N*-苯代邻氨基苯甲酸指示剂(见 4.13),移取 20.00 mL 五氧化二钒标准溶液(见 4.12),按 7.5.1.3 进行滴定操作,消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积为 V_2 ,再移取 20.00 mL 五氧化二钒标准溶液(见 4.12),继续用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定,接近终点时,缓慢滴至溶液由紫红色变为亮黄绿色为终点,消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积为 V_3 。试料分析用试剂空白 $V_0 = V_2 - V_3$ 。

7.4 验证试验

随同试料分析同类型标准样品。

7.5 测定

7.5.1 高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定法

7.5.1.1 试料分解

将试料(见 7.2)置于 500 mL 锥形瓶中,沿瓶壁加少许水润湿试样,加入 5 mL 磷酸(见 4.2)、10 mL 硝酸(见 4.3)、40 mL 硫酸(见 4.4),加热至试料溶解完全并冒硫酸烟 2 min~3 min,取下冷却,沿壁加入约 100 mL 水,冷却至室温。

7.5.1.2 钒的氧化

于试液(见 7.5.1.1)中加 5 mL 硫酸亚铁铵溶液(见 4.5),放置 2 min,滴加高锰酸钾溶液(见 4.6)至稳定的紫红色,静置 5 min,加 10 mL 尿素溶液(见 4.7),滴加亚硝酸钠溶液(见 4.8)至红色消失并过量 1 滴~2 滴,放置 2 min。

7.5.1.3 滴定

加 3 滴 *N*-苯代邻氨基苯甲酸指示剂(见 4.13),立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(见 4.11)滴定至由紫红色变为亮黄绿色为终点。消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积为 V_4 。

7.5.2 过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法

7.5.2.1 试料分解

将试料(见 7.2)置于 500 mL 锥形瓶中,沿瓶壁加少许水润湿试样,加入 5 mL 磷酸(见 4.2)、10 mL 硝酸(见 4.3)、40 mL 硫酸(见 4.4),加热至试料溶解完全并冒硫酸烟 2 min~3 min,取下冷却,沿壁加入约 100 mL 水,冷却至室温。

7.5.2.2 钒的氧化

于试液(见 7.5.2.1)中加入 4 g~5 g 过硫酸铵(见 4.1),加入 5 mL 硫酸锰溶液(见 4.9),混匀,加热煮沸至冒大气泡后,再煮沸 2 min~3 min,取下冷却至室温。

7.5.2.3 滴定

加 3 滴 *N*-苯代邻氨基苯甲酸指示剂(见 4.13),立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(见 4.11)滴定至由紫红色变为亮黄绿色为终点。消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积为 V_4 。

8 分析结果的计算和表示

8.1 钒含量的计算

按式(2)计算钒的含量 w_v ,数值以质量分数(%)表示:

$$w_v = \frac{c_1(V_4 - V_0) \times 50.94}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- c_1 ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_4 ——滴定试料溶液所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料量,单位为克(g);
- 50.94——钒的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

8.2 分析结果的确定和表示

同一试样两次独立分析结果差值的绝对值不大于重复性限 r ,则取算术平均值作为分析结果。如果两次独立分析结果差值的绝对值大于重复性限 r ,则按照附录 A 的规定追加测量次数并确定分析结果。

分析结果按 GB/T 8170 将数值修约至小数点后两位。

9 精密度

本部分的精密度数据是在 2017 年由 8 个实验室对 5 个水平的钒含量进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的钒含量在 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下独立测定 3 次。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,确定的重复性限 r 和再现性限 R 见表 1。各实验室报出的原始数据参见附录 B。

表 1 精密度 %

钒含量(质量分数)	重复性限 r	再现性限 R
≥ 60.00	0.30	0.40

10 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 实验室名称和地址；
- b) 试验报告发布日期；
- c) 采用标准编号；
- d) 样品识别必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 结果的测定次数；
- g) 测定过程中存在的任何异常特性以及本部分中未规定而可能对试样或认证标样的分析结果产生影响的任何操作。

武汉市产品质量监督检验所
内部收藏

附录 A
(规范性附录)
试验样分析值接受程序流程图

图 A.1 为试样分析结果接受程序流程图。

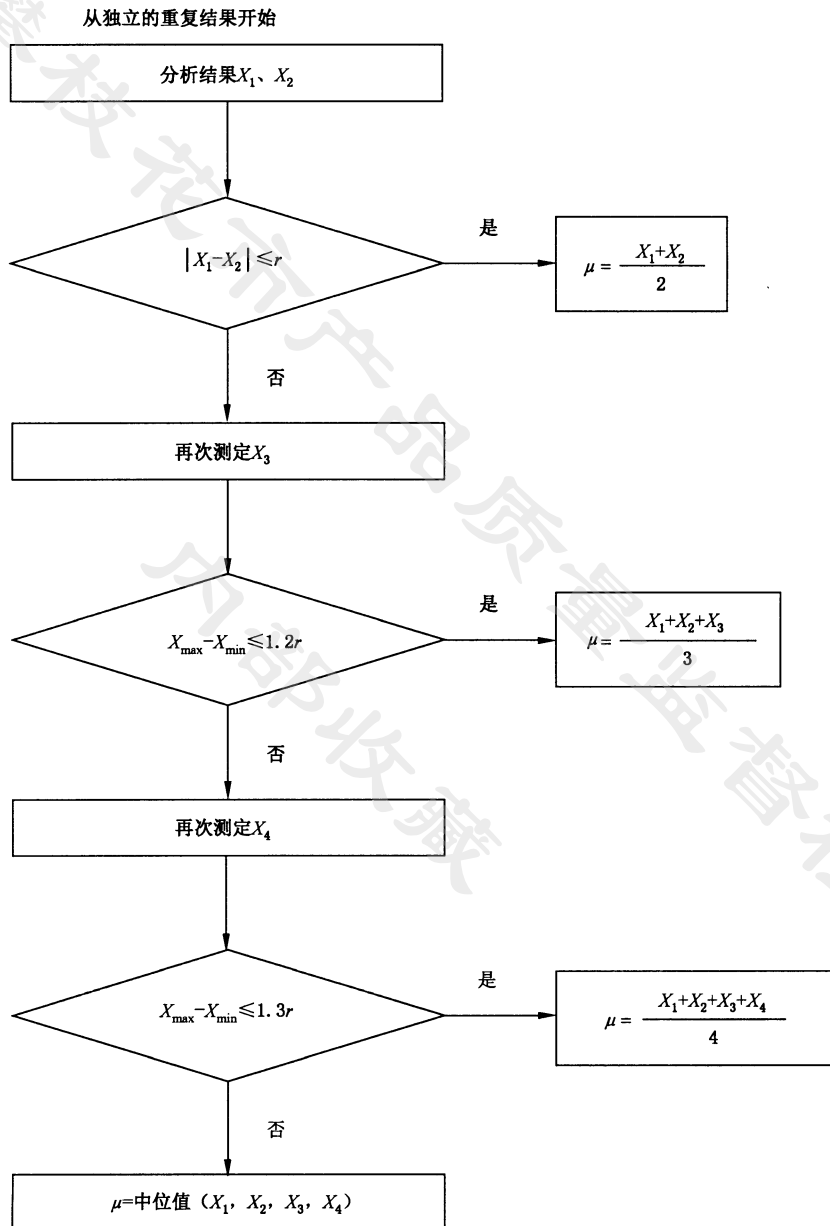


图 A.1 试验样分析值接受程序流程图

附 录 B
(资料性附录)
共同精密度试验原始数据

共同精密度试验原始数据见表 B.1、表 B.2。

表 B.1 高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定法精密度试验原始数据

样品	实验室测试钒含量(质量分数)/%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
水平 1	56.586	56.658	56.500	56.601	56.493	56.821	56.527	56.644
	56.545	56.623	56.448	56.520	56.581	56.904	56.671	56.642
	56.526	56.660	56.500	56.680	56.516	56.971	56.593	56.590
水平 2	70.078	70.113	70.071	70.021	69.854	69.998	69.920	70.122
	70.163	70.180	70.036	70.232	69.900	70.035	69.930	70.193
	70.168	70.183	70.151	70.161	69.871	70.100	70.020	70.141
水平 3	78.630	78.598	78.727	78.554	78.719	78.872	78.628	78.599
	78.615	78.583	78.639	78.605	78.688	78.915	78.752	78.510
	78.684	78.585	78.589	78.604	78.689	78.957	78.811	78.484
水平 4	79.537	79.525	79.556	79.551	79.296	79.440	79.411	79.248
	79.476	79.498	79.412	79.450	79.251	79.552	79.475	79.334
	79.477	79.520	79.588	79.502	79.239	79.598	79.387	79.334
水平 5	84.588	84.549	84.540	84.625	84.493	84.800	84.560	84.476
	84.677	84.675	84.566	84.732	84.591	84.910	84.550	84.580
	84.703	84.594	84.569	84.733	84.526	85.105	84.630	84.447

表 B.2 过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法精密度试验原始数据

样品	实验室测试钒含量(质量分数)/%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
水平 1	56.646	56.664	56.745	56.671	56.644	56.824	56.583	56.661
	56.687	56.666	56.642	56.670	56.605	56.896	56.496	56.601
	56.621	56.665	56.686	56.671	56.523	56.981	56.653	56.548
水平 2	70.066	70.116	70.091	70.134	69.854	69.987	69.840	70.099
	70.065	70.128	70.139	70.094	69.900	70.147	69.940	70.155
	70.137	70.168	70.016	70.174	69.871	70.155	69.890	70.283
水平 3	78.689	78.614	78.530	78.505	78.641	78.841	78.715	78.652
	78.670	78.591	78.540	78.525	78.655	78.967	78.644	78.714
	78.711	78.594	78.635	78.564	78.632	78.902	78.783	78.556

表 B.2 (续)

样品	实验室测试钒含量(质量分数)/%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
水平 4	79.481	79.499	79.454	79.522	79.232	79.458	79.364	79.300
	79.527	79.492	79.596	79.501	79.261	79.621	79.317	79.463
	79.525	79.518	79.501	79.452	79.255	79.600	79.444	79.348
水平 5	84.626	84.622	84.514	84.651	84.654	84.824	84.540	84.670
	84.666	84.676	84.542	84.622	84.415	84.956	84.620	84.710
	84.739	84.736	84.545	84.773	84.563	85.147	84.560	84.666

内部收藏 产品质量监督检验所