



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.55—2004

铁矿石 锡含量的测定 火焰原子吸收光谱法

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

(ISO 11534:1998, MOD)

2004-03-24 发布

2004-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准修改采用国际标准 ISO 11534:1998《铁矿石 锡含量的测定 火焰原子吸收光谱法》。

本标准与国际标准 ISO 11534:1998 比较,主要做了如下修改:

- a) ISO 11534:1998 的“5 仪器”条没有列出分析所需“30 mL 铂坩埚”和“200 mL 分液漏斗”,本标准分别在 5.2 条和 5.4 条中加以补充。
- b) ISO 11534:1998 的“4.1 和“4.2”条,在本标准中合并为混合熔剂使用,用量不变,简化操作。
- c) ISO 11534:1998 的“7.2”条中试料量“2 g”,在本标准中减少为“1.00 g”,以便试样的分解。为保证测定范围与 ISO 11534:1998 一致,本标准“7.4.2”条中最后测定体积由“25 mL”修改为“10 mL”。
- d) 本标准“7.4.1”明确了熔融物的溶解在“90℃水浴”中进行。

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。

本标准主要起草单位:宝山钢铁股份有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人:陈英颖、刘小平、纪红玲、朱莉、王伟敏、徐元财。

铁矿石 锡含量的测定

火焰原子吸收光谱法

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

本标准规定了火焰原子吸收光谱法测定铁矿石中锡含量。

本标准适用于天然铁矿石、铁精矿和块矿,包括烧结产品中锡含量的测定。测定范围(质量分数):0.001%~0.015%。

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 6682 分析实验室用水规范和试验方法(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(idt ISO 7764:1985)

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

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

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管(eqv ISO 648:1977)

3 原理

在铂坩锅中用硫酸和氢氟酸处理试样,加热除去二氧化硅。残渣用碳酸钠-四硼酸钠混合熔剂熔融,盐酸浸取熔融物。用抗坏血酸还原铁,在碘化钾存在下,用三辛基氧化膦(TOPO)和4-甲基-2-戊酮(MIBK)溶液萃取锡的碘化物。在原子吸收光谱仪上,吸入锡-TOPO-MIBK至氧化亚氮-乙炔火焰中,于波长286.3 nm处进行测量。

4 试剂和材料

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 碳酸钠-四硼酸钠混合熔剂:将2份无水碳酸钠(Na_2CO_3)和1份无水四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)均匀混合,制备成混合熔剂。

4.2 氧化铁(Fe_2O_3):纯度(质量分数) $>99.9\%$,锡含量(质量分数) $<0.0002\%$ 。

4.3 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

4.4 盐酸(1+1),以盐酸(ρ 1.19 g/mL)稀释。

4.5 盐酸(2+3),以盐酸(ρ 1.19 g/mL)稀释。

4.6 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。

4.7 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。

4.8 硫酸(1+1),以硫酸(ρ 1.84 g/mL)稀释。

4.9 抗坏血酸溶液(200 g/L),用时制备。

- 4.10 碘化钾-抗坏血酸溶液:用水溶解 90 g 碘化钾,加 30 g 抗坏血酸和 30 mL 盐酸(4.3),加水稀释至 200 mL,使用时制备。
- 4.11 三辛基氧化膦(TOPO)溶液:称取 1 g 三辛基氧化膦(TOPO),用 100 mL 4-甲基-2 戊酮(MIBK)溶解。
- 4.12 锡标准溶液(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$):称取 0.100 0 g 金属锡(纯度 $>99.5\%$)于铂皿中,用 5 mL 盐酸(4.3),在 90 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热溶解。冷却后,将溶液移入 500 mL 容量瓶中,用盐酸(4.4)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 2 00 μg 锡。
- 4.13 锡标准溶液(20 $\mu\text{g}/\text{mL}$):分取 10.00 mL 锡标准溶液(4.12)至 100 mL 容量瓶,用盐酸(4.4)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 20 μg 锡。

5 仪器

普通实验室仪器,包括单标线容量瓶和单标线移液管,分别符合 GB/T 12806 和 GB/T 12808 的规定。

5.1 铂坩埚,30 mL。

5.2 铂丝。

5.3 分液漏斗,200 mL。

5.4 原子吸收光谱仪,配备氧化亚氮-乙炔燃烧器、锡空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下,所用原子吸收光谱仪应能达到下列指标:

- 最低灵敏度:最高浓度校准溶液(7.4.3)的吸光度应不小于 0.25。
- 工作曲线的线性:用同样的方法测定时,工作曲线顶部 20%与底部 20%浓度范围的斜率值(表示为吸光度的变化)之比不应小于 0.7。
- 最低稳定性:最高浓度校准溶液与零浓度校准溶液,经多次重复测定,吸光度的标准偏差与最高浓度校准溶液吸光度平均值之比应分别小于 1.5%和 0.5%。

注 1:建议使用纸带记录仪或数字仪读数,评价 a), b), c) 各项指标及以后的测量。

注 2:仪器参数因仪器型号而异,下列参数可供参考:

锡空心阴极灯电流/ mA	8
波长/ nm	286.3
氧化亚氮流速/ (L/min)	6.6
乙炔流速/ (L/min)	4.5

对上述气体流量不合适的系统,给出气体流量比率仍可能是一个有用的参数。

6 取样和制样

6.1 实验室试样

按照 GB/T 10322.1 进行取制样。一般试样粒度应小于 100 μm 。如试样中化合水或易氧化物含量高时,其粒度应小于 160 μm 。

6.2 预干燥试样的制备

充分混匀实验室试样,缩分法取样。按照 GB/T 6730.1 在 105 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下干燥试样。

7 分析步骤

警告:应按照原子吸收光谱仪制造商的说明去点燃和熄灭氧化亚氮-乙炔燃烧器,以避免可能的爆炸危险。

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 试料量

称取 1.00 g 预干燥试样(6.2),准确至 0.000 1 g。

7.3 空白试验及验证试验

7.3.1 空白试验:随同试料做空白试验。

7.3.2 验证试验:随同试料分析同类型标准样品做验证试验。

7.4 测定

7.4.1 试料的分解

将试料(7.2)置于铂坩埚中,用少许水湿润,加入 2 mL 硫酸(4.8)和 6 mL 氢氟酸(4.6),用铂丝搅拌,用水洗净铂丝。在低温电炉上加热铂坩埚至冒烟,再以高温赶走白烟。将铂坩埚放入高温炉中,于 1 000℃~1 050℃灼烧 30 min。取出铂坩埚,冷却。加入 4.8 g 碳酸钠-四硼酸钠混合熔剂(4.1),盖上铂盖,放入 1 000℃~1 050℃的高温炉中熔融 30 min 后,取出冷却。将铂坩埚及盖移入 200 mL 烧杯中,加 50 mL 盐酸(4.5),盖上表面皿,放入约 90℃水浴中,加热至熔融物溶解。洗出铂坩埚及盖,冷却。

7.4.2 试液的处理

将 7.4.1 的试液移入 200 mL 分液漏斗中,加入 20 mL 抗坏血酸溶液(4.9)和 4 mL 碘化钾-抗坏血酸溶液(4.10),用水稀释至约 100 mL,混匀。加入 10.00 mL 三辛基氧化膦(TOPO)溶液(4.11),加盖,振荡 30 s,静置分层。将有机相移入 10 mL 容量瓶中,保留此溶液用于原子吸收测定。

7.4.3 校准溶液的制备

向 7 个铂坩埚中分别加入 1 g 氧化铁(4.2),按 7.4.1 溶解,冷却后,分别加入定量的锡标准溶液(4.13),如表 1 所示,并按 7.4.2 中规定的步骤操作。

表 1 校准溶液

溶液编号	锡标准溶液(4.13)/ mL	锡含量/ μg
0	0	0
1	0.50	10
2	1.00	20
3	2.00	40
4	4.00	80
5	6.00	120
6	8.00	160

7.4.4 测量

在已调整好的原子吸收光谱仪(见 5.4)上,以氧化亚氮-乙炔火焰,用 4-甲基-2 戊酮(MIBK)调零,按浓度从低到高的顺序吸入系列校准溶液(7.4.3),于波长 286.3 nm 处测量吸光度(在每次吸入校准溶液的 TOPO-MIBK 萃液之间,吸入 MIBK 清洗)。以锡含量为横指标,净吸光度(减去“零浓度”溶液的吸光度)为纵坐标,绘制工作曲线。

在同样的仪器条件下吸入空白试验溶液、试料溶液和验证用标准样品溶液,测量试液的吸光度(在每次吸入试液的 TOPO-MIBK 萃液之间,吸入 MIBK 清洗)。在工作曲线上根据试液和空白的吸光度值计算试样中锡含量。

8 结果计算

8.1 锡含量的计算

按式(1)计算试样中锡含量(质量分数) $w_{(Sn)}$,其数值以%表示:

$$w_{(Sn)} = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \times 10^{-6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$w_{(Sn)}$ ——锡的质量分数, %;

m_1 ——自工作曲线上查得的试液的锡含量, μg ;

m_2 ——自工作曲线上查得的随同试料所作的空白试验溶液的锡含量, μg ;

m ——试料的质量, g。

8.2 分析结果的一般处理

8.2.1 重复性和允许差

本分析方法的精密度由下列回归方程¹⁾表示:

$$R_d = 0.0459 X + 0.0004 \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$P = 0.1007 X + 0.0003 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\sigma_d = 0.0166 X + 0.0001 \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\sigma_L = 0.0338 X + 0.0001 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

X ——预干燥试样的锡含量, 以质量分数表示, 计算如下:

——实验室内, 按公式(2)和(4)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(3)和(5)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;

注 1) 参见附录 B 和附录 C。

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 $V_{(A_C)}$ 是标准值 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，计算到小数点后第六位，并按下列方法修约到小数点后第四位：

- 当小数的第五位数字小于 5，舍去此数，第四位数字不变。
- 当小数的第五位数字是 5，而第六位数字不是 0，或当小数的第五位数字比 5 大，第四位数字进 1。
- 当小数的第五位数字是 5，而第六位数字是 0，舍去 5，第四位数字是 0、2、4、6、8 时，第四位数字不变，如果第四位数字是 1、3、5、7、9，则第四位数字进 1。

8.3 氧化物换算系数

$$w_{(\text{SnO}_2)} [\%] = 1.270 w_{(\text{Sn})} [\%]$$

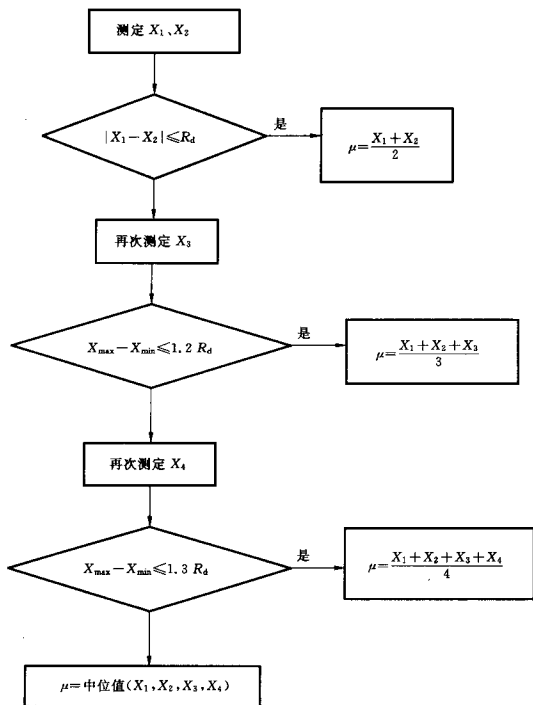
9 试验报告

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

从独立的重复结果开始



注：R_d 见 8.2.1 中定义。

附录 B
(资料性附录)

重复性和允许差公式推导

在 8.2.1 中的回归方程是于 1993 年~1994 年,由 6 个国家 13 个实验室对 5 个铁矿石样品进行国际共同分析试验结果统计得到的。

附录 C 中给出了精密度数据的处理图。

用于试验的试样列于表 B.1 中。

表 B.1 试样锡的含量

试 样	锡含量(质量分数)/%
Euro 标准 676/1	0.000 6
ASCRM-005	0.000 9
合成铁矿石 1	0.003 7
合成铁矿石 2	0.008 3
Euro 标准 680/1	0.014 5

注 1: 国际试验报告和结果的分析统计(文献 ISO/TC 102/SC2 N 1215E,1994 年 11 月)可在 ISO/TC 102/SC 2 或 ISO/TC 102 秘书处得到。

注 2: 统计分析按照 ISO 5725:1986 精密度测试方法—实验室内重复性和再现性测定标准方法的原理进行(现已修订,并出版了第 1,2,3,4,5,6 部分)。

附录 C
(资料性附录)
国际共同分析试验得到的精密度数据

注：图 C.1 是 8.2.1 中方程的图示。

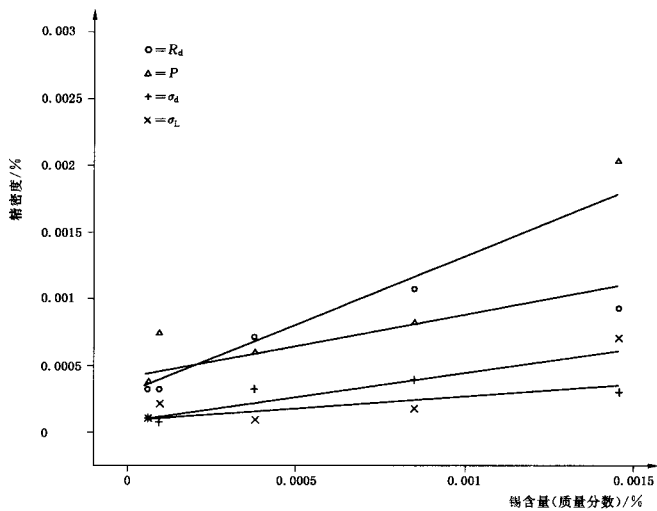


图 C.1 精密度对锡含量 X 的最小二乘法拟合图