



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.69—2010

铁矿石 氟和氯含量的测定 离子色谱法

Iron ores—Determination of fluoride and chloride content—
Ion chromatography

2011-01-10 发布

2011-10-01 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 的本部分的附录 A 为规范性附录、附录 B 和附录 C 为资料性附录。

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归口。

本部分起草单位：湖北出入境检验检疫局、北京矿冶研究总院、南通出入境检验检疫局。

本部分主要起草人：崔海容、于力、张春亚、侯晋、凌琳、简艳、郭坚、凌约涛、叶诚、陈曹祺、杨顺风。

铁矿石 氟和氯含量的测定 离子色谱法

警告:使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。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 的本部分规定了铁矿石中氟和氯含量的离子色谱测定方法。

本部分适用于天然铁矿石、铁精矿、球团矿和烧结矿中氟和氯含量的测定。测定范围(质量分数):氟为 0.005%~4.00%,氯为 0.005%~0.5%。

注:本部分中测定的氯是指酸浸出氯。

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 6379.2 测定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 6730.1 铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单刻线的容量瓶

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单刻线吸量管

3 原理

试样经硫酸分解,其中的氟、氯随水蒸汽逸出与样品分离,经吸收液吸收,用离子色谱法测定。以保留时间定性,以标准曲线法进行定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,实验用水符合 GB/T 6682 规定的二级水,电阻率为 18.2 M Ω ·cm。

4.1 氟化钠,基准物质。

4.2 氯化钠,基准物质。

4.3 氢氧化钠,优级纯。

4.4 硫酸, ρ 1.84 g/mL。

4.5 硫酸溶液,量取 200 mL 硫酸(4.4)缓慢倒入 100 mL 水中,混匀。

4.6 氢氧化钠溶液, $c(\text{NaOH})=0.2$ mol/L。称取 8.0 g 氢氧化钠(4.3)溶于 1 000 mL 水中。

4.7 氢氧化钠溶液, $c(\text{NaOH})=0.02 \text{ mol/L}$ 。称取 0.8 g 氢氧化钠(4.3)溶于 1 000 mL 水中。也可使用自动淋洗液发生器 OH^- 型制备。

4.8 氟标准储备溶液, 1.00 mg/mL 。称取 2.211 0 g 在 $105^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 的氟化钠(4.1), 以水溶解, 移入 1 000 mL 的容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。转入干燥的塑料瓶中储存。每 1 mL 溶液含有 1.00 mg 的氟。

4.9 氯标准储备溶液, 1.00 mg/mL 。称取 1.648 5 g 预先于 $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 下灼烧至恒量的氯化钠(4.2), 以水溶解, 移入 1 000 mL 的容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。每 1 mL 溶液含有 1.00 mg 的氯。

4.10 氟和氯混合标准溶液, 准确移取氟标准储备溶液和氯标准储备溶液各 5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液为每毫升含氟和氯各 $100.0 \mu\text{g}$ 的标准溶液, 保存于塑料瓶中。

5 仪器和设备

5.1 离子色谱仪: 配电导检测器。

5.2 水蒸汽蒸馏装置(见附录 A)。

5.3 尼龙滤膜: $0.22 \mu\text{m}$ 。

5.4 注射器: 2.5 mL。

所有玻璃器皿使用前均需依次用 2 mol/L 氢氧化钠溶液和水分别浸泡 4 h, 然后用水冲洗 3 次~5 次, 晾干备用。

所需单刻线的容量瓶和单刻线移液管应符合 GB/T 12806 和 GB/T 12808 的规定。

6 取样与试样制备

6.1 实验室样品

按照 GB/T 10322.1 进行取制样, 试样应全部通过 0.100 mm 筛孔。如试样中化合水或易氧化物含量高时, 其粒度应小于 0.160 mm 。

6.2 预干燥试样的制备

按照 GB/T 6730.1 制取预干燥试样。充分混匀实验室样品, 采用份样缩分法取样, 在 $105^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ 下干燥试样。

7 分析步骤

7.1 试料

称取 0.50 g 预干燥试样(6.2), 精确至 $0.000 1 \text{ g}$ 。

7.2 测定次数

对同一预干燥试样, 至少独立测定两次, 取其平均值。

7.3 空白试验及验证试验

随同试料做空白试验。

随同每一批试料, 在相同条件下分析同类型标准样品做验证试验, 标准样品的预干燥按 6.2 规定进行。

7.4 色谱分析条件

参考色谱条件见附录 B。

7.5 测定

取适量水于水蒸汽蒸馏装置(5.2)中的蒸馏瓶中,加热使水沸腾,备用。

移取 10 mL 氢氧化钠溶液(4.6)于 100 mL 接收瓶中作为接收液,备用。

将试料(7.1)置于三口圆底烧瓶中,加入 60 mL 硫酸溶液(4.5),用水洗净瓶口,并放入数粒玻璃珠,连接蒸馏装置进行蒸馏。加热使三口圆底烧瓶中溶液温度迅速上升至 160℃~180℃。调节水蒸汽流量及加热功率,将温度控制在 160℃~180℃,当蒸馏液至 70 mL 左右时,取下接收瓶,将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀后,过 0.22 μm 滤膜,备用。整个蒸馏过程约 15 min~20 min。

用 2.5 mL 注射器吸取上述溶液,在相同工作条件下,依次注入离子色谱仪中,记录色谱图。根据氟和氯保留时间定性,测量试液的峰面积值。试液中氟和氯的响应值应在标准线性范围之内,若浓度过高,应适当稀释。

7.6 标准工作曲线的绘制

分别准确移取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、10.00 mL 氟和氯混合标准溶液(4.10),置于一组 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。用 2.5 mL 注射器从低到高浓度依次进样,得到上述各浓度的色谱图。以氟和氯的浓度(μg/mL)为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。典型离子色谱图参见附录 C。

8 结果计算

8.1 试样中氟和氯含量的计算

按式(1)计算试样中氟和氯的质量分数(%):

$$w_x = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V \cdot f \times 10^{-6}}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- w_x ——试样中氟或氯的质量分数;
- ρ ——试液中的氟或氯浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- ρ_0 ——空白溶液中氟或氯的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V ——试液体积,单位为毫升(mL);
- f ——试液稀释倍数;
- m_0 ——试样的质量,单位为克(g)。

分析结果应表示至三位小数。若氟或氯的含量小于 0.1%时,表示至四位小数。

8.2 重复性与再现性

表 1 和表 2 的数值是按照 GB/T 6379.2 统计确定的。

在重复性条件下获得的两个独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%。重复性限(r)按表 1 采用线性内插法获得。

表 1 重复性限

$w_F/\%$	0.005 8	0.012 4	0.104	1.005	1.999	2.982	3.959
重复性限 $r/\%$	0.001 8	0.002 1	0.010	0.089	0.148	0.212	0.319
$w_{Cl}/\%$	0.006 2	0.006 9	0.026 1	0.036 0	0.047 4	0.126	0.497
重复性限 $r/\%$	0.001 9	0.001 9	0.002 8	0.003 5	0.004 4	0.010	0.031

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过 5%,再现性限(R)按表 2 数据采用线形内插法获得。

表 2 再现性限

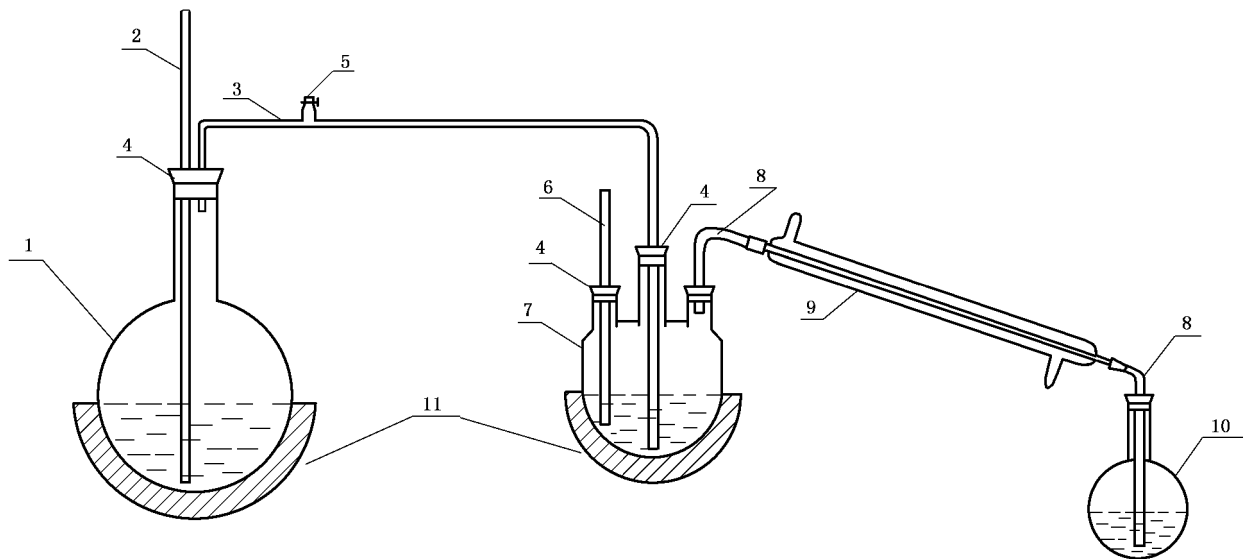
$w_F/\%$	0.005 8	0.012 4	0.104	1.005	1.999	2.982	3.959
再现性限 $R/\%$	0.002 6	0.003 6	0.014	0.098	0.181	0.278	0.359
$w_{Cl}/\%$	0.006 2	0.006 9	0.026 1	0.036 0	0.047 4	0.126	0.497
再现性限 $R/\%$	0.002 7	0.002 7	0.005 0	0.006 7	0.007 5	0.017	0.050

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) 分析结果对应的编号；
 - g) 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)
水蒸汽蒸馏装置



- 1——蒸馏瓶(500 mL)；
- 2——安全管；
- 3——玻璃管；
- 4——橡皮塞；
- 5——止水夹；
- 6——温度计(300 ℃)；
- 7——三口圆底烧瓶(250 mL)；
- 8——玻璃弯接管；
- 9——冷凝管；
- 10——100 mL 接收瓶；
- 11——加热装置。

图 A.1 水蒸汽蒸馏装置图

附 录 B
(资料性附录)
参考色谱条件

B.1 色谱柱:选用高容量 IonPac[®] AS11-HC 型阴离子分离柱(4 mm×250 mm)和 IonPac[®] AG11-HC 型保护柱(4 mm×50 mm),或选用性能相当的高容量阴离子交换柱。

B.2 柱温箱温度:35 ℃。

B.3 淋洗液:氢氧化钠溶液(3.5),或相当者。

B.4 抑制器:ASRS-ULTRA II 4 mm 阴离子抑制器,抑制电流 87 mA,或选用其他性能相当的抑制器。

B.5 淋洗液流速:1.0 mL/min。

B.6 进样体积:150 μL。

附 录 C
(资料性附录)
氟和氯的标准溶液离子色谱图

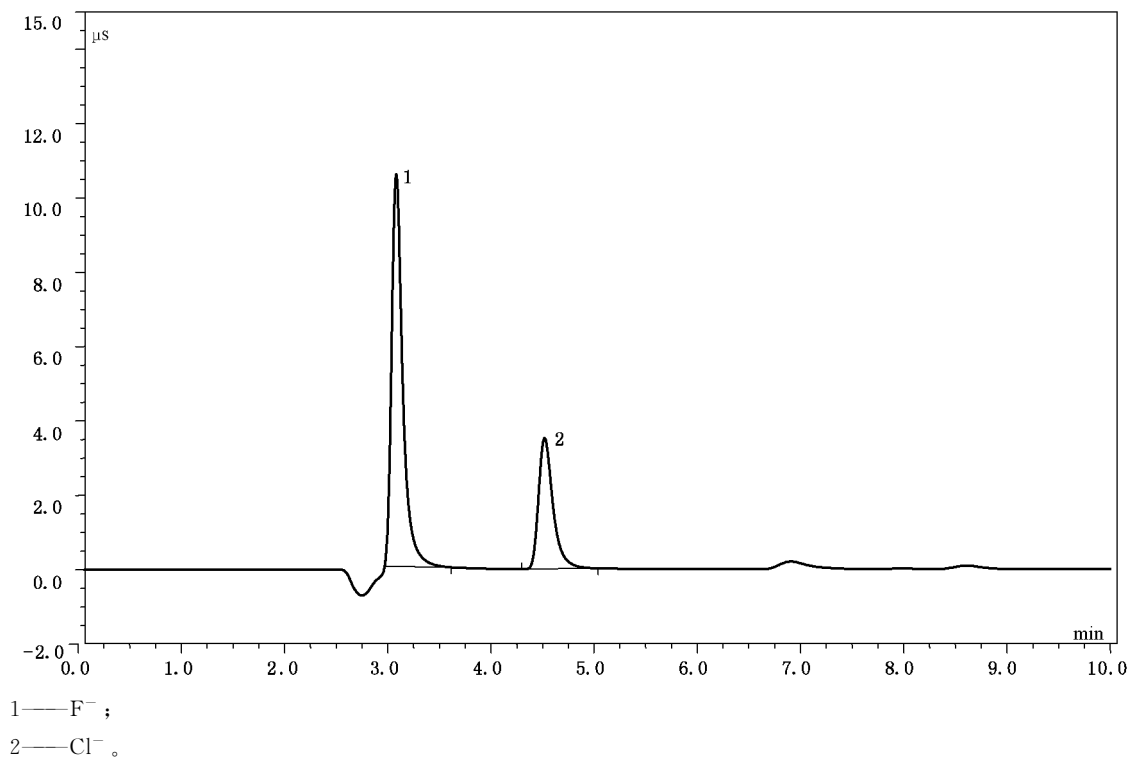


图 C. 1 1.0 $\mu g/mL$ 氟和氯在 Dionex IonPac[®] AS11-HC 柱上的标准色谱图

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
铁矿石 氟和氯含量的测定
离子色谱法

GB/T 6730.69—2010



*

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

网址:www.gb168.cn

服务热线:010-68522006

2011年6月第一版

*

书号:155066·1-42833

版权专有 侵权必究



GB/T 6730.69—2010