



中华人民共和国国家标准

GB/T 3286.1—2012
代替 GB/T 3286.1—1998

石灰石及白云石化学分析方法 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

Methods for chemical analysis of limestone and dolomite—Part 1: The determination of calcium oxide and magnesium oxide content—The complexometric titration method and the flame atomic absorption spectrometric method

2012-11-05 发布

2013-05-01 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

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：氧化锰量的测定；
- 第6部分：磷量的测定；
- 第7部分：硫量的测定；
- 第8部分：灼烧减量的测定；
- 第9部分：二氧化碳量的测定。

本部分为GB/T 3286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 3286.1—1998《石灰石、白云石化学分析方法 氧化钙量和氧化镁量的测定》。

本部分与GB/T 3286.1—1998相比较，主要进行了如下修改：

- 将标准名称改为《石灰石及白云石化学分析方法 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》；
- 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；
- 对样品稀释倍数、氯化铈用量等技术条件进行了修改。

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、张穗忠、邵梅、曹宏燕、文斌、赵希文、仇金辉、高建平。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 3286.1—1982、GB/T 3286.1—1998；
- GB/T 3286.11—1993。

石灰石及白云石化学分析方法

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

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 的本部分规定了用络合滴定法测定氧化钙、氧化镁含量和用原子吸收光谱法测定氧化镁含量。

本部分适用于石灰石、白云石中氧化钙含量和氧化镁含量的测定,也适用于冶金石灰中氧化钙含量和氧化镁含量的测定。络合滴定法,测定范围(质量分数):氧化钙含量大于 20%,氧化镁含量大于 2.5%;原子吸收光谱法,测定范围(质量分数):氧化镁含量 0.1%~2.5%。

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 3286.2 石灰石及白云石化学分析方法 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

GB/T 3286.3 石灰石及白云石化学分析方法 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

GB/T 3286.4 石灰石及白云石化学分析方法 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

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 7728 冶金产品化学分析 火焰原子吸收光谱法通则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 络合滴定法

3.1 原理

试料用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。分取部分试液,以三乙醇胺掩蔽铁、铝、锰等离子,在强碱介质中,以钙羧酸(钙指示剂)作指示剂,用乙二胺四乙酸(EDTA)或乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA)标准滴定溶液滴定氧化钙量。对高镁试样,在试液调节至碱性前预置 90%~95%的 EDTA 或 EGTA 标准滴定溶液,以消除大量镁的影响。另取部分试液,以三乙醇胺掩蔽铁、铝、锰等离子,在 pH

值为 10 的氨性缓冲溶液中,以酸性铬蓝 K 和萘酚绿 B 作混合指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定氧化钙、氧化镁含量,或以稍过量的 EGTA 标准滴定溶液掩蔽钙,用环己烷二胺四乙酸(CyDTA)标准滴定溶液滴定氧化镁量。

试样中含氧化铁、氧化铝量大于 2.0% 或含氧化锰量大于 0.10%,用二乙胺二硫代甲酸钠(铜试剂)沉淀分离铁、铝、锰等离子,分取滤液用 EDTA 或 EGTA 和 CyDTA 标准滴定溶液滴定氧化钙量和氧化镁量。

3.2 试剂

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纯度相当的水。

3.2.1 混合熔剂:取两份无水碳酸钠与一份硼酸研磨,混匀。

3.2.2 盐酸(1+5)。

3.2.3 三乙醇胺(1+4)。

3.2.4 氨水(1+1)。

3.2.5 氢氧化钾溶液(200 g/L),贮于塑料瓶中,配制后需放置 12 h 以上使用。

3.2.6 二乙胺二硫代甲酸钠(铜试剂)溶液(50 g/L),用时配制。

3.2.7 氨性缓冲溶液(pH10):称取 67.5 g 氯化铵溶于水中,加 570 mL 氨水($\rho=0.90$ g/mL),用水稀释至 1 L,混匀。

3.2.8 钙指示剂(钙羧酸):取 1 g 钙指示剂与 100 g 氯化钠研磨,混匀。

3.2.9 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂溶液:取 0.5 g 酸性铬蓝 K 和 0.2 g 萘酚绿 B 溶于水中,用水稀释至 70 mL。

注:酸性铬蓝 K 与萘酚绿 B 的配比可根据指示剂显色灵敏度和操作人员的辨色能力自己适当调整。

3.2.10 氧化钙标准溶液:称取 0.892 4 g 高纯碳酸钙(含量不低于 99.99%,称量前预先于 105 °C ~ 110 °C 干燥 1 h 并于干燥器中冷却至室温),置于 250 mL 的烧杯中,加约 100 mL 的水,盖上表面皿。缓慢加入 10 mL 盐酸(1+1)至试剂溶解,加热煮沸驱尽二氧化碳,取下,冷却至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 0.50 mg 氧化钙。

3.2.11 氧化镁标准溶液:称取 0.500 0 g 高纯氧化镁(含量不低于 99.99%,称量前预先于 950 °C ~ 1 000 °C 灼烧 1 h 并于干燥器中冷却至室温),置于 250 mL 烧杯中,加约 100 mL 水,盖上表面皿。缓慢加入 15 mL 盐酸(1+1)至试剂溶解,加热煮沸,取下,冷却至室温。移入 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 0.50 mg 氧化镁。

3.2.12 EDTA (乙二胺四乙酸)标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA})=0.01$ mol/L]

3.2.12.1 配制

称取 3.72 g 乙二胺四乙酸二钠于 500 mL 的烧杯中,加约 300 mL 水,低温加热,不断搅拌,待试剂全部溶解后,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.2.12.2 EDTA 标准滴定溶液对氧化钙滴定度的标定

移取 50.00 mL 氧化钙标准溶液(3.2.10)3 份,分别置于 250 mL 或 500 mL 锥形瓶中,加入 2 mL 氧化镁标准溶液(3.2.11),加 5 mL 三乙醇胺(3.2.3),加 20 mL 氢氧化钾溶液(3.2.5)及约 0.1 g 钙指示剂(3.2.8),在不断摇动下用 EDTA 标准滴定溶液(3.2.12.1)滴定至溶液由红色变为亮蓝色为终点。3 份氧化钙标准溶液所消耗 EDTA 标准滴定溶液体积的极差不超过 0.05 mL,取其平均值。

按式(1)计算 EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度:

$$T_1 = \frac{c \times V}{V_1 - V_{01}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

T_1 — EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

c ——氧化钙标准溶液的浓度,单位为克每毫升(g/mL);

V ——所取氧化钙标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定所消耗 EDTA 标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);

V_{01} ——滴定试剂空白所消耗 EDTA 标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL)。

3.2.12.3 EDTA 标准滴定溶液对氧化镁滴定度的标定

移取 20.00 mL 氧化镁标准溶液(3.2.11)3 份,分别置于 250 mL 或 500 mL 锥形瓶中,加 25 mL~50 mL 水,加 5 mL 三乙醇胺(3.2.3),加 10 mL 的氨性缓冲溶液(3.2.7),滴加 4~5 滴酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂溶液(3.2.9),用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由暗红变为蓝绿色为终点。3 份氧化镁标准溶液所消耗 EDTA 标准滴定溶液毫升数的极差不超过 0.05 mL,取其平均值。

按式(2)计算 EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度:

$$T_2 = \frac{c \times V}{V_2 - V_{02}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

T_2 ——EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

c ——氧化镁标准溶液的浓度,单位为克每毫升(g/mL);

V ——所取氧化镁标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定所消耗 EDTA 标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);

V_{02} ——滴定试剂空白所消耗 EDTA 标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL)。

3.2.13 EGTA(乙二醇二乙醚二胺四乙酸)标准滴定溶液[$c(\text{EGTA})=0.01 \text{ mol/L}$]

3.2.13.1 配制

称取 3.90 g EGTA,置于 500 mL 的烧杯中,加约 250 mL 水,低温加热,在不断搅拌下滴加氢氧化钾溶液(3.2.5)至试剂溶解,冷却至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.2.13.2 EGTA 标准滴定溶液对氧化钙滴定度的标定

同 EDTA 标准滴定溶液对氧化钙滴定度的标定,按 3.2.12.2 操作并计算滴定度 T_3 ,仅用 EGTA 标准滴定溶液(3.2.13.1)代替 EDTA 标准滴定溶液(3.2.12.1)。

3.2.14 CyDTA(环己烷二胺四乙酸)标准滴定溶液[$c(\text{CyDTA})=0.01 \text{ mol/L}$]

3.2.14.1 配制

称取 3.70 g CyDTA,置于 500 mL 的烧杯中,加入约 250 mL 水,低温加热,在不断搅拌下,滴加氢氧化钾溶液(3.2.5)至试剂溶解,冷却至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.2.14.2 CyDTA 标准滴定溶液对氧化镁滴定度的标定

同 EDTA 标准滴定溶液对氧化镁滴定度的标定,按 3.2.12.3 操作并计算滴定度 T_4 ,仅用 CyDTA 标准滴定溶液(3.2.14.1)代替 EDTA 标准滴定溶液(3.2.12.1)。

3.3 仪器

使用通常的实验室仪器、设备。

3.4 制样

3.4.1 按 GB/T 2007.2 制备试样。

3.4.2 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。

3.4.3 石灰石、白云石试样分析前在 105 ℃~110 ℃干燥 2 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.4.4 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。



3.5 分析步骤

3.5.1 测定次数

对同一试样(3.4.3或3.4.4),至少独立测定2次。

3.5.2 试料量

称取0.50 g试样,精确至0.000 1 g。对冶金石灰试样,应快速称取试样。

3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

3.5.4 试料分解和储备液制备

3.5.4.1 将试料(3.5.2)置于预先盛有3.0 g混合熔剂(3.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖1.0 g混合熔剂(3.2.1)。将铂坩埚置于炉温低于300℃的高温炉中,盖上铂盖(留一缝隙)。将炉温逐渐升至950℃~1 000℃,熔融10 min,取出,转动铂坩埚,冷却。

3.5.4.2 用水冲洗铂坩埚外壁,将铂坩埚及铂盖置于300 mL烧杯中,加75 mL盐酸(3.2.2),低温加热浸出熔块,用水洗出铂坩埚及铂盖。低温加热至试液清亮,冷却至室温。将试液移入250 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

注:此试液可作为测定氧化钙、氧化镁、二氧化硅、氧化铝和氧化铁量的储备液,可分别用于GB/T 3286.1络合滴定法测定氧化钙量和氧化镁量,GB/T 3286.2硅钼蓝分光光度法测定二氧化硅量,GB/T 3286.3铬天青S分光光度法测定氧化铝量,GB/T 3286.4邻二氮杂菲分光光度法测定氧化铁量。如同时测定试样中这些化学成分的含量,可只制备一份该试样的储备液,分取后按各分析方法测定。

3.5.4.3 分取25.00 mL储备液(3.5.4.2)两份(冶金石灰试样可分取15.00 mL两份),分别置于250 mL或500 mL锥形瓶中,加25 mL水,以下按3.5.5或3.5.6规定的方法测定氧化钙量和氧化镁量。

3.5.4.4 当试样中氧化铝、氧化铁含量大于2.0%或氧化锰含量大于0.10%时,采用铜试剂将其分离:分取100.00 mL储备液(3.5.4.2)于250 mL容量瓶中,加50 mL水,于溶液中投入一小片刚果红试纸,用氢氧化钾溶液(3.2.5)将大部分酸中和后,以水冲洗瓶颈,滴加氨水(3.2.4)中和至试纸刚呈红色,加10 mL铜试剂溶液(3.2.6),剧烈摇动1 min,冷却至室温,以水稀释至刻度,混匀,放置30 min。用中速定量滤纸干过滤,弃去最初的20 mL滤液。移取50.00 mL滤液两份,分别置于250 mL锥形瓶中,以下按3.5.5或3.5.6规定的方法测定氧化钙量和氧化镁量。

3.5.5 EDTA 滴定氧化钙量和氧化镁量

3.5.5.1 氧化钙量的滴定

3.5.5.1.1 石灰石、冶金石灰试样

于一份试液(3.5.4.3或3.5.4.4)中,加入5 mL三乙醇胺(3.2.3),混匀,加20 mL氢氧化钾溶液(3.2.5)及约0.1 g钙指示剂(3.2.8),混匀。用EDTA标准滴定溶液(3.2.12)滴定至试液由红色变为亮蓝色为终点。空白试验和氧化镁量小于1.0%的试样,在用EDTA标准滴定溶液滴定前加1.0 mL氧化镁标准溶液(3.2.11)。

当试样中氧化镁量大于2.5%时,按3.5.5.1.2中预置滴定剂方法滴定。

3.5.5.1.2 白云石试样

于一份试液(3.5.4.3或3.5.4.4)中,加入5 mL三乙醇胺(3.2.3),混匀,加入相当于滴定溶液中

90%~95%氧化钙量的 EDTA 标准滴定溶液(3.2.12),加 20 mL 氢氧化钾溶液(3.2.5)及约 0.1 g 钙指示剂(3.2.8),混匀。继续用 EDTA 标准滴定溶液(3.2.12)滴定至试液由红色变为亮蓝色为终点。空白试验滴定前加 1.0 mL 氧化镁标准溶液(3.2.11),不预置滴定剂。

注:为确定预置滴定剂的量,可先进行一次预滴定。分取一份试液(3.5.4.3 或 3.5.4.4)按 3.5.5.1.1 的滴定方法滴定,确定预滴定体积。滴定时预加比预滴定体积小 1 mL~2 mL 的滴定剂。

3.5.5.2 氧化钙、氧化镁含量的滴定

于另一份试液(3.5.4.3 或 3.5.4.4)中,加 5 mL 三乙醇胺(3.2.3),混匀,加 20 mL 氨性缓冲溶液(3.2.7),加 4 滴~5 滴酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂溶液(3.2.9),用 EDTA 标准滴定溶液(3.2.12)滴定至试液由暗红色变为蓝绿色为终点。

3.5.6 EGTA、CyDTA 滴定氧化钙量和氧化镁量

3.5.6.1 氧化钙量的滴定

3.5.6.1.1 石灰石、冶金石灰试样

于一份试液(3.5.4.3 或 3.5.4.4)中,加 5 mL 三乙醇胺(3.2.3),混匀,加 20 mL 氢氧化钾溶液(3.2.5)及约 0.1 g 钙指示剂(3.2.8),混匀。用 EGTA 标准滴定溶液(3.2.13)滴定至试液由红色变为亮蓝色为终点。空白试验和氧化镁量小于 1.0%的试样,在用 EGTA 标准滴定溶液滴定前加 1.0 mL 氧化镁标准溶液(3.2.11)。

当试样中氧化镁量大于 2.5%时,按 3.5.6.1.2 中预置滴定剂方法,用 EGTA 标准滴定溶液滴定。

3.5.6.1.2 白云石试样

于一份试液(3.5.4.3 或 3.5.4.4)中,加入 5 mL 三乙醇胺(3.2.3),混匀。加入相当于滴定溶液中 90%~95%氧化钙量的 EGTA 标准滴定溶液(3.2.13),加 20 mL 氢氧化钾溶液(3.2.5)及约 0.1 g 钙指示剂(3.2.8),混匀。继续用 EGTA 标准滴定溶液(3.2.13)滴定至试液由红色变为亮蓝色为终点。空白试验滴定前加 1.0 mL 氧化镁标准溶液(3.2.11),不预置滴定剂。

注:同 3.5.5.1.2 注。

3.5.6.2 氧化镁的滴定

于另一份试液(3.5.4.3 或 3.5.4.4)中,加 5 mL 三乙醇胺(3.2.3),混匀,加入 EGTA 标准滴定溶液(3.2.13),其加入量比滴定氧化钙时所消耗 EGTA 标准滴定溶液的体积多 0.4 mL。加 20 mL 氨性缓冲溶液(3.2.7),加 4 滴~5 滴酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂溶液(3.2.9),用 CyDTA 标准滴定溶液(3.2.14)滴定至试液由暗红色变为蓝绿色为终点。

3.6 分析结果计算及其表示

3.6.1 分析结果的计算

3.6.1.1 EDTA 滴定氧化钙量和氧化镁量

3.6.1.1.1 按式(3)计算氧化钙的质量分数:

$$w(\text{CaO}) = \frac{(V_3 - V_{03}) \times T_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$w(\text{CaO})$ ——氧化钙的质量分数;

- V_3 —— 滴定氧化钙消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_{03} —— 滴定空白试验溶液消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 T_1 —— EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);
 m —— 分取试液相当的试料量,单位为克(g)。

3.6.1.1.2 按式(4)计算氧化镁的质量分数:

$$w(\text{MgO}) = \frac{[(V_4 - V_{04}) - (V_3 - V_{03})] \times T_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- $w(\text{MgO})$ —— 氧化镁的质量分数;
 V_4 —— 滴定氧化钙、氧化镁含量消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_{04} —— 滴定氧化钙、氧化镁含量的空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_3 —— 滴定氧化钙消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_{03} —— 滴定空白试验溶液消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 T_2 —— EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);
 m —— 分取试液相当的试料量,单位为克(g)。

3.6.1.2 EGTA、CyDTA 滴定氧化钙量和氧化镁量

3.6.1.2.1 按式(5)计算氧化钙的质量分数:

$$w(\text{CaO}) = \frac{(V_5 - V_{05}) \times T_3}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- $w(\text{CaO})$ —— 氧化钙的质量分数;
 V_5 —— 滴定氧化钙消耗 EGTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_{05} —— 滴定空白试验溶液消耗 EGTA 标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);
 T_3 —— EGTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);
 m —— 分取试液相当的试料量,单位为克(g)。

3.6.1.2.2 按式(6)计算氧化镁的质量分数:

$$w(\text{MgO}) = \frac{(V_6 - V_{06}) \times T_4}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- $w(\text{MgO})$ —— 氧化镁的质量分数;
 V_6 —— 滴定氧化镁消耗 CyDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_{06} —— 滴定空白试验溶液消耗 CyDTA 标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);
 T_4 —— CyDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);
 m —— 分取试液相当的试料量,单位为克(g)。

3.6.2 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,将数值修约到两位小数。

3.7 精密度

精密度数据是在 2011 年由 8 个实验室对氧化钙、氧化镁含量的 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钙、氧化镁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,统计结果表明氧化钙质量分数与其重复性限 r 和再现性限 R 间存在线性函数关系。氧化镁质量分数与其重复性限 r 间存在对数函数关系,与其再现性限 R 间存在线性函数关系。函数关系式计算结果见表 1 和表 2。精密度函数关系式见表 B.1 和表 B.3。

表 1 氧化钙的精密度

氧化钙的质量分数/%	重复性限 r	再现性限 R
20.00	0.34	0.66
25.00	0.34	0.65
35.00	0.33	0.63
40.00	0.33	0.62
45.00	0.32	0.61
50.00	0.32	0.60
55.00	0.32	0.59

氧化钙质量分数在表 1 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。

表 2 氧化镁的精密度

氧化钙的质量分数/%	重复性限 r	再现性限 R
2.50	0.13	0.15
5.00	0.17	0.29
10.00	0.23	0.43
15.00	0.27	0.58
20.00	0.30	0.72
22.00	0.31	0.78
25.00	0.33	0.86

氧化镁的质量分数在表 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 和表 B.4。

4 火焰原子吸收光谱法

4.1 原理

试料以盐酸、氢氟酸分解,高氯酸冒烟驱尽氢氟酸。在氯化铈存在下,试液喷入空气-乙炔火焰中,用镁空心阴极灯做光源,于原子吸收光谱仪波长 285.2 nm 处测量吸光度。

4.2 试剂

4.2.1 盐酸(1+1)。

4.2.2 氢氟酸($\rho=1.13\text{ g/mL}$)。

4.2.3 高氯酸($\rho=1.67\text{ g/mL}$)。

4.2.4 氯化锶溶液(60 g/L):取 100 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)于 600 mL 烧杯中,用水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

4.2.5 氧化镁标准溶液

4.2.5.1 称取 0.100 0 g 高纯氧化镁(含量不低于 99.99%,预先于 950 °C~1 000 °C 灼烧 1 h 并冷却至室温),置于 250 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(4.2.1)溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 100.0 μg 氧化镁。

4.2.5.2 移取 50.00 mL 氧化镁标准溶液(4.2.5.1)置于 500 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸(4.2.1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 10.0 μg 氧化镁。

4.3 仪器

原子吸收光谱仪,备有空气-乙炔燃烧器,镁空心阴极灯。空气和乙炔气体要足够纯净(不含水、油及镁),以提供稳定清澈的火焰。

按 GB/T 7728 的要求检查原子吸收光谱仪的性能,所用仪器应达到以下指标。

4.3.1 精密度最低要求

用最高浓度的标准溶液,测量 10 次吸光度,计算其吸光度的平均值和标准偏差。该标准偏差不应超过该吸光度平均值的 1.0%。

用最低浓度的标准溶液(不是零浓度标准溶液),测量 10 次吸光度,计算其标准偏差。该标准偏差不应超过最高浓度标准溶液平均吸光度的 0.5%。

4.3.2 特征浓度

氧化镁的特征浓度应优于 0.007 $\mu\text{g/mL}$ 。

4.3.3 检出限

氧化镁的检出限应优于 0.004 $\mu\text{g/mL}$ 。

4.3.4 校准曲线的线性

将校准曲线按浓度等分成 5 段,最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比,应不小于 0.7。

4.4 制样

4.4.1 按 GB/T 2007.2 制备试样。

4.4.2 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。

4.4.3 石灰石试样分析前在 105 °C~110 °C 干燥 2 h,置于干燥器中冷却至室温。

4.4.4 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。

4.5 分析步骤

4.5.1 测定次数

对同一试样(4.4.3或4.4.4),至少独立测定2次。

4.5.2 试料量

称取0.20 g试样,精确至0.000 1 g。对冶金石灰试样,应快速称取试样。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 试料分解与试液制备

4.5.4.1 将试料(4.5.2)置于铂皿或250 mL聚四氟乙烯烧杯中,以少量水湿润,小心滴加盐酸(4.2.1)至激烈反应停止,再滴加盐酸(4.2.1)至总量为10 mL。加5 mL氢氟酸(4.2.2),5 mL高氯酸(4.2.3),低温加热,蒸发冒高氯酸白烟至近干,冷却。

4.5.4.2 加10 mL盐酸(4.2.1),低温加热溶解盐类,冷却。将试液移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

注:该试液与GB/T 3286.4按4.5.4.2制备的试液相同,可同时用于氧化铁量的测定。

4.5.4.3 测量试液

4.5.4.3.1 移取10.00 mL试液(4.5.4.2)于100 mL容量瓶中,加5 mL盐酸(4.2.1),5.0 mL氯化锶溶液(4.2.4),用水稀释至刻度,混匀。此试液用于0.1%~0.50%氧化镁量的测定。

4.5.4.3.2 移取20.00 mL试液(4.5.4.3.1)于100 mL容量瓶中,加5 mL盐酸(4.2.1),5.0 mL氯化锶溶液(4.2.4),用水稀释至刻度,混匀。此试液用于0.50%以上氧化镁量的测定。

4.5.5 测定

按GB/T 7728的要求和操作将原子吸收光谱仪调节至最佳工作条件,在波长285.2 nm处以空气-乙炔火焰,用水调节零点,测量试液中镁的吸光度,在校准曲线上查出相应氧化镁的浓度。

注:对稳定性较好的原子吸收光谱仪,可采用适当偏转燃烧器的方法降低测量的吸光度,用于氧化镁含量较高的试料溶液的测量,并在同样的条件下绘制校准曲线。

4.5.6 校准曲线绘制

移取0 mL,1.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL,10.00 mL氧化镁标准溶液(4.2.5.2)于一组100 mL容量瓶中,分别加5 mL盐酸(4.2.1),5.0 mL氯化锶溶液(4.2.4),用水稀释至刻度,混匀。在原子吸收光谱仪波长285.2 nm处,以水调节零点,测量吸光度。以氧化镁浓度为横坐标,以减去零浓度溶液的吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

4.6 分析结果计算及其表示

4.6.1 分析结果的计算

按式(7)计算氧化镁的质量分数:

$$w(\text{MgO}) = \frac{(c_1 - c_2) \times f \times V}{m \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$w(\text{MgO})$ ——氧化镁的质量分数;

c_1 ——自校准曲线上查得最终测量试液中氧化镁的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

- c_2 ——自校准曲线上查得空白试验溶液中氧化镁的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- f ——稀释倍数;
- V ——最终测量试料溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料量,单位为克(g)。

4.6.2 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,将数值修约到两位小数。

4.7 精密度

精密度数据是在 2011 年由 8 个实验室对氧化镁含量的 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镁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,统计结果表明氧化镁质量分数与其重复性限 r 和再现性限 R 间存在线性函数关系。函数关系式计算结果见表 3。精密度函数关系式见表 B.5。

表 3 氧化镁的精密度

氧化镁的质量分数/%	重复性限 r	再现性限 R
0.10	0.02	0.02
0.30	0.02	0.03
0.50	0.02	0.04
1.00	0.03	0.08
1.50	0.04	0.12
2.00	0.05	0.16
2.50	0.06	0.20

氧化镁质量分数在表 3 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.6。

5 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) 遵守本标准规定的程度;
- d) 分析结果及其表示;
- e) 测定中观察到的异常现象;
- f) 本标准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

试样分析结果接受程序流程图如图 A.1 所示。

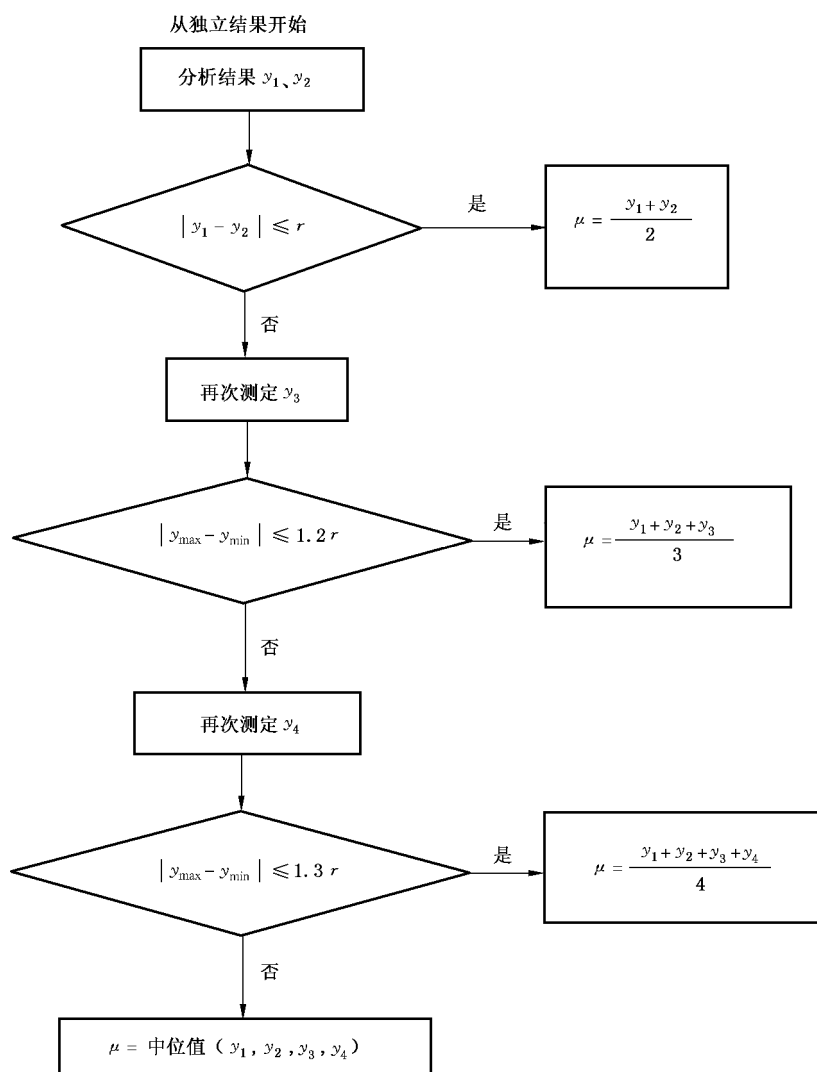


图 A.1 试样分析结果接受程序流程图

附 录 B
(资料性附录)

精密度试验函数关系式及原始数据

B.1 络合滴定法测定氧化钙精密度试验函数关系式及原始数据

精密度数据是在 2011 年由 8 个实验室对氧化钙含量的 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钙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。

表 B.1 络合滴定法测定氧化钙精密度函数关系式

氧化钙的质量分数	重复性限 r	再现性限 R
$>20\%$	$r=0.363\ 5-0.000\ 935m$	$R=0.694\ 0-0.001\ 949m$
式中: m 是两个分析结果的平均值(质量分数)。		

测量的原始数据见表 B.2。

表 B.2 络合滴定法测定氧化钙精密度试验原始数据

实验室	氧化钙含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
1	31.40	36.19	42.73	51.62	55.23
	31.40	36.15	42.66	51.55	55.20
	31.35	36.15	42.66	51.57	55.17
2	31.30	35.93	42.55	51.84	55.02
	31.66	35.62	42.89	51.64	54.84
	31.53	35.79	42.80	51.72	54.96
3	31.40	36.08	42.71	51.37	55.29
	31.59	35.89	42.55	51.18	55.42
	31.22	36.26	42.40	51.22	55.14
4	31.81	35.79	42.65	51.38	55.02
	31.88	35.87	42.58	51.51	55.20
	31.81	35.87	42.58	51.24	55.09
5	31.20	35.71	42.47	51.41	55.04
	31.52	35.87	42.61	51.52	55.37
	31.45	35.78	42.31	51.36	55.46
6	31.51	35.63	42.86	51.35	55.40
	31.57	35.67	42.86	51.49	55.40
	31.60	35.72	42.93	51.40	55.37

表 B.2 (续)

实验室	氧化钙含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
7	31.45	36.04	42.68	51.44	55.28
	31.45	36.04	42.57	51.24	55.10
	31.46	36.28	42.51	51.47	55.05
8	31.78	35.71	42.87	51.86	54.76
	32.09	35.87	43.17	51.93	55.03
	31.98	35.78	42.94	51.99	54.97

B.2 络合滴定法测定氧化镁精密度试验函数关系式及原始数据

精密度数据是在 2011 年由 8 个实验室对氧化镁含量的 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镁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.3。

表 B.3 络合滴定法测定氧化镁精密度函数关系式

氧化镁的质量分数	重复性限 r	再现性限 R
$>2.5\%$	$\lg r = -1.056\ 9 + 0.408\ 1\ \lg m$	$R = 0.143\ 1 + 0.028\ 62m$
式中: m 是两个分析结果的平均值(质量分数)。		

测量的原始数据见表 B.4。

表 B.4 络合滴定法测定氧化镁精密度试验原始数据

实验室	氧化镁含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
1	2.222	9.743	14.97	17.70	21.26
	2.202	9.762	14.95	17.65	21.20
	2.222	9.743	14.90	17.67	21.28
2	2.215	9.533	15.15	17.24	20.95
	2.344	9.364	15.25	17.09	21.00
	2.279	9.383	15.21	17.14	20.91
3	2.311	9.473	15.18	17.20	21.23
	2.419	9.554	15.25	17.33	21.10
	2.392	9.608	14.92	17.07	21.30
4	2.292	9.792	15.57	17.71	21.25
	2.240	9.740	15.63	17.81	21.25
	2.292	9.688	15.68	17.87	21.20

表 B.4 (续)

实验室	氧化镁含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
5	2.306	9.561	15.63	17.41	21.13
	2.310	9.623	15.58	17.71	20.98
	2.344	9.837	15.34	17.63	21.25
6	2.301	9.395	15.52	17.35	21.11
	2.321	9.414	15.47	17.29	21.05
	2.313	9.459	15.50	17.42	21.11
7	2.291	9.441	15.51	17.65	21.03
	2.272	9.553	15.35	17.50	21.01
	2.179	9.327	15.25	17.45	21.05
8	2.165	9.345	15.09	17.01	21.01
	2.218	9.524	14.86	17.31	21.30
	2.213	9.411	14.90	17.15	21.22

B.3 火焰原子吸收光谱法测定氧化镁精密度试验函数关系式及原始数据

精密度数据是在 2011 年由 8 个实验室对氧化镁含量的 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镁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,所确定精密度函数关系式见表 B.5。

表 B.5 火焰原子吸收光谱法测定氧化镁精密度函数关系式

氧化镁的质量分数	重复性限 r	再现性限 R
0.1%~2.5%	$r=0.007\ 282+0.020\ 04m$	$R=-0.000\ 95+0.077\ 64m$
式中: m 是两个分析结果的平均值(质量分数)。		

测量的原始数据见表 B.6。

表 B.6 火焰原子吸收光谱法测定氧化镁精密度试验原始数据

实验室	氧化镁含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
1	0.358	0.717	0.822	1.096	2.299
	0.358	0.717	0.820	1.094	2.302
	0.362	0.728	0.819	1.100	2.328
2	0.367	0.735	0.788	1.200	2.372
	0.362	0.730	0.779	1.208	2.370
	0.360	0.733	0.784	1.202	2.363

表 B.6 (续)

实验室	氧化镁含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
3	0.382	0.738	0.783	1.182	2.360
	0.359	0.735	0.770	1.185	2.355
	0.366	0.741	0.762	1.201	2.322
4	0.368	0.739	0.780	1.200	2.403
	0.372	0.732	0.771	1.196	2.394
	0.368	0.744	0.772	1.194	2.350
5	0.344	0.724	0.775	1.201	2.393
	0.364	0.734	0.769	1.180	2.360
	0.370	0.735	0.781	1.223	2.348
6	0.371	0.751	0.789	1.147	2.288
	0.369	0.755	0.782	1.152	2.293
	0.378	0.749	0.793	1.155	2.286
7	0.380	0.744	0.760	1.208	2.293
	0.380	0.740	0.768	1.196	2.339
	0.380	0.742	0.761	1.204	2.333
8	0.349	0.716	0.792	1.109	2.186
	0.350	0.711	0.806	1.162	2.224
	0.352	0.709	0.801	1.113	2.169