

## 前 言

本标准对 GB/T 3286.13—1984《石灰石、白云石化学分析方法 邻二氮杂菲光度法测定铁量》和 GB/T 3286.11—1993《石灰石、白云石化学分析方法 火焰原子吸收光谱法测定镁量和铁量》进行修订,本次修订将 GB/T 3286.13—1984 和 GB/T 3286.11—1993 中氧化铁量测量部分合并为一个标准,分两篇叙述,第一篇 邻二氮杂菲光度法,第二篇 火焰原子吸收光谱法。本标准非等效采用 JIS M 8850:1994《石灰石化学分析方法》中氧化铁量测定方法。

“范围”中明确本标准也适用于冶金石灰中氧化铁量的测定。“允许差”中增加了实验室内允许差。

邻二氮杂菲光度法中调整了试料量、熔剂量、浸取酸用量等,制备的试液可同时用于氧化铁、氧化钙、氧化镁、二氧化硅和氧化铝量的测定,使分析方法更具实用性。

鉴于邻二氮杂菲光度法有良好的准确度和精度,将其测量上限由原标准 1.00% 延伸至 4.00%,并代替原标准 GB/T 3286.12—1982《石灰石、白云石化学分析方法 三氯化钛-重铬酸钾容量法测定铁》。

火焰原子吸收光谱法中对试液体积等作了调整。

GB/T 3286《石灰石、白云石化学分析方法》包括以下九个分标准:

GB/T 3286.1 氧化钙量和氧化镁量的测定;

GB/T 3286.2 二氧化硅量的测定;

GB/T 3286.3 氧化铝量的测定;

GB/T 3286.4 氧化铁量的测定;

GB/T 3286.5 氧化锰量的测定;

GB/T 3286.6 磷量的测定;

GB/T 3286.7 硫量的测定;

GB/T 3286.8 灼烧减量的测定;

GB/T 3286.9 二氧化碳量的测定。

本标准自实施之日起,代替 GB/T 3286.13—1984、GB/T 3286.12—1982 和 GB/T 3286.11—1993。

本标准由中华人民共和国原冶金工业部提出。

本标准由原冶金工业部信息标准研究院归口。

本标准由武汉钢铁(集团)公司负责起草。

本标准起草单位:武汉钢铁(集团)公司技术中心、上海第一钢铁(集团)有限公司、包头钢铁公司矿山研究所。

本标准主要起草人:刘继先、曹宏燕、马福祥、钱德济、刘引川、陈亚森。

本标准于 1984 年 4 月首次发布,1993 年 3 月对火焰原子吸收光谱法进行了修订。

# 中华人民共和国国家标准

## 石灰石、白云石化学分析方法 氧化铁量的测定

GB/T 3286.4—1998

Methods for chemical analysis of  
limestone and dolomite—  
The determination of iron oxide content

代替 GB/T 3286.13—1984  
GB/T 3286.12—1982  
GB/T 3286.11—1993

### 1 范围

本标准规定了用邻二氮杂菲光度法和火焰原子吸收光谱法测定氧化铁量。

本标准适用于石灰石、白云石中氧化铁量(以三氧化二铁量计)的测定,也适用于冶金石灰中氧化铁量的测定。第一篇 邻二氮杂菲光度法,测定范围:氧化铁量 0.02%~4.00%;第二篇火焰原子吸收光谱法,测定范围:氧化铁量 0.05%~2.00%。

### 2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB/T 2007.2—1987 散装矿产品的取样、制样通则 手工制样方法  
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  
GB/T 3286.2—1998 石灰石、白云石化学分析方法 二氧化硅量的测定  
GB/T 3286.3—1998 石灰石、白云石化学分析方法 氧化铝量的测定  
GB/T 7728—1987 冶金产品化学分析 火焰原子吸收光谱法通则

#### 第一篇 邻二氮杂菲光度法

### 3 方法提要

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。分取部分试液,以抗坏血酸将三价铁还原成亚铁,在乙酸-乙酸钠介质中,亚铁与邻二氮杂菲生成橙红色络合物,于分光光度计波长 510 nm 处测量吸光度。

### 4 试剂

- 4.1 混合熔剂:取二份无水碳酸钠与一份硼酸研磨,混匀。
- 4.2 盐酸(1+5)。
- 4.3 抗坏血酸溶液(10 g/L),用时配制。
- 4.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH4.7):取 136 g 乙酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )溶于 300 mL 水中,加 57.0 mL 冰乙酸( $\rho$  1.05 g/mL),以水稀释至 1 L,混匀。

4.5 邻二氮杂菲溶液(4 g/L):称取 2 g 邻二氮杂菲溶于 100 mL 无水乙醇中,加水稀释至 500 mL,混匀,贮于棕色瓶中。

#### 4.6 三氧化二铁标准溶液

4.6.1 称取 0.500 0 g 预先在 105~110°C 干燥 2 h 并冷却至室温的高纯三氧化二铁(不低于 99.9%),置于 300 mL 烧杯中,加 20 mL 盐酸(1+1),低温加热溶解,冷却至室温。将溶液移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 1.00 mg 三氧化二铁。

4.6.2 移取 50.00 mL 三氧化二铁标准溶液(4.6.1)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 50.0  $\mu$ g 三氧化二铁。

4.6.3 移取 20.00 mL 三氧化二铁标准溶液(4.6.1)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 20.0  $\mu$ g 三氧化二铁。

### 5 仪器

分析中,仅用通常的实验室仪器、设备。

### 6 制样

按 GB/T 2007.2 制备试样。

6.1 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。

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

6.3 冶金石灰试样的制备应迅速进行,制成后试样应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。

### 7 分析步骤

#### 7.1 试料量

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

#### 7.2 空白试验

随同试料做空白试验。

#### 7.3 试料分解和储备液制备

7.3.1 将试料(7.1)置于预先盛有 3.0 g 混合熔剂(4.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1.0 g 混合熔剂(4.1)。将铂坩埚置于炉温低于 300°C 的高温炉中,盖上铂盖(留一缝隙)。将炉温逐渐升至 950~1 000°C,熔融 10 min,取出,转动铂坩埚,冷却。

7.3.2 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(4.2),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。将溶液移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液作为测定氧化铁、氧化钙、氧化镁、二氧化硅和氧化铝量的储备液。

注:GB/T 3286.1 络合滴定法测定氧化钙量和氧化镁量,GB/T 3286.2 钼蓝光度法测定二氧化硅量,GB/T 3286.3 脲天平光度法测定氧化铝量,GB/T 3286.4 邻二氮杂菲光度法测定氧化铁量各分析方法制备的储备液相同。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。

#### 7.4 测定

7.4.1 根据试样含三氧化二铁量,按表 1 分取储备液(7.3.2)于相应容量瓶中。

7.4.2 加 5 mL 抗坏血酸溶液(4.3),混匀。加 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(4.4)和 5 mL 邻二氮杂菲溶液(4.5),用水稀释至刻度,混匀。

表 1

含三氧化二铁量, %	分取储备液体积, mL	显色容量瓶, mL	标准溶液, $\mu\text{g/mL}$	移取标准溶液体积, mL
0.020~0.20	25.00	50	20.0	1.00~5.00
>0.20~1.00	10.00	50	50.0	1.00~5.00
>1.00~4.00	5.0	100	50.0	2.00~10.00

7.4.3 将部分显色液(7.4.2)移入适当吸收皿中,以空白试验溶液为参比,于分光光度计波长 510 nm 处测量吸光度。从工作曲线上查出相应的三氧化二铁量。

#### 7.5 工作曲线的绘制

根据试样含三氧化二铁量,按表 1 移取三氧化二铁标准溶液(4.6.2 或 4.6.3)数份于一组容量瓶(50 mL 或 100 mL)中,加 20 mL 水。以下按 7.4.2 操作。将部分显色液移入相应吸收皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 510 nm 处测量吸光度。以三氧化二铁量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

### 8 分析结果的表述

按式(1)计算三氧化二铁的质量百分数:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) = \frac{V \cdot m_1}{V_1 \cdot m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:  $V$ ——储备液体积, mL;

$V_1$ ——分取储备液体积, mL;

$m_1$ ——从工作曲线上查得的三氧化二铁量, g;

$m$ ——试料量, g。

### 9 允许差

实验室内二个独立分析结果的差值和二个实验室分析结果的差值不应大于表 2 所列相应允许差。对冶金石灰试样,不作实验室间允许差要求。

表 2

%

氧化铁量	实验室内允许差	实验室间允许差
0.02~0.10	0.01	0.015
>0.10~0.25	0.02	0.03
>0.25~0.50	0.03	0.04
>0.50~1.00	0.04	0.06
>1.00~2.00	0.06	0.08
>2.00~4.00	0.10	0.15

## 第二篇 火焰原子吸收光谱法

### 10 方法提要

试样以盐酸、氢氟酸分解,高氯酸冒烟。试样溶液喷入空气-乙炔火焰中,用铁空心阴极灯做光源,于原子吸收光谱仪波长 248.3 nm 处测量吸光度。

## 11 试剂

11.1 盐酸(1+1)。

11.2 氢氟酸( $\rho$  1.13 g/mL)。

11.3 高氯酸( $\rho$  1.67 g/mL)。

11.4 三氧化二铁标准溶液

11.4.1 称取 0.500 0 g 预先在 105~110°C 干燥 2 h 并冷却至室温的高纯三氧化二铁(不低于 99.9%)于 250 mL 烧杯中,加 20 mL 盐酸(11.1),低温加热溶解,冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 1.00 mg 三氧化二铁。

11.4.2 移取 50.00 mL 三氧化二铁标准溶液(11.4.1)于 500 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸(11.1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 100  $\mu$ g 三氧化二铁。

## 12 仪器

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

按 GB/T 7728 对原子吸收光谱仪性能的判断,所用仪器应达到下列指标:

### 12.1 精密度的最低要求

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 1.5%。

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%。

### 12.2 特征浓度

三氧化二铁的特征浓度应优于 0.12  $\mu$ g/mL。

### 12.3 检出限

三氧化二铁的检出限应优于 0.06  $\mu$ g/mL。

### 12.4 校准曲线的线性

将校准曲线按浓度等分成五段,最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比,不应小于 0.7。

## 13 制样

按 GB/T 2007.2 制备试样。

13.1 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。

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

13.3 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。

## 14 分析步骤

### 14.1 试料量

称取 0.20 g 试料,精确至 0.0001 g。对冶金石灰试样,应快速称取试料。

### 14.2 空白试验

随同试料做空白试验。

### 14.3 试料分解与试液制备

14.3.1 将试料(14.1)置于铂皿或聚四氟乙烯烧杯中,以少量水湿润,小心滴加盐酸(11.1)至激烈反应停止,再过量 5 mL。加 2 mL 氢氟酸(11.2),2 mL 高氯酸(11.3),低温加热,蒸发冒高氯酸白烟至近干,

冷却。

14.3.2 加 10 mL 盐酸(11.1),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 3286.1 火焰原子吸收光谱法测定氧化镁量分析方法制备的试液(14.3.2)相同,可同时用于氧化镁量的测定。

#### 14.3.3 测量试液

14.3.3.1 试液(14.3.2)直接用于 0.10%~0.25%三氧化二铁量的测定。

14.3.3.2 移取 25.00 mL 试液(14.3.2)于 50 mL 容量瓶中,加 1 mL 盐酸(11.1),用水稀释至刻度,混匀。此试液用于 0.25%~0.50%三氧化二铁量的测定。

14.3.3.3 移取 10.00 mL 试液(14.3.2)于 50 mL 容量瓶中,加 1 mL 盐酸(11.1),用水稀释至刻度,混匀。此试液用于 0.50%~2.00%三氧化二铁量的测定。

#### 14.4 测量

按 GB/T 7228 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 248.3 nm 处以空气-乙炔火焰,用水调节零点,测量试液中铁的吸光度,从校准曲线上查出相应三氧化二铁的浓度。

#### 14.5 校准曲线绘制

移取 0.2,00,4.00,6.00,8.00,10.00 mL 三氧化二铁标准溶液(11.4.2)于一组 100 mL 容量瓶中,分别加 10 mL 盐酸(11.1),用水稀释至刻度,混匀。在原子吸收光谱仪波长 248.3 nm 处,以水调节零点,测量吸光度。以三氧化二铁浓度为横坐标,以减去零浓度溶液的吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

### 15 分析结果的表述

按式(2)计算三氧化二铁的质量百分数:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) = \frac{(c_1 - c_2)f \cdot V}{m \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: $c_1$ ——自校准曲线上查得试液中三氧化二铁的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;

$c_2$ ——自校准曲线上查得空白试验溶液中三氧化二铁的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;

$f$ ——稀释倍数;

$V$ ——最终测量试料溶液的体积, $\text{mL}$ ;

$m$ ——试料量, $\text{g}$ 。

### 16 允许差

实验室内二个独立分析结果的差值和二个实验室分析结果的差值不应大于表 3 所列相应的允许差。对冶金石灰试样,不作实验室间允许差要求。

表 3 %

三氧化二铁量	实验室内允许差	实验室间允许差
0.05~0.10	0.01	0.015
>0.10~0.25	0.02	0.03
>0.25~0.50	0.03	0.04
>0.50~1.00	0.04	0.06
>1.00~2.00	0.06	0.08