



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.61—2005

铁矿石 碳和硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法

Iron ores—Determination of carbon and sulfur content—
High frequency combustion with infrared absorption method

2005-07-21 发布

2006-01-01 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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
铁矿石 碳和硫含量的测定
高频燃烧红外吸收法

GB/T 6730.61—2005

*

中国标准出版社出版发行
北京西城区复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

<http://www.spc.net.cn>

电话:63787337、63787447

2005年11月第一版 2005年11月电子版制作

*

书号:155066·1-26651



版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

前 言

本标准参考 ISO 9686:1992《直接还原铁—碳和(或)硫的测定—高频燃烧红外吸收法》制定的。

本标准与 ISO 9686:1992 比较,主要不同如下:

- a) 适用范围作了修改,本标准修改为“本标准适用于天然铁矿石、铁精矿、烧结矿、球团矿及其制品中碳和硫含量的测定,测定范围(质量分数):碳 0.01%~2.5%,硫 0.001%~2.0%”。而 ISO 的适用范围是直接还原铁中的碳 0.05%~2.5%,硫 0.001%~0.05%;
- b) 本标准增加了用铁矿石标准样品做校准曲线的方法,使测定更加简便、快速、准确;
- c) 本标准增加了第 5 章仪器,以保证测量的准确性、可靠性、统一性。

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。

本标准起草单位:包头钢铁(集团)公司、太原钢铁(集团)公司。

本标准主要起草人:魏春艳、董玉兰、王兴照、宋美娜、魏绪俭、戴学谦。

铁矿石 碳和硫含量的测定

高频燃烧红外吸收法

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

本标准规定了高频燃烧红外吸收法测定铁矿石中碳和硫含量。

本标准适用于天然铁矿石、铁精矿、烧结矿、球团矿及其制品中碳和硫含量的测定。测定范围(质量分数):碳 0.01%~2.5%,硫 0.001%~2.0%。

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 6379 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性 (GB/T 6379—1986, neq ISO 5725:1986)

GB/T 6682 分析实验室用水规范和试验方法 (GB/T 6682—1992, 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 (GB/T 6730.1—1986, eqv ISO 7764:1985)

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法 (GB/T 10322.1—2000, idt ISO 3082:1998)

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶 (GB/T 12806—1991, neq ISO 1042:1983)

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线移液管 (GB/T 12808—1991, neq ISO 648:1977)

3 方法提要

试样于高频感应炉的氧气流中加热燃烧,生成的二氧化碳(或一氧化碳)、二氧化硫由氧气载至红外线分析器的测量室,二氧化碳(或一氧化碳)、二氧化硫吸收某特定波长的红外能,其吸收能与其浓度成正比,根据检测器接受能量的变化可测得碳和硫含量。

4 试剂及材料

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 高氯酸镁:无水,粒度为 0.7 mm~1.2 mm。

4.2 烧碱石棉:粒状。

4.3 钨粒:碳含量小于 0.002%,硫含量小于 0.000 5%。

4.4 锡粒:碳含量小于 0.002%,硫含量小于 0.000 5%。必要时用丙酮(4.5)清洗表面,并在室温下干燥。

4.5 丙酮:蒸发后的残余物中碳含量小于 0.005%。

4.6 纯铁助熔剂:碳含量小于 0.002%,硫含量小于 0.000 5%。

4.7 碳酸钡:含量大于 99.9%的细粉。在 105℃干燥 3 h,干燥器中冷却。

4.8 硫酸钾:含量大于 99.9%,在 105℃干燥 1 h,干燥器中冷却。

4.9 硫标准溶液:按表 1 称取硫酸钾,准确到 0.000 2 g。用蒸馏水溶解后,移入 50 mL 容量瓶中,稀释至刻度、摇匀。

表 1 硫标准溶液编号及其含量

硫标准溶液编号	硫酸钾质量/g	硫的浓度/mg/mL	硫含量(质量分数)/%
SS0	0	50 μ L 纯水	0
SS1	0.021 7	0.08	0.001
SS2	0.108 7	0.40	0.005
SS3	0.217 4	0.80	0.010
SS4	0.434 8	1.60	0.020
SS5	0.652 2	2.40	0.030
SS6	0.869 6	3.20	0.040
SS7	1.087 0	4.00	0.050
SS8	2.174 0	8.00	0.100

4.10 氧气:纯度大于 99.5%。

4.11 动力气源:氮气、氩气或压缩空气,其杂质(水和油)含量小于 0.5%。

4.12 锡管:容量 0.3 mL,直径 5 mm,长 17 mm。

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 微量移液管(微量注射器):容量为 50 μ L。

5.2 红外碳、硫分析仪(灵敏度 0.1×10^{-6})。

5.2.1 洗气瓶:内装烧碱石棉(4.2)。

5.2.2 干燥管:内装高氯酸镁(4.1)。

5.3 陶瓷坩埚:具有精确的装配尺寸,适合于支撑柱,使其能在感应线圈内提升到准确高度。并在高温炉富氧氛围下灼烧 2 h,然后保存在干燥器中。

5.4 气源

5.4.1 载气系统

包括氧气容器、两级压力调节器以及保证提供合适压力和额定流量的时序控制部分。

5.4.2 动力气源系统

包括动力气、两级压力调节器以及能提供合适压力和额定流量的时序控制部分。

5.5 高频感应炉

应满足试样熔融温度的要求。

5.6 控制系统

5.6.1 微处理机系统

包括中央处理机、存储器、键盘输入设备、信息中心显示屏及分析结果打印机等。

5.6.2 控制功能

包括装卸坩埚和炉台升降、清扫、分析条件选择装置、分析过程的监控和报警中断,分析数据的采集、计算、校正及处理等。

5.7 测量系统

主要有天平(感量小于 1.0 mg)、红外线分析器及电子测量元件等组成。

6 取样与制样

6.1 取样

按照 GB/T 10322.1 进行取样和制样。

6.2 预干燥试样的制备

充分混匀试样,缩分法取样,粒度小于 160 μm 。按照 GB/T 6730.1 在 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下干燥试样。

注:用非磁性材料充分混合试样,并用非磁性刮勺从整个容器中以份样法采取试样。

7 分析步骤

警告:分析过程中防止烧伤,并把燃烧试样时排出的氧气排到实验室外,防止局部氧气的浓度过高着火。高频屏蔽以有效地避免辐射危险。

7.1 测定次数

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 试样量

称取 0.400 g 试样,准确至 0.001 g。当采用 7.6.2 方法分析时,则称样量要与铁矿石标样的称样量尽可能一致。

7.3 空白试验

随同试样分析做空白试验。按照试样分析方法,添加 1.3 g 的纯铁助熔剂(4.6)、一只锡管(4.12)、1.9 g 钨粒(4.3)。至少进行三次空白试验。

7.4 碳、硫标准系列的配制

7.4.1 碳标准系列的配制

按表 2 称取碳酸钡(4.7),准确到 0.000 2 g,置于烧过并铺有 0.9 g 纯铁助熔剂(4.6)的坩埚(5.3)中,加一只压平折叠的锡管(4.12),再覆盖 0.4 g 的纯铁助熔剂(4.6)和 1.9 g 的钨粒(4.3)作为碳标准系列。

表 2 碳的标准系列

碳标准编号	碳酸钡的质量/g	碳含量(质量分数)/%
SC1	0.003 3	0.05
SC2	0.013 1	0.20
SC3	0.032 9	0.50
SC4	0.065 7	1.00
SC 5	0.131 4	2.00
SC 6	0.164 3	2.50

7.4.2 硫标准系列的配制

用微量移液管(5.1)取表 1 中硫标准溶液 50 μL ,分别注入清洗并干燥过的锡管(4.12)中,在 $80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h 后,压平折叠,放入烧过并铺有 0.9 g 纯铁助熔剂(4.6)的坩埚(5.3)内,再覆盖 0.4 g 纯铁助熔剂(4.6)和 1.9 g 钨粒(4.3)作为硫的标准系列。

7.4.3 碳和硫混合标准系列的配制

按表 3 的组成方法,依次在灼烧过的坩埚(5.3)内加入 0.9 g 的纯铁助熔剂(4.6)、欲配制碳标准系列的碳酸钡(4.7)、含硫酸钾(4.8)标准溶液的锡管(4.12)、再加 0.4 g 纯铁助熔剂(4.6)和 1.9 g 钨粒

(4.3),组成碳和硫混合标准系列。

表 3 碳、硫同时校准的标准系列

坩埚编号	碳+硫的标准系列	碳+硫/%
1	50 μ L 纯水	0+0
2	SC1+SS1	0.05+0.001
3	SC2+SS2	0.20+0.005
4	SC3+SS3	0.50+0.010
5	SC4+SS4	1.00+0.020
6	SC5+SS5	2.00+0.030
7	SC6+SS6	2.50+0.040
8	SC6+SS7	2.50+0.050
9	SC6+SS8	2.50+0.100

7.5 准备

7.5.1 校准和测量试样前,必须检查调试仪器,保证仪器处于正常稳定的工作状态,并确定最佳的分析条件。

7.5.2 完成空白校准,在随后的试样测量中扣除空白。

7.6 校准

7.6.1 用配制的碳、硫标准系列同时校准或分别校准

在测量范围内,选取适当含量的标准样品测量至少三次,进行系统线性调节。然后测量配制的碳、硫的标准系列,检查校准后的线性关系,如必要,还可进一步校准工作曲线。

注:配制系列标准样品时,其含量可根据待测试样的碳、硫含量做适当调整。

7.6.2 用碳、硫铁矿标样校准

根据待测试样的碳、硫含量,选取三个同类型铁矿的标样(待测试样碳、硫含量在三个标样碳、硫含量的范围内)依次进行测量,测量结果在允许差内,确认系统的线性,否则应重调节系统的线性。根据碳、硫含量,调整称样量,使试样称样量与标样称样量尽可能保持一致。

7.7 试样分析

按 7.2 称取试样,置于烧过并铺有 0.9 g 纯铁助熔剂(4.6)的坩埚(5.3)中,加 1 只锡管(4.12)或加 0.2 g 锡粒(4.4),再覆盖 0.4 g 纯铁助熔剂(4.6)和 1.9 g 的钨粒(4.3),用测定标样相同的条件、程序、操作进行测量。

8 分析结果的计算

8.1 碳、硫含量的测量

根据吸收能与碳、硫的浓度关系,从校准曲线上得出碳、硫的含量。

待测元素的分析结果,应在校准曲线所用的一系列标准样品的含量范围内。

8.2 分析结果的一般处理

8.2.1 重复性和允许差

8.2.1.1 用配制标准系列校准法的精密度由下列回归方程表示:

碳:

$$R_d=0.019\ 8X+0.006\ 0\ \dots\dots\dots (1)$$
$$P=0.048\ 1X+0.025\ 0\ \dots\dots\dots (2)$$
$$\sigma_d=0.007\ 1X+0.002\ 2\ \dots\dots\dots (3)$$
$$\sigma_L=0.015\ 9X+0.008\ 6\ \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{硫: } R_d = 0.103\ 8X + 0.000\ 3 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\lg P = 0.972\ 8 \lg X - 0.569\ 7 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\sigma_d = 0.037\ 1X + 0.000\ 1 \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\lg \sigma_L = 0.988\ 0 \lg X - 1.039\ 0 \quad \dots\dots\dots (8)$$

8.2.1.2 用铁矿石标样校准法的精密度由下列回归方程表示:

$$\text{碳: } \lg R_d = 0.799\ 4 \lg X - 1.368\ 8 \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\lg P = 0.436\ 1 \lg X - 1.106\ 7 \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\lg \sigma_d = 0.799\ 4 \lg X - 1.816\ 0 \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\lg \sigma_L = 0.363\ 3 \lg X - 1.635\ 6 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\text{硫: } \lg R_d = 0.766\ 9 \lg X - 1.378\ 4 \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\lg P = 0.674\ 4 \lg X - 1.058\ 7 \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\lg \sigma_d = 0.766\ 9 \lg X - 1.825\ 6 \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\lg \sigma_L = 0.695\ 2 \lg X - 1.561\ 0 \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中:

X ——预干燥试样的碳、硫含量,以质量百分数表示,计算如下:

——实验室内,按公式(1)、(3)、(5)、(7)、(9)、(11)、(13)、(15)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(2)、(4)、(6)、(8)、(10)、(12)、(14)、(16)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。

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：

$V(A_c)$ ——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 5 位，并按下列方法修约到小数点后第 3 位：

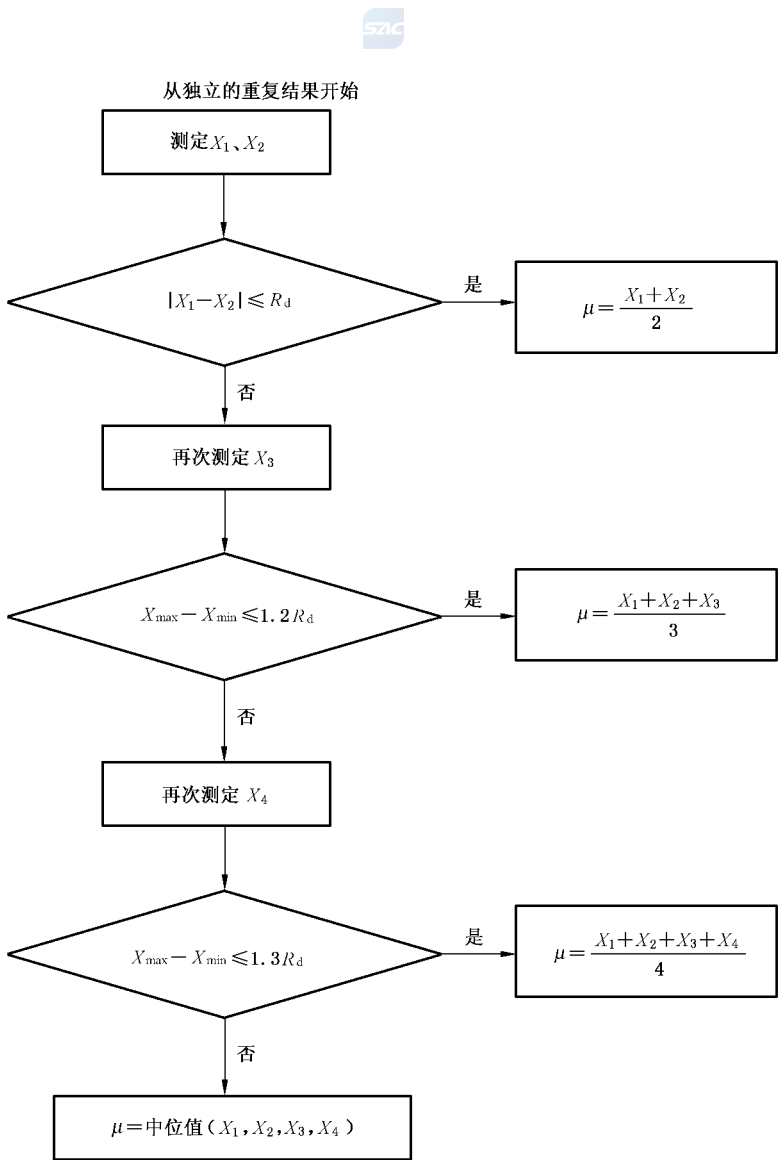
- 当小数的第 4 位数字小于 5，舍去此数，第 3 位数字不变。
- 当小数的第 4 位数字是 5，而第 5 位数字不是 0，或当小数的第 4 位数字比 5 大，第 3 位数字进 1。
- 当小数的第 4 位数字是 5，而第 5 位数字是 0，舍去 5，第 3 位数字是 0、2、4、6、8 时，保持不变，如果第 3 位数字是 1、3、5、7、9，则进 1。

9 试验报告

试验报告应包括下列信息：

- 测试实验室名称和地址；
- 试验报告发布日期；
- 本标准的编号；
- 试样本身必要的详细说明；
- 分析结果；
- 标准样品名称和结果；
- 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



注：R_d 见 8.2.1 中定义。

附 录 B
(资料性附录)
重复性与允许差方程式推导

B.1 本标准的推导

2003年由9个单位9个实验室对6个铁矿石样品用两种方法进行共同分析,试验结果经数理统计处理得到回归方程。

附录C中给出了精密度数据的图解。

用于配制标准系列校准法的试验试样列于表B.1中,表B.2是铁矿石标样校准法用试样。

表 B.1 标准系列校准法试样的碳和硫含量


试 样	碳含量(质量分数)/%	硫含量(质量分数)/%
磁铁矿 93-42	0.107 7	0.007 5
包头矿 74-8-1	0.860 4	0.045
烧结矿 W-88306	0.135 0	0.063
烧结矿 BH0103-1	0.332 7	0.023
铁矿石 W88301A	0.062 9	0.015
磁铁矿 S-13	1.630 3	0.408

表 B.2 铁矿石标样校准法用试样碳和硫含量

试 样	碳含量(质量分数)/%	硫含量(质量分数)/%
铁矿石 GBW07218	0.064 77	0.018
赤铁精矿 BH0835-3	0.184 9	0.012
磁铁原矿 BH0835-2	0.836 5	0.086
磁铁矿 S-16	1.107 3	0.728
球团矿 BH0103-3	0.243 6	0.047
铁矿石 W-92301	0.149 9	1.49

附 录 C
(资料性附录)
共同分析试验得到的精密度数据图

C.1 本标准分析试验得到配制标准系列校准法精密度数据及其图解

碳:		$R_d=0.0198X+0.006\ 0$ (C.1)
		$P=0.048\ 1X+0.025\ 0$ (C.2)
		$\sigma_d=0.007\ 1X+0.002\ 2$ (C.3)
		$\sigma_L=0.015\ 9X+0.008\ 6$ (C.4)
硫:		$R_d=0.103\ 8X+0.000\ 3$ (C.5)
		$\lg P=0.972\ 8\lg X-0.569\ 7$ (C.6)
		$\sigma_d=0.037\ 1X+0.000\ 1$ (C.7)
		$\lg \sigma_L=0.988\ 0\lg X-1.039\ 0$ (C.8)

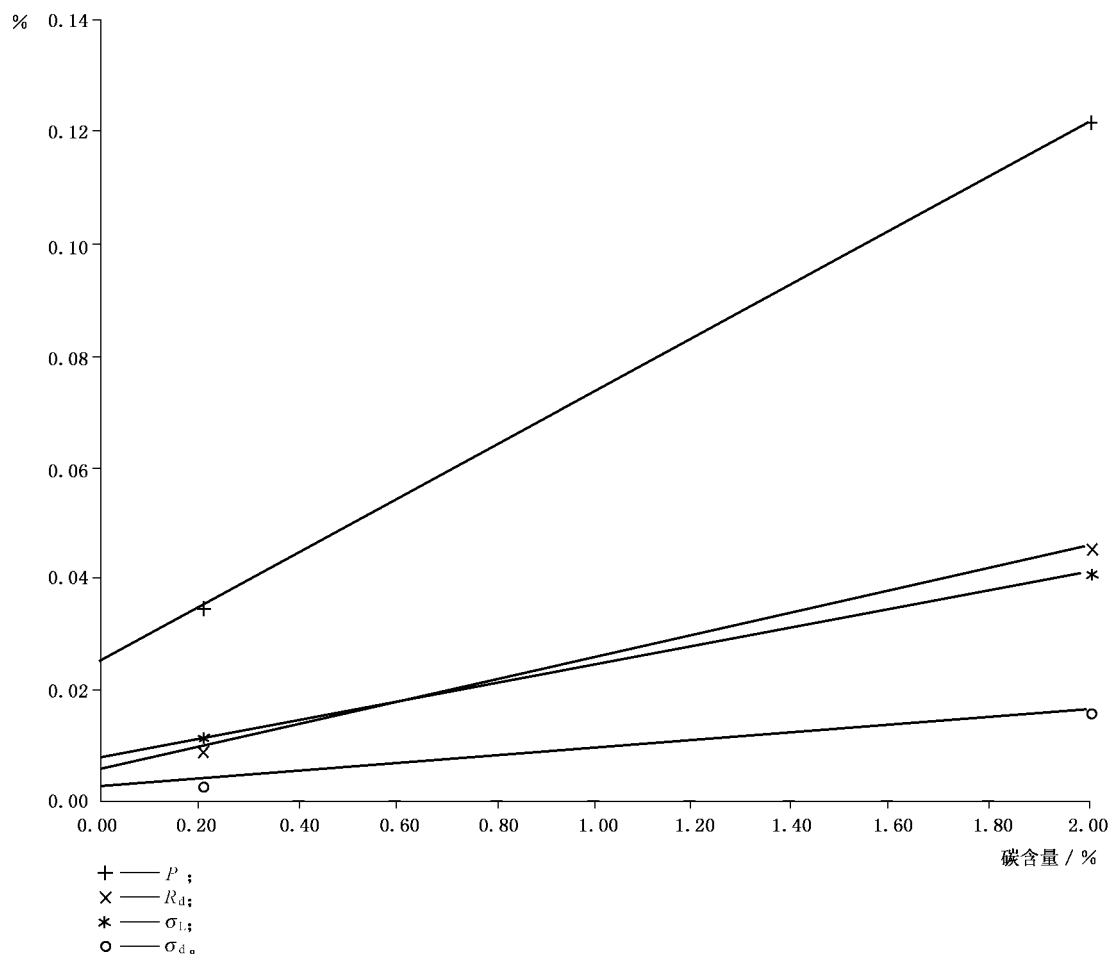


图 C.1 配制标准系列校准法碳的精密度与碳含量最小二乘法拟合图

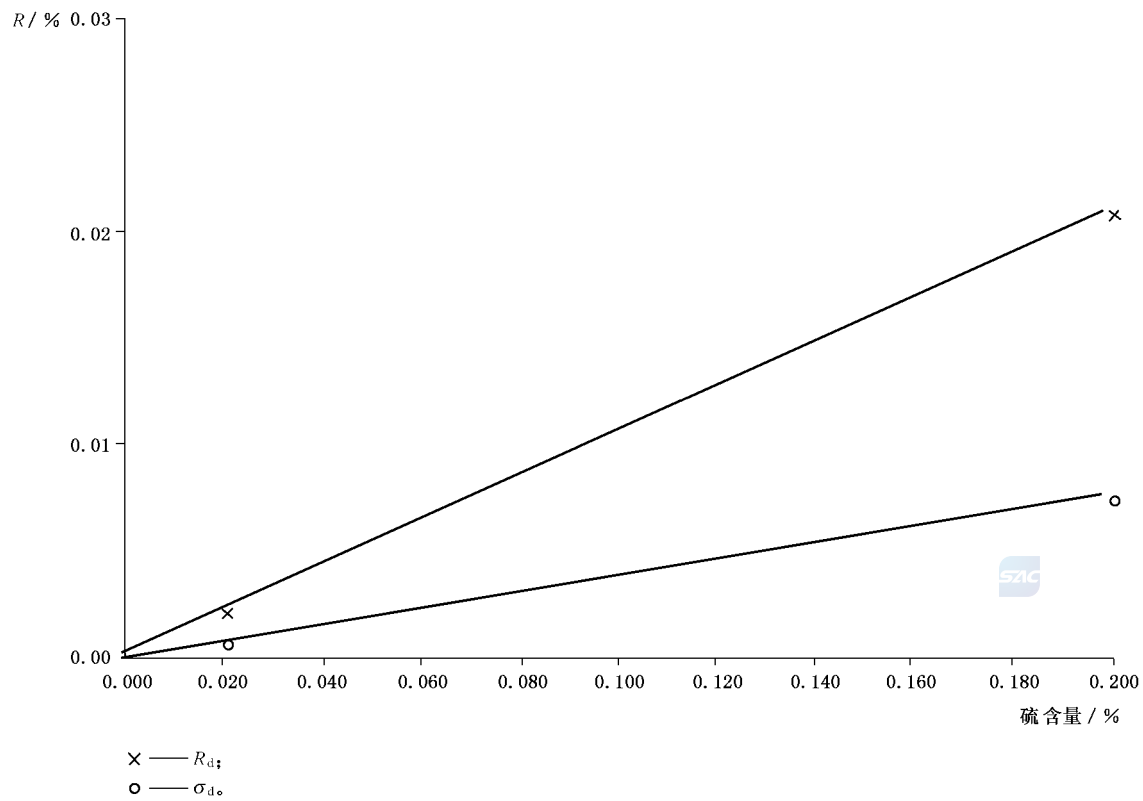


图 C.2 配制标准系列校准法硫的室内允许差、标准偏差与硫含量最小二乘法拟合图

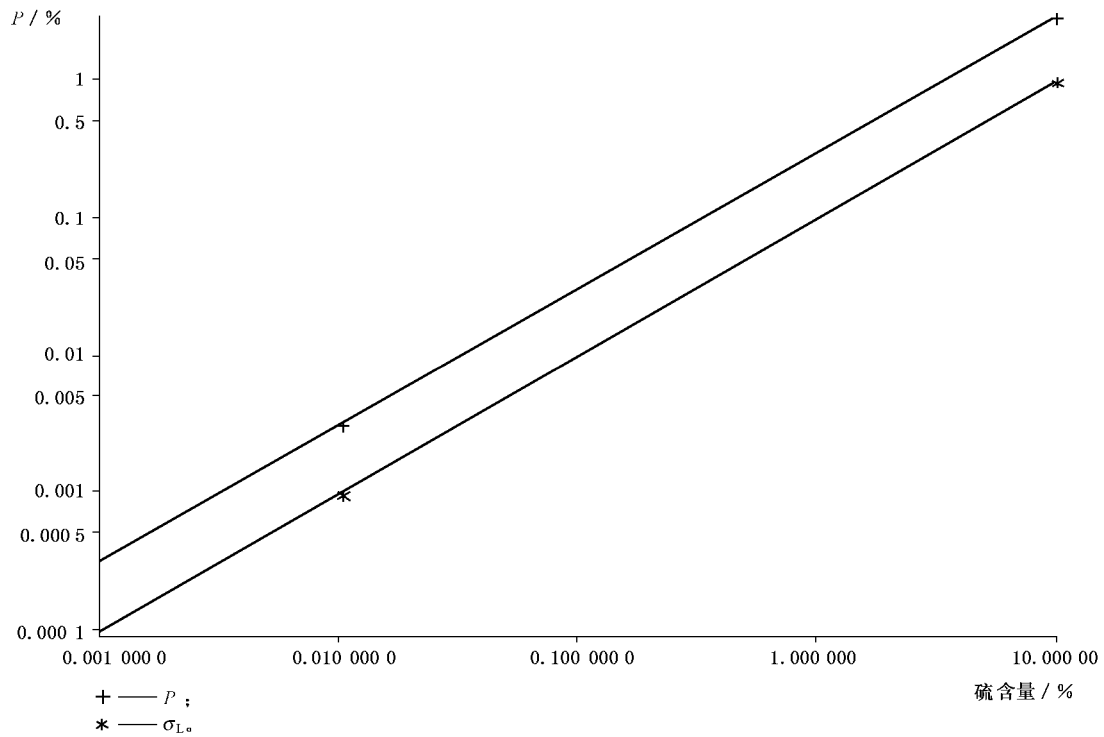


图 C.3 配制标准系列校准法硫的室内允许差、标准偏差与硫含量的对数关系图

C.2 本标准共同分析试验得到的铁矿石标样校准法精密度函数式及其图解

碳:	$\lg R_d = 0.799\ 4 \lg X - 1.368\ 8$	(C. 9)
	$\lg P = 0.436\ 1 \lg X - 1.106\ 7$	(C. 10)
	$\lg \sigma_d = 0.799\ 4 \lg X - 1.816\ 0$	(C. 11)
	$\lg \sigma_L = 0.363\ 3 \lg X - 1.635\ 6$	(C. 12)
硫:	$\lg R_d = 0.766\ 9 \lg X - 1.378\ 4$	(C. 13)
	$\lg P = 0.674\ 4 \lg X - 1.058\ 7$	(C. 14)
	$\lg \sigma_d = 0.766\ 9 \lg X - 1.825\ 6$	(C. 15)
	$\lg \sigma_L = 0.659\ 2 \lg X - 1.561\ 0$	(C. 16)

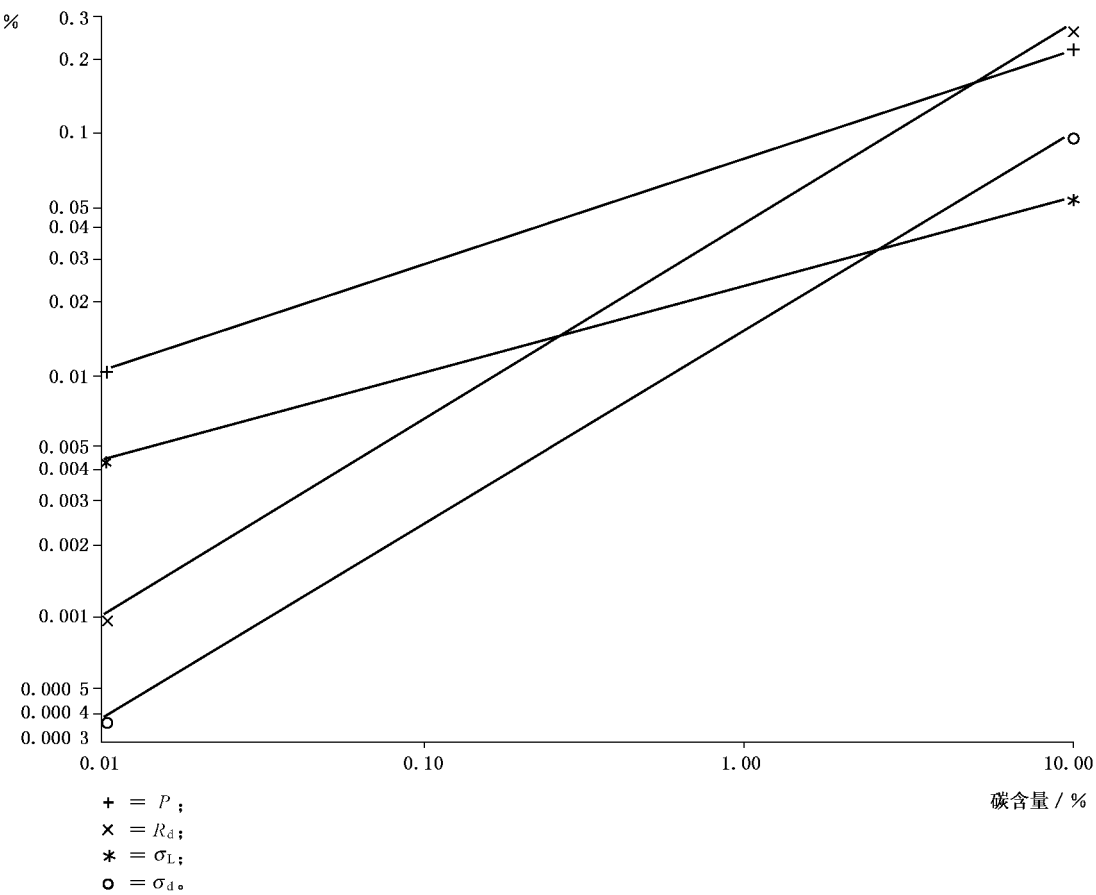


图 C.4 铁矿石标样校准法碳的精密度与碳含量的对数关系图

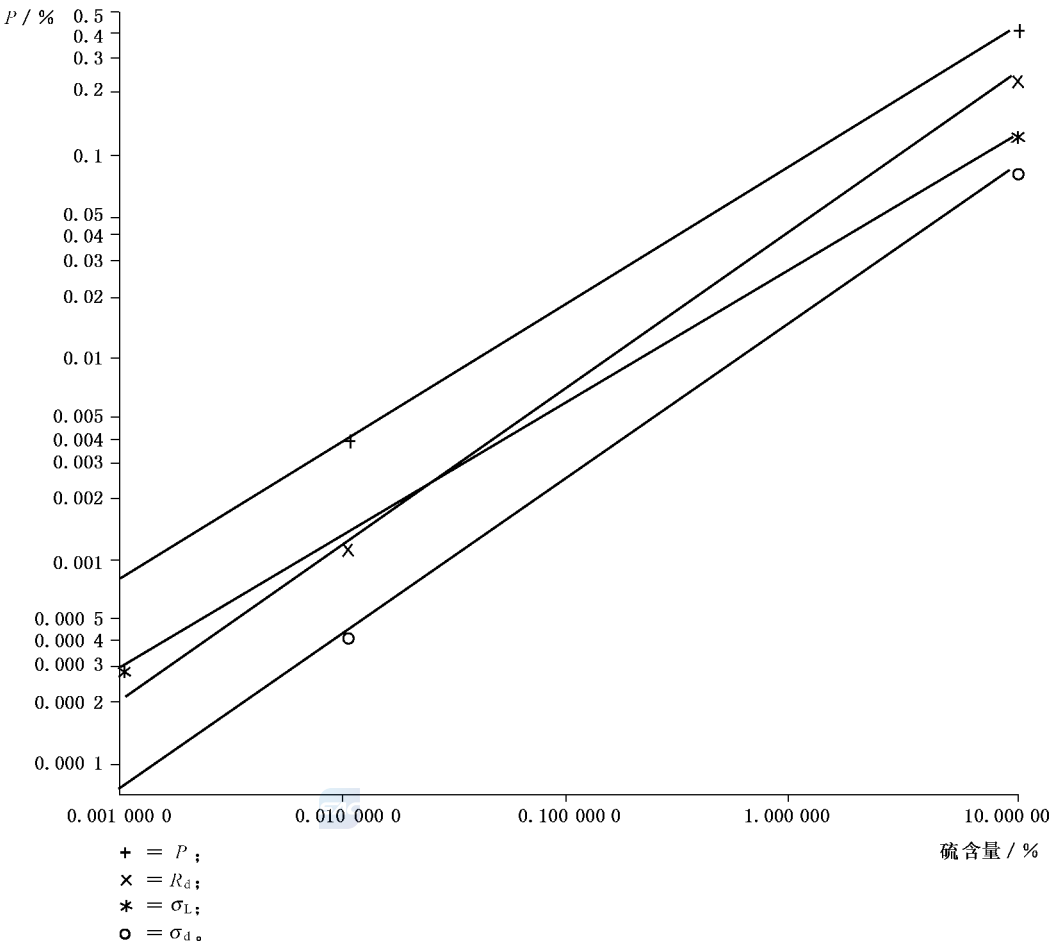
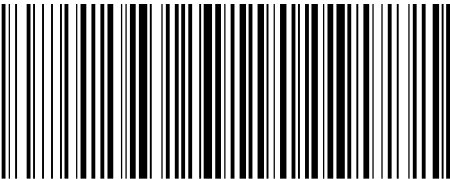


图 C.5 铁矿石标样校准法硫的精密性与碳含量的对数关系图



GB/T 6730.61-2005

版权专有 侵权必究

*

书号: 155066 • 1-26651