



中华人民共和国国家标准

GB/T 3286.5—2014
代替 GB/T 3286.5—1998

石灰石及白云石化学分析方法 第 5 部分：氧化锰含量的测定 高碘酸盐氧化分光光度法

Method for chemical analysis of limestone and dolomite—
Part 5: The determination of manganese oxide content—
The periodate oxidation spectrophotometric method

2014-06-09 发布

2015-01-01 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

GB/T 3286《石灰石及白云石化学分析方法》分为九个部分：

- 第1部分：氧化钙和氧化镁含量的测定 络合滴定法和火焰原子吸收光谱法；
- 第2部分：二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和高氯酸脱水重量法；
- 第3部分：氧化铝含量的测定 铬天青S分光光度法和络合滴定法；
- 第4部分：氧化铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法和火焰原子吸收光谱法；
- 第5部分：氧化锰含量的测定 高碘酸盐氧化分光光度法；
- 第6部分：磷含量的测定 磷钼蓝分光光度法；
- 第7部分：硫含量的测定 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法、高频燃烧红外吸收法和硫酸钡重量法；
- 第8部分：灼烧减量的测定 重量法；
- 第9部分：二氧化碳含量的测定 烧碱石棉吸收重量法。

本部分为GB/T 3286的第5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 3286.5—1998《石灰石、白云石化学分析方法 氧化锰量的测定》。

本部分与GB/T 3286.5—1998相比，主要技术变化如下：

- 将标准名称改为《石灰石及白云石化学分析方法 第5部分：氧化锰含量的测定 高碘酸盐氧化分光光度法》；
- 规范性引用文件取消了引用标准年号，并增加了部分引用标准；
- 进行了实验室间精密度共同试验，用统计得到的重复性限 r 和再现性限 R 代替了“允许差”；
- 更改了部分文字表达方式。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国钢标准化技术委员会(SAC/TC 183)归口。

本部分起草单位：武汉钢铁(集团)公司、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人：闻向东、陈士华、邵梅、张穗忠、曹宏燕、朱友发、吴立新、仇金辉、高建平、王姜维。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 3286.5—1984、GB/T 3286.5—1998。

石灰石及白云石化学分析方法

第5部分：氧化锰含量的测定

高碘酸盐氧化分光光度法

警告：使用本部分的人员应有正规实验室工作实践经验。本部分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 3286 的本部分规定了用高碘酸盐氧化分光光度法测定氧化锰含量。

本部分适用于石灰石、白云石中氧化锰含量(以 MnO 量计)的测定，也适用于冶金石灰中氧化锰含量的测定。测定范围(质量分数)：氧化锰含量 $0.005\% \sim 0.50\%$ 。

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 2007.2 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法

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

3 原理

试样经高温灼烧，用盐酸、高氯酸分解，高氯酸冒烟。于磷酸介质中，在加热条件下用高碘酸盐将二价锰氧化为七价锰，于分光光度计波长 525 nm 处测量吸光度。

4 试剂

4.1 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 规定的三级以上蒸馏水或其纯度相当的水。

4.2 盐酸， $1+1$ 。

4.3 高氯酸， $\rho=1.67\text{ g/mL}$ 。

4.4 磷酸， $1+1$ 。

4.5 高碘酸钠(钾)溶液， 20 g/L 。

称取 10 g 高碘酸钠(钾)于烧杯中，加 300 mL 水，加 20 mL 硝酸(1+1)，温热溶解，以水稀释至 500 mL ，混匀。

注：配制高碘酸钾溶液冷却至室温时，室温较低可能有少许晶体析出，不影响分析结果。

4.6 亚硝酸钠溶液,10 g/L。

4.7 不含还原性物质的水:每 1 000 mL 分析用水中加 5 mL 硝酸(1+1),5 mL 高碘酸钠(钾)溶液(4.5),加热煮沸数分钟,冷却备用。

4.8 氧化锰标准溶液

4.8.1 称取 0.774 5 g 金属锰[质量分数不低于 99.9%,预先用硫酸(5+95)处理,溶解表面氧化物,以水洗净,再以无水乙醇或乙醚浸洗 3~4 次,自然干燥后使用]于 250 mL 烧杯中,加 20 mL 硝酸(1+1),加热溶解,驱尽氮氧化物,冷却。溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。1.00 mL 此溶液含 1.00 mg 氧化锰。

4.8.2 移取 50.00 mL 氧化锰标准溶液(4.8.1)于 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。1.00 mL 此溶液含 100.0 μ g 氧化锰。

5 仪器

分析中,仅用通常的实验室仪器、设备。

6 制样

6.1 按照 GB/T 2007.2 制备试样。

6.2 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。

6.3 石灰石、白云石试样分析前在 105 $^{\circ}$ C~110 $^{\circ}$ C 干燥 2 h,置于干燥器中冷却至室温。

6.4 冶金石灰试样的制备应迅速进行,制成后试样立即置于磨口瓶或塑料袋中密封,于干燥器中保存,分析前试样不进行干燥。

7 分析步骤

7.1 测定次数

对同一试样(6.3 或 6.4),至少独立测定两次。

7.2 试料量

按表 1 称取试料,精确至 0.000 1 g。对冶金石灰,应快速称取试料。



表 1 试料称取量

氧化锰含量(质量分数)/%	试料量/g
≤ 0.10	1.00
$> 0.10 \sim 0.50$	0.25

7.3 空白试验

随同试料做空白试验。

7.4 试料分解和试液制备

7.4.1 将试料(7.2)置于光洁的瓷坩埚中,放入炉温低于 300 $^{\circ}$ C 的高温炉中,逐渐升温至 950 $^{\circ}$ C~

1 000 ℃,并保持 30 min。取出坩埚,冷却。将灼烧后的试料小心转移至 100 mL 烧杯中,用水湿润。

注:也可将测定灼烧减量后的灼烧残留物作为本方法测定的试料,将其小心转移至 100 mL 烧杯中,用水湿润。

7.4.2 加 15 mL 盐酸(4.2)、5 mL 高氯酸(4.3),加热分解,加热蒸发至冒高氯酸白烟,继续蒸发至溶液体积约为 1 mL~2 mL,冷却。

7.4.3 加 10 mL 水,加热溶解盐类。用中速滤纸过滤于 150 mL 锥形瓶中,用热水洗涤烧杯和滤纸各 4~5 次,控制溶液体积在 40 mL~50 mL。

7.4.4 加 20 mL 磷酸(4.4)、10 mL 高碘酸钠(钾)溶液(4.5),低温加热至沸,并在微沸状态下保持 3 min~4 min,冷却。将溶液移入 100 mL 容量瓶中,用不含还原性物质的水(4.7)稀释至刻度,混匀。

7.5 测定

将显色液倒入适当吸收皿中,于另一吸收皿中预置 1~2 滴亚硝酸钠溶液(4.6),将剩余的显色液倒入,以此作为参比溶液,于分光光度计波长 525 nm 处测量显色溶液吸光度。将试料溶液的吸光度减去空白试验溶液的吸光度,在校准曲线上查得相应的氧化锰量。

7.6 校准曲线的绘制

分取 0 mL、0.50 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 氧化锰标准溶液(4.8.2),分别置于数个 150 mL 锥形瓶中,加 2 mL 高氯酸(4.3),用水稀释至 40 mL~50 mL,以下按 7.4.4 操作。用试剂空白作参比,于分光光度计波长 525 nm 处测量吸光度。以氧化锰含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

8 分析结果计算及其表示

8.1 分析结果的计算

按式(1)计算氧化锰的质量分数:

$$w_{\text{MnO}} = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_{MnO} ——氧化锰的质量分数,%;

m_1 ——从校准曲线上查得的氧化锰含量,单位为克(g);

m ——试料量,单位为克(g)。

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如不大于重复性限 r 值,则取其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 r 值,则按附录 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 修约,当分析结果大于或等于 0.10% 时,将数值修约到两位小数,当分析结果小于 0.10% 时,将数值修约到三位小数。

9 精密度

精密度数据是在 2012 年由 8 个实验室对氧化锰含量的 5 个不同水平试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的氧化锰含量在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,统计结果表明氧化锰质量分数与其重复性限 r 和再现性限 R 间分别存在对数函数关

系,函数关系式计算结果见表 2。精密度函数关系式见附录 B 表 B.1。

表 2 氧化锰的精密度

氧化锰的质量分数/%	重复性限 r	再现性限 R
0.005	0.002	0.002
0.010	0.002	0.003
0.020	0.003	0.004
0.030	0.004	0.005
0.040	0.005	0.006
0.050	0.006	0.007
0.10	0.010	0.012
0.20	0.014	0.020
0.40	0.023	0.030
0.50	0.026	0.035

氧化锰质量分数在表 2 给出的数值之间,重复性限 r 、再现性限 R 可采用线性内插法求得。

在重复性条件下,获得的两次独立分析结果差值的绝对值不大于重复性限 r ,出现大于重复性限 r 的概率不大于 5%;

在再现性条件下,获得的两次独立分析结果差值的绝对值不大于再现性限 R ,出现大于再现性限 R 的概率不大于 5%。对冶金石灰试样,不作实验室间再现性限的要求。

精密度共同试验的原始数据见表 B.2。

10 试验报告

- 试验报告应包括下列内容:
- a) 识别样品、实验室和分析日期等资料;
 - b) 引用标准;
 - c) 遵守本部分规定的程度;
 - d) 分析结果及其表示;
 - e) 测定中观察到的异常现象;
 - f) 本部分未规定的操作,或任何可能影响结果的操作。

附 录 A
(规范性附录)
试样分析结果接受程序流程图

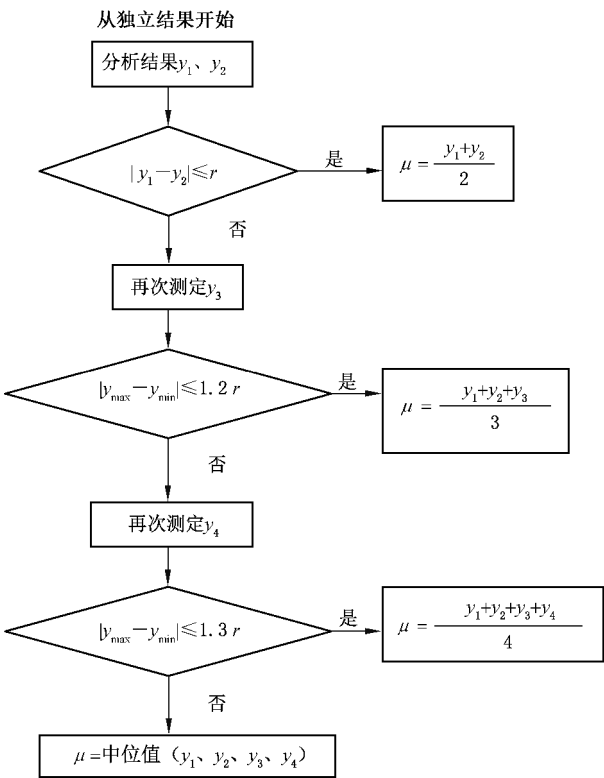


图 A.1

附 录 B
(资料性附录)

精密度试验函数关系式及原始数据

精密度数据是在 2012 年由 8 个实验室对氧化锰含量的 5 个水平试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的氧化锰含量在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,所确定的精密度函数关系式见表 B.1。测量的原始数据如表 B.2。

表 B.1 测定氧化锰精密度函数关系式

氧化锰的质量分数/%	重复性限 r	再现性限 R
0.005 8~0.43	$\lg r = -1.384\ 3 + 0.672\ 4 \lg m$	$\lg R = -1.254\ 0 + 0.692\ 7 \lg m$
注: m 是两个分析结果的平均值(质量分数)。		

表 B.2 测定氧化锰精密度试验原始数据

实验室	氧化锰质量分数/%				
	1	2	3	4	5
1	0.005 98	0.013 0	0.031 2	0.135	0.421
	0.004 54	0.013 3	0.031 5	0.137	0.420
	0.005 48	0.012 6	0.030 8	0.133	0.425
2	0.005 42	0.009 88	0.030 8	0.123	0.434
	0.005 76	0.011 9	0.029 2	0.128	0.419
	0.005 53	0.013 0	0.028 3	0.132	0.437
3	0.005 60	0.012 5	0.031 5	0.131	0.430
	0.005 40	0.012 6	0.031 0	0.130	0.431
	0.005 50	0.012 6	0.030 8	0.127	0.432
4	0.006 38	0.012 8	0.030 3	0.128	0.432
	0.006 23	0.012 4	0.030 0	0.125	0.430
	0.006 07	0.012 9	0.030 8	0.130	0.436
5	0.003 03	0.014 2	0.028 1	0.121	0.428
	0.004 58	0.013 8	0.028 2	0.128	0.440
	0.004 65	0.016 1	0.027 1	0.135	0.446
6	0.006 05	0.012 5	0.028 1	0.127	0.419
	0.005 58	0.012 0	0.029 3	0.132	0.430
	0.005 46	0.012 4	0.028 5	0.134	0.442

表 B.2 (续)

实验室	氧化锰质量分数/%				
	1	2	3	4	5
7	0.005 81	0.011 9	0.031 7	0.122	0.420
	0.005 05	0.010 1	0.029 3	0.129	0.414
	0.006 2	0.011 4	0.028 2	0.118	0.429
8	0.005 2	0.010 6	0.030 2	0.136	0.406
	0.006 2	0.013 2	0.027 3	0.132	0.413
	0.005 7	0.012 2	0.028 3	0.120	0.417

