

铁矿石化学分析方法
原子吸收分光光度法测定钙和镁量

UDC 622.341.1
:543.06

GB 6730.14—86

Methods for chemical analysis of iron ores
The flame atomic absorption spectrophotometric
method for the determination of calcium and
magnesium content

本标准适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中钙和镁量的测定。测定范围：钙0.03~1.50%，镁0.005~1.20%。

本标准遵守GB 1467—78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

1 方法提要

试样以盐酸-硝酸分解，蒸干，酸不溶残渣经氢氟酸处理后，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，波长钙422.7nm、镁285.2nm处，以空气-乙炔火焰，分别进行钙和镁的测定。

2 试剂

分析中应使用优级纯试剂。一切试剂不允许贮存于带有胶木盖或橡皮塞的容器内，并不得与此类制品接触。

2.1 碳酸钠（无水）。

2.2 盐酸（ ρ 1.19g/ml）。

2.3 盐酸（1+3）。

2.4 盐酸（5+95）。

2.5 硝酸（ ρ 1.42g/ml）。

2.6 硫酸（1+1）。

2.7 氢氟酸（ ρ 1.15g/ml）。

2.8 氯化锶溶液（10%）：取50g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500ml，混匀。如所用氯化锶非优级纯，可按下法进行提纯：取约150g氯化锶（ $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，分析纯或化学纯）于500ml烧杯中，以尽可能少的水于约60℃在搅拌下使其全溶，以中速滤纸过滤于600ml烧杯中，稍做洗涤，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100ml，此时有大量氯化锶晶体出现。以较大耐酸漏斗进行减压过滤，并以乙醇充分洗涤4~5次，然后移至适宜器皿中，于洁净环境下晾干，贮于瓶中备用。

2.9 钠溶液：称取50g无水碳酸钠于600ml烧杯中，加水约250ml溶解。在搅拌下缓缓加入盐酸（1+1，约需155ml），直至pH值约为4（pH试纸检查）。微沸2~3min，除去二氧化碳，冷却，以水稀释至500ml，混匀。此溶液1ml含碳酸钠100mg。在应用时，也可进行适当稀释。

2.10 底液：称取10g高纯铁于300ml烧杯中，以50ml盐酸（2.2）温热溶解后，小心滴加硝酸（2.5）至氧化作用停止，并在80℃左右蒸至稠浆状，沿杯壁加入40ml盐酸（2.3）使之全溶。冷却，移入1000ml容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1ml含铁10mg。在应用中，也可进行适当稀

释,但须补足相应盐酸(2.3)之量。

2.11 钙标准溶液

2.11.1 称取0.4370g预先在105℃烘过1h,并已于干燥器中冷却的碳酸钙(高纯试剂)于300ml烧杯中,加水约100ml,覆以表皿,小心滴加10ml盐酸(2.2),缓缓溶解完全后,微沸片刻,冷至室温,移入250ml容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液1ml含0.70mg钙。

2.11.2 移取50.00ml钙标准溶液(2.11.1)于500ml容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液1ml含0.070mg钙。

2.12 镁标准溶液

2.12.1 称取0.2487g预先在800℃灼烧过并已于干燥器中冷却的氧化镁(高纯试剂)于300ml烧杯中,覆以表皿,加10ml盐酸(2.3)溶解,移入250ml容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液1ml含0.60mg镁(也可用0.1500g高纯金属镁代替氧化镁,但溶解时须缓慢进行)。

2.12.2 移取5.00ml镁标准溶液(2.12.1)于500ml容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液1ml含0.0060mg镁。

3 仪器

原子吸收分光光度计,配备有空气-乙炔燃烧器,钙、镁空心阴极灯。

所用原子吸收分光光度计均应达到下列指标。

最低灵敏度:工作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。

工作曲线线性:工作曲线顶部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,与底部20%浓度范围的斜率值之比,不应小于0.7。

最低稳定性:工作曲线中所用浓度最大的标准溶液与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见附录B。

4 试样

4.1 一般试样粒度应小于100 μ m,如试样中结合水或易氧化物含量较高时,其粒度应小于160 μ m。

4.2 预干燥不影响试样组成者应按GB 6730.1—86《铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备》进行。

5 分析步骤

5.1 测定数量

同一试样,在同一试验室,应由同一操作者在不同时间内进行2~4次测定。

5.2 试样量

称取0.2000g试样。

5.3 空白试验

5.3.1 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,使其量与所取试样的含铁量相近。

5.3.2 在操作之前,应以盐酸(2.2)清洗所用器皿。

5.3.3 钙、镁的空白总量不应太高,以低于相当测定范围的下限为宜。

5.3.4 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。

5.4 校正试验

随同试样分析同类型(指分析步骤相一致)的标准试样。

5.5 测定

5.5.1 试样的分解

5.5.1.1 将试样(5.2)置于200ml烧杯中,以少许水湿润摇散,加15ml盐酸(2.2),覆以表皿。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,杯底的黑色颗粒应全部或基本消失),加2ml硝酸(2.5),缓缓蒸发至近干,继于105℃左右热至干涸。冷却后,加10ml盐酸(2.3)。

5.5.1.2 浸渍片刻,以玻璃棒搅起附着于杯底的残渣,在70~90℃温热1~2min(勿取下表皿),使可溶盐类全溶,然后加20ml热水,热至微沸,立刻取下,以中速滤纸加适量纸浆过滤(滤前,以热盐酸(2.4)及热水先后各预洗两次,并弃去洗液,洗净烧杯)于300ml烧杯中,以擦棒及热水擦除杯内残渣并洗净烧杯,继以热盐酸(2.4)洗残渣及滤纸两次(每次须控制洗液量约为10ml),再以热水洗3~4次,滤液在70~80℃浓缩至约50ml,做为主液保存。

5.5.1.3 如试样含氟,则将试样(5.2)置于200ml聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中,加少许水湿润摇散,加15ml盐酸(2.2),覆以PTFE杯盖,在近沸或微沸下加热溶解,至溶解作用停止后,加2ml硝酸(2.5),缓缓蒸发至近干时,除去杯盖,加3ml高氯酸(ρ 1.67g/ml),继续蒸发至大量白烟产生,冷却,以少量水冲洗杯壁,再加热至白烟冒尽为止。冷却,加10ml盐酸(2.3),以下按5.5.1.2进行。空白试验亦同样处理。

5.5.2 残渣的处理

将残渣及滤纸置于铂坩埚中,灰化,在约700℃灼烧10~15min,冷却后,以水湿润,滴加4滴硫酸(2.6),加5ml氢氟酸(2.7),缓缓加热,直至白烟冒尽。然后于约700℃灼烧2~3min,冷却,加1.000g无水碳酸钠(2.1),在喷灯上于约1000℃左右进行熔融,并不时转动坩埚,使残渣熔融完全。熔融物冷却后,以水将坩埚外部充分洗净,置入主液中,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100ml容量瓶中,冷至室温,加5.0ml氯化锶溶液(2.8),以水稀释至刻度,混匀。

注:如试样含钍、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次的方式除去浑浊物(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。空白试验亦同样处理。

5.5.3 试液的分取

按表1移取试液于另一个100ml容量瓶中,并补加相应盐酸(2.3)和氯化锶溶液(2.8),以水稀释至刻度,混匀,即为待测试样溶液。

表1 试液分取量表

测定组分	含量范围 %	分取量 ml	相当试样量 g	盐酸(2.3)加入量 ml	氯化锶(2.8)加入量 ml
钙	0.030~0.18	不分取	0.2000	0	0
	>0.18~0.35	40.00	0.0800	4.80	3.00
	>0.35~0.70	25.00	0.0500	6.00	3.75
	>0.70~1.50	20.00	0.0400	6.40	4.00
镁	0.0050~0.03	不分取	0.2000	0	0
	>0.03~0.12	25.00	0.0500	6.00	3.75
	>0.12~0.30	10.00	0.0200	7.20	4.50
	>0.30~0.60	5.00	0.0100	7.60	4.75
	>0.60~1.20	10.00 × $\frac{20}{100}$	0.0040	8.00	4.90

5.5.4 测量吸光度

在原子吸收分光光度计上,于波长钙422.7nm或镁285.2nm,以空气-乙炔火焰,用水调零,分别测量钙和镁的吸光度。先用钙或镁工作曲线系列浓度最大的溶液喷测,并调节火焰状态和燃烧器位置,以达到最大吸光度。然后按浓度由低到高的顺序,依次喷入钙和镁的工作曲线系列溶液和待测试样溶液及空白试验溶液,每一溶液喷测均以水调零,并至少重复喷测两次,记下获得的稳定读数,求得各自平均吸光度。

5.6 工作曲线的绘制

5.6.1 移取0.00, 1.00, 3.00, 5.00, 7.00, 9.00ml钙标准溶液(2.11.2),分别置于一组100ml容量瓶中,加8.0ml盐酸(2.3),然后据表1所移取的试液,加入与待测试样溶液中的铁量及钠(相当于碳酸钠)量相近的铁溶液〔即底液(2.10)〕及钠溶液(2.9)各一定量,最后加入5.0ml氯化锶溶液(2.8),以水稀释至刻度,混匀。

5.6.2 移取0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00ml镁标准溶液(2.12.2),分别置于一组100ml容量瓶中,加8.0ml盐酸(2.3),然后据表1所移取的试液,加入与待测试样溶液中的铁量及钠(相当于碳酸钠)量相近的铁溶液〔即底液(2.10)〕及钠溶液(2.9)各一定量,最后加入5.0ml氯化锶溶液(2.8),以水稀释至刻度,混匀。

5.6.3 工作曲线系列每一溶液的平均吸光度减去零浓度溶液的平均吸光度,为钙或镁工作曲线系列溶液的净吸光度。以钙或镁浓度为横坐标,净吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

5.7 将试样溶液的平均吸光度和随同试样空白溶液的平均吸光度,从工作曲线上分别查出各自的钙或镁的浓度, $\mu\text{g/ml}$ 。

6 分析结果的计算

6.1 按式(1)计算钙或镁的百分含量:

$$\text{Ca或Mg}(\%) = \frac{C_2 - C_1}{m \times 100} \times K \dots\dots\dots (1)$$

式中: C_2 ——从工作曲线上查得的试样溶液中钙或镁浓度, $\mu\text{g/ml}$;

C_1 ——从工作曲线上查得的随同试样空白溶液中钙或镁浓度, $\mu\text{g/ml}$;

m ——测量溶液相当的试样量, g;

K ——由公式 $K = \frac{100}{100 - A}$ 所得的换算系数(如使用预干燥试样,则 $K = 1$), A 是按

GB 6730.3—86《铁矿石化学分析方法 重量法测定分析试样中吸湿水量》测定得到的吸湿水质百分数。

6.2 分析值的验收:

当平行分析同类型标准试样所得的分析值与标准值之差小于表2或3所列的允许差时,则试样分析值有效,否则无效,应重新分析。分析值是否有效首先取决于平行分析的标准试样的分析值是否与标准值一致。

当所得试样的两个有效分析值之差,不大于表2或3所列允许差时,则可予以平均,计算为最终分析结果。如二者之差大于允许差时,则应按附录A的规定,进行追加分析和数据处理。

6.3 最终结果的计算:

试样的有效分析值的算术平均值为最终分析结果。平均值计算至小数第五位,并按数字修约规则的规定修约至小数第三位或第二位。

7 允许差

表 2

%

钙 量	标样允许差	试样允许差
0.030~0.100	± 0.008	0.010
0.100~0.500	± 0.020	0.030
>0.50~1.00	± 0.05	0.08
1.00~1.50	± 0.08	0.12

表 3

%

镁 量	标样允许差	试样允许差
0.005~0.010	± 0.001	0.002
0.010~0.050	± 0.003	0.005
0.050~0.100	± 0.007	0.010
>0.10~0.50	± 0.02	0.03
>0.50~1.20	± 0.06	0.08

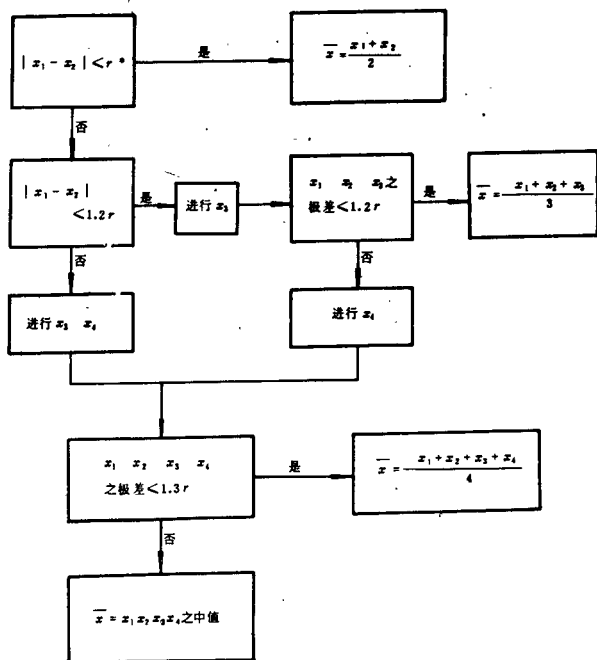
8 氧化物系数

按式(2)、(3)计算氧化钙或氧化镁百分含量:

$$\text{CaO}(\%) = 1.3992 \times \text{Ca}(\%) \quad (2)$$

$$\text{MgO}(\%) = 1.6582 \times \text{Mg}(\%) \quad (3)$$

附录 A
验收试样分析值程序
(补充件)



* r 即表 2 或 3 中所列允许差。

附录 B
最低稳定性变异系数的计算公式
 (补充件)

最高浓度标准溶液与零浓度溶液吸光度的变异系数计算公式如下:

$$S_c = \frac{100}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum (C - \bar{C})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (B1)$$

$$S_0 = \frac{100}{\bar{0}} \sqrt{\frac{\sum (0 - \bar{0})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (B2)$$

式中: S_c ——最高浓度标准溶液吸光度的百分变异系数;

S_0 ——零浓度标准溶液吸光度的百分变异系数;

\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;

$\bar{0}$ ——零浓度溶液吸光度的平均值;

0 ——零浓度溶液吸光度;

n ——测量次数。

附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由包头钢铁公司负责起草。

本标准由太原钢铁公司钢研所起草。

本标准主要起草人董兰芳、唐泽信。