



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.14—2017
部分代替 GB/T 6730.14—1986

铁矿石 钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法

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

2017-10-14 发布

2018-09-01 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

GB/T 6730《铁矿石》分为几十部分：

本部分为 GB/T 6730 的第 14 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 6730.14—1986《铁矿石化学分析法 原子吸收分光光度法测定钙和镁量》中钙的测定部分，本部分与 GB/T 6730.14—1986 相比，除编辑性修改外，主要技术变化如下：

- 删除了原标准中镁含量测定部分；
- 增加了规范性引用文件；
- 修改了原理和仪器部分的表述；
- 增加了仪器安全操作的要求；
- 修改了吸光度测量和曲线制作的操作顺序；
- 修改了数据处理部分的表述；
- 增加了试验报告。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国铁矿石与直接还原铁标准化技术委员会(SAC/TC 317)归口。

本部分起草单位：鞍钢矿业集团、江苏省(沙钢)钢铁研究院、首钢技术研究院、江苏沙钢集团有限公司、宁波出入境检验检疫局、长沙矿冶研究院有限责任公司、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人：申恒昌、陈志华、高景俊、陆娜萍、张良芬、孙德明、年季强、朱春要、李晓波、王丹、马彩云、张磊、陈自斌。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 6730.14—1986。

铁矿石 钙含量的测定

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 6730 的本部分规定了火焰原子吸收光谱法测定钙含量。

本部分适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中钙含量的测定。测定范围(质量分数):0.030%~1.50%。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 6730.1 铁矿石 分析用预干燥试样的制备

GB/T 8170 数值修约规则及极限数值的表示和判定

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

3 原理

试料用盐酸-硝酸分解,蒸干,残渣经氢氟酸处理,以碳酸钠熔融,与主液合并。在一定酸度下,以氯化锶为释放剂,于原子吸收分光光度计波长 422.7 nm 处,使用空气-乙炔火焰,进行测定。

4 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 规定的蒸馏水或与其纯度相当水。

4.1 碳酸钠,无水。

4.2 盐酸, $\rho=1.19$ g/mL。

4.3 盐酸,1+3。

4.4 盐酸,5+95。

4.5 硝酸, $\rho=1.42$ g/mL。

4.6 硫酸,1+1。

4.7 氢氟酸, $\rho=1.15$ g/mL。

4.8 氯化锶溶液, 0.1 g/mL。

称取 50 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)以适量水溶解后,以水稀释至 500 mL,摇匀。如所用氯化锶非优级纯,可按以下方法进行提纯:取约 150 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯或化学纯)于 500 mL 烧杯中,以尽可能少的水于约 60 °C 在搅拌下使其全溶,以中速滤纸过滤于 600 mL 烧杯中,稍作洗涤,在室温下放置至有少量结晶析出。然后,一边搅拌,一边加乙醇约 100 mL,此时有大量氯化锶晶体出现。用较大耐酸漏斗进行减压过滤,并以乙醇充分洗涤 4 次~5 次,然后移至适宜器皿中,于洁净环境下晾干,贮于瓶中备用。

4.9 钠溶液, 0.1 g/mL。

称取 50 g 无水碳酸钠于 600 mL 烧杯中,加水约 250 mL 溶解。在搅拌下缓缓加入盐酸(1+1,约需 155 mL),直至 pH 值约为 4。微沸 2 min~3 min,除去二氧化碳,冷却,用水稀释至 500 mL,混匀。在应用时,也可进行适当稀释。

4.10 底液。

称取 10 g 高纯铁(纯度 99.98%以上)于 300 mL 烧杯中,以 50 mL 盐酸(4.2)湿热溶解后,小心滴加硝酸(4.5)至氧化作用停止,并在近沸状态蒸至稠浆状,沿杯壁加入 40 mL 盐酸(4.3)使之全溶。冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含铁 10 mg。在应用中,也可进行适当稀释,但须补足相应盐酸(4.3)的量。



4.11 钙标准溶液。

4.11.1 称取 0.437 0 g 碳酸钙(优级纯)于 300 mL 烧杯中(碳酸钙应预先在 105 °C 下烘干 1 h,并置于干燥器中冷却),加入约 100 mL 水,覆以表面皿,小心滴加 10 mL 盐酸(4.2),溶解完全后,微沸片刻,冷至室温,移入 250 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.70 mg 钙。

4.11.2 移取 50.00 mL 钙标准溶液(4.11.1)于 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.07 mg 钙。

4.12 高氯酸, $\rho = 1.67$ g/mL。

5 仪器

5.1 单标线容量瓶、分度吸量管和单标线吸量管应分别符合 GB/T 12806、GB/T 12807 和 GB/T 12808 的规定。

5.2 火焰原子吸收光谱仪,配备有空气-乙炔燃烧器,钙的空心阴极灯,并达到以下指标:

- 最低灵敏度:校准曲线中所用等差系列标准溶液中浓度最大者,其吸光度应不低于 0.300;
- 校准曲线线性:校准曲线顶部 20%浓度范围的斜率值(表示为吸光度的变化)在同样方法测定时,于底部 20%浓度范围的斜率值之比,不应小于 0.7;
- 最低稳定性:校准曲线中所用浓度最大的标准溶液和浓度为零者经各自多次测定,所得之标准偏差,相对于最高浓度吸光度平均值求得的变异系数,应分别小于 1.5%和 0.5%。最低稳定性变异系数的计算公式参见附录 B。

6 取样和制样

6.1 实验室试样

按照 GB/T 10322.1 进行取样和制样,试样粒度应小于 100 μm ,如试样中化合水或易氧化物含量较高时,其粒度应小于 160 μm 。

注:化合水和易氧化物含量高的规定见 GB/T 6730.1。

6.2 预干燥试样

充分混匀实验室试样,按 GB/T 6730.1 的规定,在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥试样,于干燥器中冷却至室温备用。

7 分析步骤

7.1 测定次数

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 0.20 g 试料,精确至 0.000 1 g 。

7.3 空白试验及验证试验

7.3.1 空白试验

随同试样做空白试验,所用试剂须取自同一试剂瓶。空白试验的操作,须先加入一定量的高纯铁或铁溶液,使其含铁量与所取试样相近。在操作之前,应以盐酸(4.2)清洗所用器皿。钙的空白总量不应太高,以低于相当测定范围的下限为宜。操作中应时刻注意器皿、环境的洁净,严防空白值增大,必要时可增加空白试验的个数。

7.3.2 验证试验

随同试料分析同类型标准样品。

7.4 测定

7.4.1 试样的分解

7.4.1.1 将试样(7.2)置于 200 mL 烧杯中,以少许水润湿摇散,加 15 mL 盐酸(4.2),覆以表面皿。在近沸或微沸下加热溶解,并以玻璃棒搅起附着于杯底的残渣。至溶解作用停止后,此时,杯底的黑红色颗粒应全部或基本消失,加 2 mL 硝酸(4.5),缓缓蒸发至近干,继续于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右加热至近干。冷却后,加 10 mL 盐酸(4.3)。

7.4.1.2 浸渍片刻,以玻璃棒搅起附着于杯底的残渣,在 $70\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温热 $1\text{ min} \sim 2\text{ min}$ (勿取下表面皿),使可溶盐类全部溶解,然后加 20 mL 热水,热至微沸,立即取下,以中速滤纸加适量纸浆过滤于 300 mL 烧杯中[滤前以热盐酸(4.4)及热水先后预洗两次,并弃去洗液,洗净烧杯],以擦棒及热水擦除杯内残渣并洗净烧杯,继以热盐酸(4.4)洗残渣及滤纸两次(每次须控制洗液量约为 10 mL),再以热水洗 $3\text{ 次} \sim 4\text{ 次}$,滤液在 $70\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 浓缩至体积约 50 mL ,作为主液保存。

7.4.1.3 如试样含氟,则将试样(7.2)置于 200 mL 聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中,加少许水润湿摇散,加 15 mL 盐酸(4.2),在近沸或微沸下加热溶解,至溶解作用停止后,加 2 mL 硝酸(4.5),缓缓蒸发至近干时,移去杯盖,加 3 mL 高氯酸(4.12),继续蒸发至产生大量白烟,冷却,以少量水冲洗杯壁,再加热至白烟冒尽为止。冷却,加 10 mL 盐酸(4.3),以下按 7.4.1.2 进行。空白试验也同样处理。

7.4.2 残渣的处理

将残渣及滤纸置于铂坩埚中,灰化,在约 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 $10\text{ min} \sim 15\text{ min}$,冷却后,以水润湿,滴加 4 滴

硫酸(4.6),加 5 mL 氢氟酸(4.7),缓缓加热,直至白烟冒尽。然后于约 700 ℃灼烧 2 min~3 min,冷却,加 1.0 g 无水碳酸钠(4.1),于约 1 000 ℃下进行熔融,并不时转动坩埚,至残渣熔融完全。待熔融物冷却后,以水将坩埚外部充分洗净,置于主液中,温热下浸取熔融物,以尽可能少的水洗出坩埚,此时,溶液应呈清亮状态。移入 100 mL 容量瓶中,冷至室温,加 5.0 mL 氯化锶溶液(4.8),以水稀释至刻度,混匀。

注:如试样含钛、硫酸钡等组分较高,浸取熔融物后溶液浑浊,可用慢速滤纸加纸浆过滤、温水洗 3 次的方式除去混浊物(必要时可再次过滤),直至溶液清亮。如滤液体积增大,可适当温热浓缩之。空白试验也同样处理。

7.4.3 试液的分取

按表 1 移取试液于另一个 100 mL 容量瓶中,并补加相应盐酸(4.3)和氯化锶溶液(4.8),以水定容,混匀,即为待测试样溶液。

表 1 试液分取量表

钙的含量范围/%	分取体积/mL	相当试样质量/g	盐酸(4.3)加入量/mL	氯化锶(4.8)加入量/mL
0.03~0.18	不分取	0.200 0	0	0
>0.18~0.35	50.00	0.100 0	4.00	2.50
>0.35~0.70	25.00	0.050 0	6.00	3.75
>0.70~1.50	20.00	0.040 0	6.40	4.00

7.4.4 校准曲线溶液的配制

移取 0 mL,1.00 mL,3.00 mL,5.00 mL,7.00 mL,9.00 mL 钙标准溶液(4.11.2),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加 8.0 mL 盐酸(4.3),然后据表 1 所移取的试液量,加入与待测试样溶液中的铁及钠(相当于碳酸钠)量相近的铁溶液(4.10)及钠溶液(4.9),然后加入 5.0 mL 氯化锶溶液(4.8),以水定容,混匀。

7.4.5 仪器准备

仪器使用应注意开关气体的顺序以及乙炔流量和压力的稳定性。使用前仔细阅读仪器使用说明。在火焰原子吸收光谱仪上,设置波长 422.7 nm,通入空气-乙炔火焰,用水调零。用校准曲线中浓度最大的溶液进行喷测,调节火焰状态和燃烧器位置,以达到最大吸光度。

7.4.6 测量

按仪器操作规程要求、浓度由低到高,喷入校准曲线系列溶液、空白试验溶液及待测溶液。每一溶液喷测前均以水调零,至少重复喷测两次,记录测量出的钙的浓度值。

8 结果的计算

8.1 钙含量的计算

按式(1)计算试样中钙含量(质量分数) w_{Ca} ,其数值以百分数表示:

$$w_{Ca} = \frac{c}{m \times 100} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 c ——从校准曲线上查得的扣除空白后试样溶液中钙的浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；
 m ——表 1 中测量溶液相当的试料的质量，单位为克(g)。

8.2 分析结果的处理

8.2.1 允许差

分析试样的允许差见表 2。

表 2 允许差 %

钙含量	允许差
0.030~0.100	0.010
>0.10~0.50	0.03
>0.50~1.00	0.08
>1.00~1.50	0.12

8.2.2 分析结果的确定

根据附录 A 的程序，按式(1)计算独立重复测量结果，并与允许差进行比较，来确定分析结果。

8.2.3 最终结果的计算

试样有效分析值的算术平均值为最终分析结果，分析结果按 GB/T 8170 的规定修约至小数点后第三或第二位。

8.3 氧化物换算系数

按式(2)计算氧化钙的含量 w_{CaO} (%)：



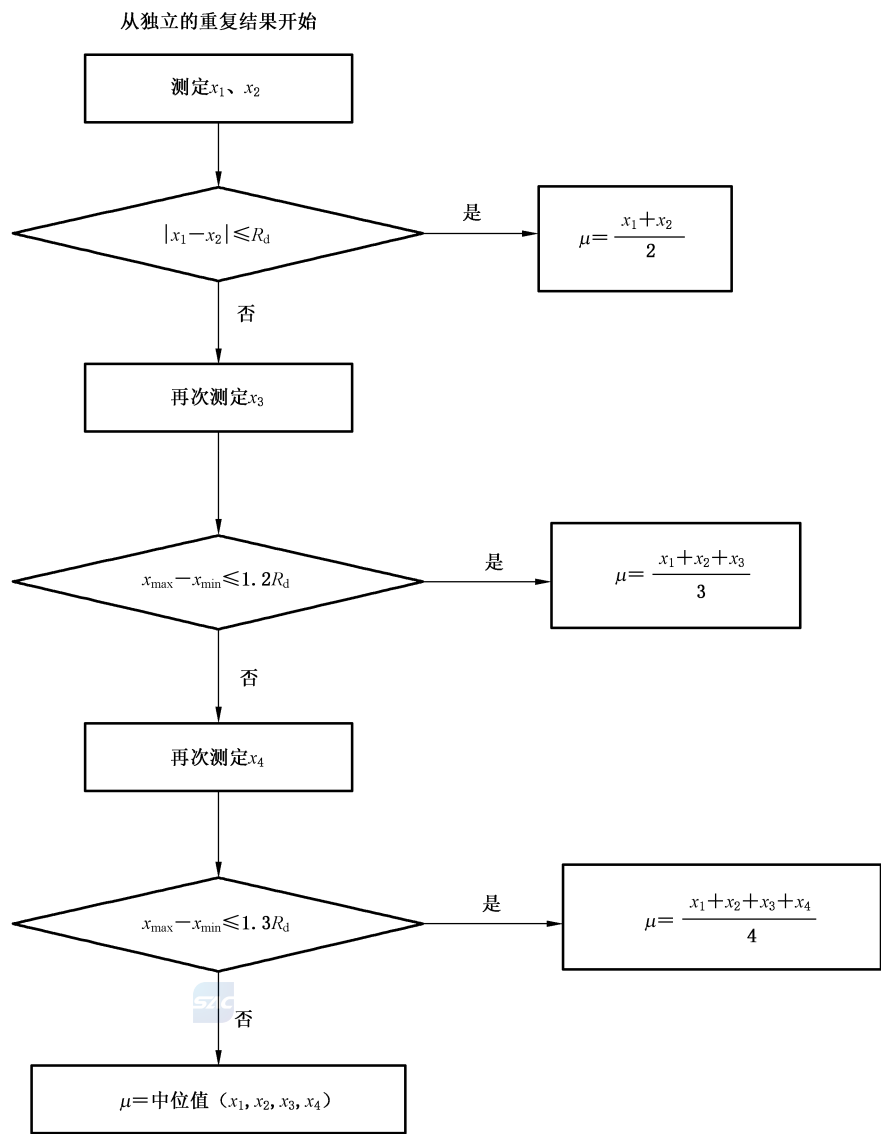
$$w_{\text{CaO}} = 1.399\ 2 \times w_{\text{Ca}} \dots\dots\dots (2)$$

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) 本部分的编号；
 - d) 试样本身必要的详细说明；
 - e) 分析结果；
 - f) 测定过程中存在的任何异常特性和在本部分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)
试样分析值接收程序流程图

图 A.1 规定了试样分析值接收程序。



注： R_d 为该含量所对应的允许差。

图 A.1 试样分析值接收程序流程图

附 录 B
(规范性附录)

最低稳定性变异系数的计算公式

最高浓度标准溶液与零浓度溶液吸光度的变异系数按式(B.1)和式(B.2)计算：

$$S_c = \frac{100}{C} \sqrt{\frac{\sum (C - \bar{C})^2}{n - 1}} \dots\dots\dots (B.1)$$

$$S_o = \frac{100}{C} \sqrt{\frac{\sum (O - \bar{O})^2}{n - 1}} \dots\dots\dots (B.2)$$

- 式中：
- S_c ——最高浓度标准溶液吸光度的百分变异系数；
 - S_o ——零浓度标准溶液吸光度的百分解析系数；
 - \bar{C} ——最高浓度标准溶液吸光度的平均值；
 - C ——最高浓度标准溶液吸光度；
 - \bar{O} ——零浓度溶液吸光度的平均值；
 - O ——零浓度溶液吸光度；
 - n ——测量次数。

