



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.57—2004

铁矿石 铬含量的测定 火焰原子吸收光谱法

Iron ores—Determination of chromium content—
Flame atomic absorption spectrometric method

(ISO 9685:1991, MOD)

2004-03-24 发布

2004-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准修改采用国际标准 ISO 9685:1991《铁矿石 镍和铬含量的测定 火焰原子吸收光谱法》。本标准与 ISO 9685:1991 比较,做了如下修改:

- a) ISO 9685:1991 是同时测定镍和铬含量,而本标准方法仅测定铁矿石中的铬含量。
- b) ISO 9685:1991 的“3 原理”中没有明确铬的测定波长 357.9 nm,本标准给以写明。
- c) ISO 9685:1991 的 7.5.3 条采用 0.8 g 无水碳酸钠和 0.4 g 四硼酸钠混合熔剂,在本标准中增加备注,说明如残渣较多,混合熔剂量增加至 2.4 g。
- d) ISO 9685:1991 的 8.2.2 条款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内标准偏差,由于目前国内供应的标准样品没有标准样品的实验室间标准偏差和实验室内标准偏差,一般只有标准偏差,而在 1998 年以后出版的有关铁矿石原子吸收光谱法 ISO 标准的相关部分则要求采用标准样品的方差 $V_{(Ac)}$,故本标准对分析值的验收方法采用新版铁矿石原子吸收光谱法标准中使用的标准样品方差 $V_{(Ac)}$ 的方法,来代替 ISO 9685:1991 中相应部分。

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。

本标准由冶金工业信息标准研究院归口。

本标准主要起草单位:宝山钢铁股份有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人:陈海岚、王晗、郭洪涛、陈自斌。

铁矿石 铬含量的测定

火焰原子吸收光谱法

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

本标准规定了火焰原子吸收光谱法测定铁矿石中铬含量。

本方法适用于天然铁矿石、铁精矿和烧结矿,包括烧结产品中铬含量测定。测定范围(质量分数):0.003%~0.100%。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通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 分析实验室用水规范和试验方法(neq ISO 3697:1987)

GB/T 6730.1 铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备(idt ISO 7764:1985)

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法(idt ISO 3082:1998)

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶(eqv ISO 1042:1983)

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管(eqv ISO 648:1977)

3 原理

用盐酸和硝酸溶解试料。以4-甲基-2-戊酮萃取分离滤液中大部分的铁。灼烧残渣,用氢氟酸和硫酸除去二氧化硅,再用四硼酸钠-碳酸钠混合熔剂熔融残渣,冷却后,用盐酸溶解熔块,合并主液中。在原子吸收光谱仪上用氧化亚氮-乙炔火焰,于波长357.9 nm处,测定铬的吸光度。将测得的试液的吸光度与铬校准溶液的吸光度相比较,得到铬含量。

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蒸馏水或与其纯度相当的水,符合GB/T 6682的规定。

4.1 碳酸钠(Na_2CO_3),无水。

4.2 四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$),无水。

4.3 四硼酸锂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$),无水。

4.4 4-甲基-2-戊酮(MIBK)。

4.5 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

4.6 硝酸(ρ 1.4 g/mL)。

4.7 氢氟酸(ρ 1.13 g/mL)。

4.8 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。

4.9 盐酸(2+1),以盐酸(4.5)稀释。

- 4.10 盐酸(1+1),以盐酸(4.5)稀释。
- 4.11 盐酸(2+100),以盐酸(4.5)稀释。
- 4.12 硝酸(1+1),以硝酸(4.6)稀释。
- 4.13 硫酸(1+1)以硫酸(4.8)稀释。
- 4.14 铬标准溶液 A(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),将 0.100 0 g 金属铬[纯度(质量分数) $>99.9\%$]溶解于 20 mL 盐酸(4.10)中,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。
- 4.15 铬标准溶液 B(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$),移取 100.00 mL 铬标准溶液 A(4.14)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

5 仪器

常用实验室仪器,包括单刻度容量瓶和单刻度移液管,分别符合 GB/T 12806 和 GB/T 12808 的规定。

- 5.1 铂坩锅,最小容量 25 mL。
- 5.2 高温炉。
- 5.3 分液漏斗,200 mL。
- 5.4 原子吸收光谱仪,配有氧化亚氮-乙炔燃烧器和铬空心阴极灯。

在仪器最佳条件下,使用的原子吸收光谱仪应达到下列指标:

- a) 最低灵敏度:铬校准溶液最高浓度的吸光度不小于 0.3。
- b) 工作曲线的线性:用同样的方法测定时,工作曲线顶部 20%与底部 20%浓度范围的斜率值(表示为吸光度的变化)之比不应小于 0.7。
- c) 最低稳定性:最高浓度校准溶液与零浓度校准溶液,经多次重复测定,吸光度的标准偏差与最高浓度校准溶液吸光度平均值之比应分别小于 1.5%和 0.5%。

注:因仪器型号而异,下列为推荐参数

- 铬空心阴极灯,灯电流 10 mA
- 波长,357.9 nm
- 氧化亚氮流量,9.5 L/min
- 乙炔流量,5 L/min
- 空气流量 ≈ 10 L/min

对上述气体流量不合适的系统,给出气体流量比率仍可能是一个有用的参数。

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高时,其粒度应小于 160 μm 。

6.2 预干燥试样的制备

充分混匀实验室试样,缩分法取样。按照 GB/T 6730.1 在 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下干燥试样。

7 分析步骤

警告:为避免氧化亚氮-乙炔点火、熄火可能引起的爆炸性伤害,必须按照仪器说明书要求操作仪器。

7.1 测量次数

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

称取 1.00 g 预干燥试样(6.2),精确至 0.000 2g。

注:称量试样应尽量快,以免试样再吸湿。

7.3 空白试验和验证试验

7.3.1 空白试验:随同试料分析做空白试验。

7.3.2 验证试验:随同试料分析同类型标准样品做验证试验。

7.4 测定

7.4.1 试料分解

将试料(7.2)置于 250 mL 高型烧杯中,用少量水湿润试料,加入 25 mL 盐酸(4.5),盖上表面皿,于 100℃ 电热板上加热溶解试料,持续 1 h 左右,溶液体积蒸发至约 10 mL。加入 5 mL 硝酸(4.6)、3 滴~5 滴硫酸(4.13),继续加热溶液蒸发近干,冷却后,加入 20 mL 盐酸(4.10),加热溶解盐类。稍冷,以慢速滤纸过滤到 200 mL 烧杯中,用温盐酸(4.11)洗涤表面皿和烧杯壁,用带橡皮头的玻璃棒擦下附着烧杯壁上的颗粒物,并将其全部转移到滤纸上。用温盐酸(4.11)洗涤残渣和滤纸,直到滤纸上无三氯化铁黄色为止,再用温水洗涤滤纸(3~4)次。滤液和洗液作为主液保存,保留残渣。

注 1:当不溶残渣量多时,将烧杯放在电热板上较高温度加热,溶解时溶液应保持不煮沸。

注 2:当试样中含有大量钡时,不加硫酸(4.10)。

注 3:为避免氯化物挥发,溶样时一定要盖表面皿,蒸发时可稍微移开表面皿。

7.4.2 分离铁

将主液加热,蒸发至近干,加 15 mL 盐酸(4.9)溶解盐类,转移至 200 mL 分液漏斗中,用 20 mL 盐酸(4.9)分数次洗涤烧杯,并全部洗入漏斗中。

加 50 mL 4-甲基-2-戊酮(4.4)于分液漏斗中,充分振荡 1 min,静置分层,将下层水相放入原烧杯中。加 10 mL 盐酸(4.9)至漏斗中,再次振荡 30 s,静置分层后,将下层水相放到原烧杯中,二次水相合并,弃去有机相。

慢慢加热烧杯中的溶液,驱赶溶液中的 4-甲基-2-戊酮,然后加入 5 mL 硝酸(4.6),并蒸发近干。加 20 mL 盐酸(4.10)溶解盐类,此溶液作为主液保存。

7.4.3 残渣处理

将 7.4.1 的残渣连同滤纸置于铂坩锅(5.1)中,低温干燥、灰化,在 500℃~800℃ 的高温炉中灼烧。冷却。加入 3 滴~4 滴硫酸(4.13)和 5 mL 氢氟酸(4.7),慢慢蒸发,除去二氧化硅。在 800℃ 下灼烧残渣几分钟,再冷却。然后加入 1.2 g 混合熔剂[由 0.8 g 无水碳酸钠(4.1)和 0.4 g 四硼酸钠(4.2)混合而成],于 1 000℃ 的高温炉(5.2)中熔融 15 min,直至熔清。

注 1:可以用四硼酸锂(4.3)代替四硼酸钠(4.2),在这种情况下,校准溶液和火焰设定溶液也相应使用四硼酸锂(4.3)。

注 2:残渣较多时,混合熔剂量可增加至 2.4 g。

取出坩锅冷却,加入 10 mL 盐酸(4.10),缓慢加热溶解盐类,合并于 7.4.2 主液中,加热除去二氧化碳,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。该溶液为最终待测溶液。

7.4.4 铬校准溶液的制备

分别向 6 个 200 mL 烧杯加入 30 mL 盐酸(4.10),3 滴~5 滴硫酸(4.13)、0.8 g 无水碳酸钠(4.1)和 0.4 g 四硼酸钠(4.2),加热去除二氧化碳,冷却至室温,转移至 100 mL 容量瓶中。

用移液管分别移取 0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.00 mL 铬标准溶液 A(4.14)或铬标准溶液 B(4.15)到上述容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。如表 1 所示:

表 1 校准溶液

溶液编号	铬标准溶液 A(4.14)/mL	铬含量/ μg	铬标准溶液 B(4.15)/mL	铬含量/ μg
0	0.00	0	0.00	0
1	1.00	1.00	1.00	0.10
2	3.00	3.00	3.00	0.30
3	5.00	5.00	5.00	0.50
4	7.00	7.00	7.00	0.70
5	10.00	10.00	10.00	1.00

7.4.5 测量

按照仪器操作说明书,固定燃烧器,点燃火焰,于铬波长 357.9 nm 处用铬含量最高浓度的校准溶液(7.4.4),调节气体流量和燃烧头,以得到最大吸光度,然后用水调零,按照浓度递增的顺序测量校准溶液和试液的吸光度。两次读数之间喷入水调零。

以铬校准溶液的吸光度扣除零含量铬校准溶液的吸光度,得到的净吸光度值为纵坐标,铬含量为横坐标绘制工作曲线。如果曲线呈线性,在工作曲线上根据试液的吸光度扣除空白试液的吸光度得到净吸光度,求得试液铬的含量。

8 结果计算

8.1 铬含量的计算

按式(1)计算试样中铬含量(质量分数) $w(\text{Cr})$,其数值以%表示:

$$w(\text{Cr}) = \frac{c \times 100}{m \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- c ——最终试液中的铬浓度,μg/mL;
- m ——试料的质量,g。

8.2 分析结果的一般处理

8.2.1 重复性和允许差

本分析方法的精密度由下列回归方程¹⁾表示:

$$R_d = 0.0493X + 0.0005 \dots\dots\dots(2)$$

$$P = 0.1022X + 0.0002 \dots\dots\dots(3)$$

$$\sigma_d = 0.0173X + 0.0002 \dots\dots\dots(4)$$

$$\sigma_L = 0.0344X \dots\dots\dots(5)$$

式中:

- X ——预干燥试样的铬含量,以质量分数表示,计算如下:
 - 实验室内,按公式(2)和(4)计算,其为两次重复测定结果的算术平均值;
 - 实验室间,按公式(3)和(5)计算,其为两个实验室最终结果(8.2.5)的算术平均值。
- σ_d ——实验室内重复测定的标准偏差;
- σ_L ——实验室间的标准偏差;
- R_d ——实验室内重复测定的允许差(重复性);
- P ——实验室间的允许差。

注 1) 参见附录 B 和附录 C。

8.2.2 分析结果的确定

按照附录 A 中步骤,根据公式(1)计算独立重复测量结果,与重复测定允许差(R_d)进行比较,来确定分析结果。

8.2.3 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之间的一致性。两个实验室按照 8.2.2 中规定的相同步骤报告结果后,计算:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2}$$

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 $|\mu_1 - \mu_2| \leq P$ (见 8.2.1), 最终结果是一致的。

8.2.4 分析值的验收

分析值的验收使用认证标准样品进行验证。步骤与以上所述相同。确认精密度后,实验室最终结果与标准值 A_c 比较。如:

a) $|\mu_c - A_c| \leq C$, 测量值与标准值之间无显著差异。

b) $|\mu_c - A_c| > C$, 测量值与标准值之间有显著差异。

式中:

μ_c ——标准样品的测量值;

A_c ——标准样品的标准值;

C ——该值取决于所使用标准样品的种类。

对通过实验室间确定的标准样品:

$$C = 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n} + V_{(A_c)}}$$

式中 $V_{(A_c)}$ 是标准值 A_c 的方差。

对仅有一个实验室确定的标准样品:

$$C = 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n}}$$

注: 除非已确证该标准值没有偏差, 否则不应采用此类标准样品。

8.2.5 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, 也可按附录 A 中的规定进行操作, 计算到小数点后第五位, 并按下列方法修约到小数点后第三位:

a) 当小数的第四位数字小于 5, 舍去此数, 第三位数字不变。

b) 当小数的第四位数字是 5, 而第五位数字不是 0, 或当小数的第四位数字比 5 大, 第三位数字进 1。

c) 当小数的第四位数字是 5, 而第五位数字是 0, 舍去 5, 第三位数字是 0、2、4、6、8 时, 第三位数字不变, 如果第三位数字是 1、3、5、7、9, 则第三位数字进 1。

8.3 氧化物换算系数

$$w_{(Cr_2O_3)}(\%) = 1.4615 w_{(Cr)}(\%)$$

9 试验报告

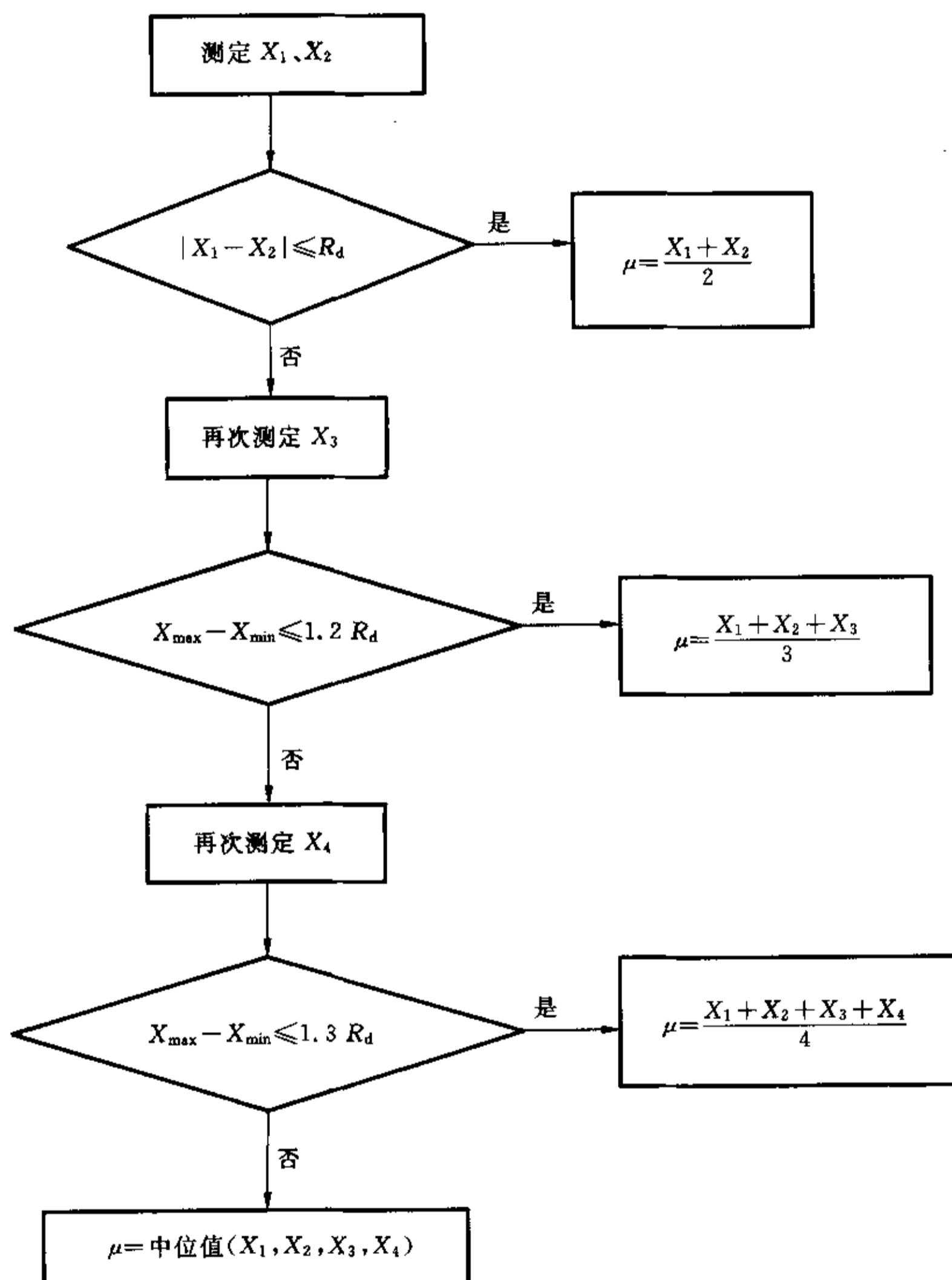
试验报告应包括下列信息:

a) 测试实验室名称和地址;

- b) 试验报告发布日期；
- c) 本标准的编号；
- d) 试样本身必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 标准样品名称和结果；
- g) 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 1986 年,由 6 个国家 15 个实验室对 5 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 试样的铬含量

试样	铬含量(质量分数)/%
Hamersley Hematite 铁矿石	0.004
Savage River pellets 铁矿石	0.012
Swaziland 铁矿石	0.056
Sintered 铁矿石	0.016
Inco-based 铁矿石	0.019

注 1: 国际试验报告和结果的分析统计(文献 ISO/TC 102/SC 2 N 842E, 1986 年 11 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 5725:1986, 精密度测试方法 实验室内重复性和再现性测定标准方法的原理进行(现已修订, 并出版了第 1, 2, 3, 4, 5, 6 部分)。

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

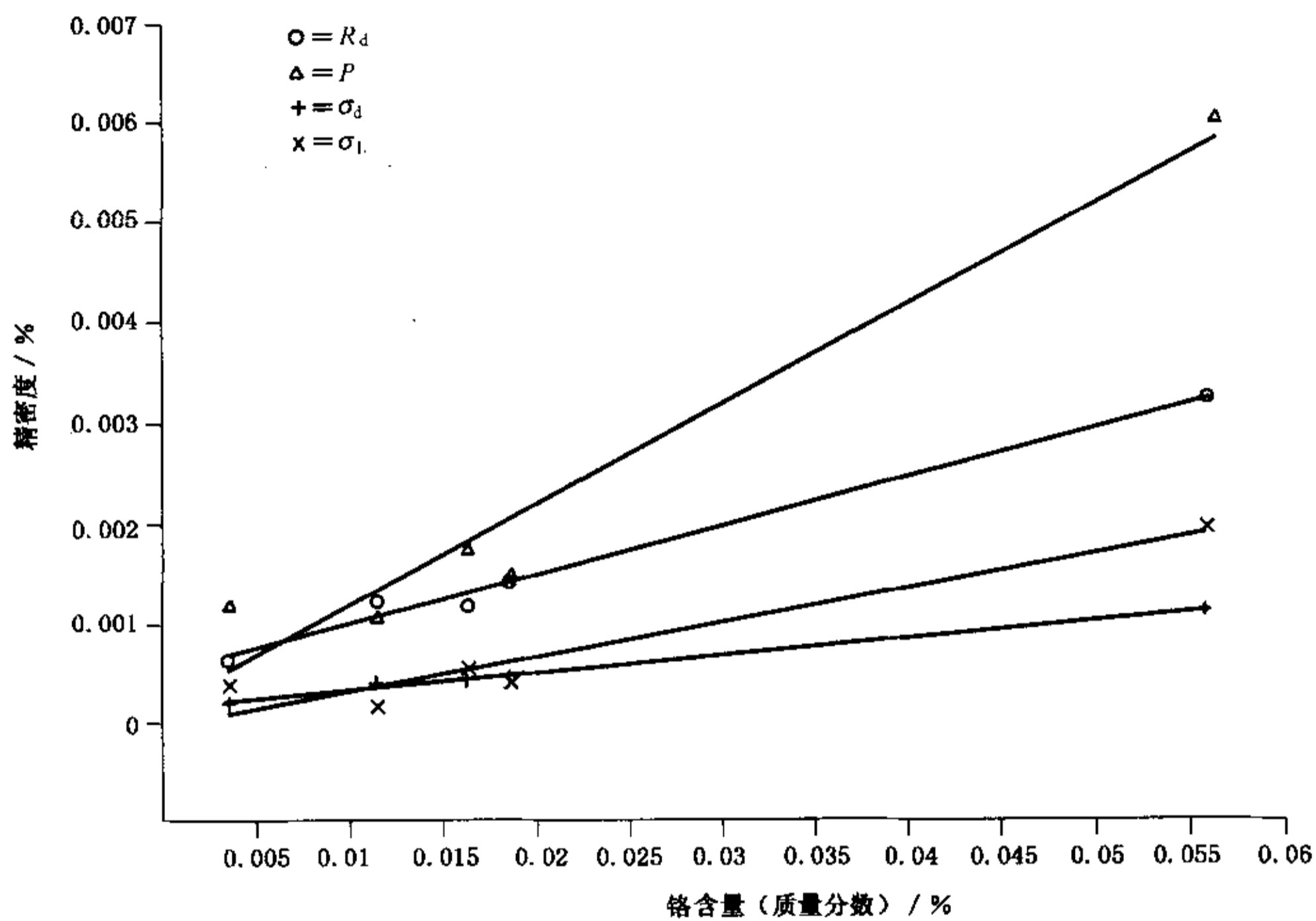


图 C.1 精密度对铬含量 X 的最小二乘法拟合图