



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.58—2004

铁矿石 钒含量的测定 火焰原子吸收光谱法

Iron ores—Determination of vanadium content—
Flame atomic absorption spectrometric methods

(ISO 9684:1991, 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 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准修改采用国际标准 ISO 9684:1991《铁矿石 钒含量的测定 火焰原子吸收光谱法》。

本标准与国际标准 ISO 9684:1991 比较,主要做了如下修改:

- a) 本标准增加 4.13 条碳酸钠溶液。
- b) ISO 9684:1991 中的 4.20、4.21 配置钒校准溶液的方法,在本标准中放到 7.4.4 和 7.5.3,并且 ISO 9684:1991 的 4.20 中规定蒸发至 50 mL,由于测定时定容的体积是 25 mL,故本标准在此修改为 20 mL。
- c) ISO 9684:1991 中的 7.5.2 和 7.6.2 规定 0.3 g 碳酸钠在高温炉内熔融 30 min,通过试验本标准修改成 1.0 g 碳酸钠在高温炉内熔融 15 min。
- d) ISO 9684:1991 的 8.2.2 条款分析值的验收方法中对铁矿石标准样品要求提供实验室间标准偏差和实验室内标准偏差,由于目前国内供应的标准样品没有标准样品的实验室间标准偏差和实验室内标准偏差,一般只有标准偏差,而在 1998 年以后出版的有关铁矿石原子吸收光谱法 ISO 标准的相关部分则要求采用标准样品的方差 $V_{(Ac)}$,故本标准对分析值的验收方法采用新版铁矿石原子吸收光谱法标准中使用的标准样品方差 $V_{(Ac)}$ 的方法,来代替 ISO 9684:1991 中相应部分。

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:陈海岚、王晗、朱岚、郭洪涛、陈自斌。

铁矿石 钒含量的测定

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钒含量。

本标准适用于天然铁矿石、铁精矿和烧结矿,包括烧结产品中钒含量的测定。测定范围(质量分数):方法1为0.005%~0.05%,方法2为0.05%~0.5%。

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

在聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中用盐酸溶解试样,加入氢氟酸和硝酸,并蒸发至干。再加入盐酸和硼酸蒸发至干。用盐酸和硝酸溶解盐类(方法1),或用盐酸溶解(方法2),过滤,灼烧残渣,并用碳酸钠熔融,在滤液中溶解冷却的熔融物。

萃取(方法1采用):在铈(IV)氧化溶液中,加入磷酸和钨酸钠溶液,用1+1的1-戊醇和4-甲基-2-戊酮混和试剂萃取钒,用水处理有机相,然后加入抗坏血酸溶液将钒萃取到水相中。

测量(方法1和方法2采用):向试液中加入氯化铝溶液,并稀释到一定的体积。在原子吸收光谱仪上,把试液喷入氧化亚氮-乙炔火焰中,在波长318.5 nm处,测量吸光度。

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(Na_2CO_3),无水。

4.2 硼酸(H_3BO_3)。

4.3 氧化铁,纯度(质量分数)大于99.9%,钒含量(质量分数)小于0.002%。

4.4 1-戊醇。

4.5 4-甲基-2-戊酮(甲基异丁基酮,MIBK)。

4.6 硝酸(ρ 1.4 g/mL)。

4.7 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

- 4.8 磷酸(ρ 1.70 g/mL)。
- 4.9 氢氟酸(ρ 1.13 g/mL)。
- 4.10 硝酸(1+1),以硝酸(4.6)稀释。
- 4.11 盐酸(1+1),以盐酸(4.7)稀释。
- 4.12 磷酸(1+1),以磷酸(4.8)稀释。
- 4.13 碳酸钠溶液(0.15 g/mL),将 30 g 碳酸钠(4.1)溶于 200 mL 水中,制备成碳酸钠溶液。
- 4.14 混和溶剂,按 1+1 的体积比制备 1-戊醇(4.4)和 4-甲基-2-戊酮(4.5)混和溶液。
- 4.15 硝酸高铈铵溶液(20 g/L),2.0g 硝酸高铈铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 溶解于混和的 15 mL 硝酸(4.10)和 85 mL 水中。
- 4.16 钨酸钠溶液(165 g/L),16.5 g 钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶解于约 70 mL 的水中,并稀释至 100 mL,混匀。
- 4.17 抗坏血酸溶液(10 g/L),用时配制。
- 4.18 氯化铝溶液(220 g/L),220 g 氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于水中,加入 50 mL 盐酸(4.7),用水稀释至 1 000 mL,混匀。
- 4.19 铁基溶液,90 g 氧化铁(4.3)于 750 mL 盐酸(4.7)中加热溶解,冷却后,小心地加入碳酸钠溶液(4.13),用水稀释至 1 000 mL,并混匀。

注:亦可采用质量相同的金属铁(钒含量低于 0.002%)配制,允许带有适量的氧化剂。

- 4.20 钒标准溶液(1 mg/mL),称取 2.296 g 预先在 100℃干燥 1 h,并冷却至室温的偏钒酸铵(含量大于 99.0%)溶解于约 600 mL 的水中,再移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。
- 4.21 钒标准溶液(0.2 mg/mL),移取 20.0 mL 钒标准溶液(4.20)到 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

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 聚四氟乙烯(PTFE)烧杯。
- 5.2 铂坩埚,最小容量 25 mL。
- 5.3 高温炉。
- 5.4 分液漏斗,125 mL。
- 5.5 原子吸收光谱仪,配有氧化亚氮-乙炔燃烧器,钒空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下,原子吸收光谱仪应达到下列指标:

- a) 最低灵敏度:钒校准溶液最高浓度的吸光度不小于 0.25。
- b) 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。
- c) 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:建议仪器参数

- 空心阴极灯,10 mA
- 波长,318.5 nm
- 氧化亚氮流量,9.5 L/min
- 乙炔流量,3.8 L/min

为避开 318.4 nm 的影响,狭缝宽度应尽量调窄。

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。

注 2:当仅采用方法 1 时,为了检查仪器参数,可准备方法 2 规定的最高浓度的校准溶液,但不加铁基溶液。

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 $100\ \mu\text{m}$ 。如试样中化合水或易氧化物含量高时,其粒度应小于 $160\ \mu\text{m}$ 。

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 $105\text{°C}\pm 2\text{°C}$ 下干燥试样。

7 分析步骤

警告:为避免氧化亚氮-乙炔点火、熄火可能引起的爆炸性伤害,必须按照仪器说明书要求操作仪器。

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 $2.00\ \text{g}$ (方法 1)或 $1.00\ \text{g}$ (方法 2)预干燥试样(6.2),精确至 $0.0005\ \text{g}$ 。

注:称量试样应尽量快,以免试样再吸湿。

7.3 空白试验及验证试验

7.3.1 空白试验:随同试料分析做空白试验。

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 方法 1

7.4.1 试料的分解

将试料(7.2)置于聚四氟乙烯烧杯(5.1)中,用少量水湿润,加入 $25\ \text{mL}$ 盐酸(4.7)。盖上表面皿,混匀。在微沸状态下加热溶解。加入 $4\ \text{滴}\sim 6\ \text{滴}$ 硝酸(4.6),混匀,再加热 $10\ \text{min}$ 。加入 $10\ \text{mL}$ 氢氟酸(4.9),蒸发近干。加入 $10\ \text{mL}$ 盐酸(4.7)和 $0.5\ \text{g}$ 硼酸(4.2),再加热蒸发至干。

7.4.2 盐类溶解和残渣处理

向聚四氟乙烯烧杯中加 $2\ \text{mL}$ 盐酸(4.11), $4\ \text{mL}$ 硝酸(4.10)和 $10\ \text{mL}$ 水,混匀,加热溶解盐类。用致密滤纸将溶液过滤到 $150\ \text{mL}$ 烧杯中。然后向聚四氟乙烯烧杯中加入 $10\ \text{mL}$ 硝酸(4.10)和 $25\ \text{mL}$ 水,加热溶液,用带橡皮头的玻璃棒擦洗烧杯,将粘附在烧杯壁上的颗粒物转移到滤纸上。用水洗涤残渣和滤纸至无三氯化铁黄色,滤液作为主液保存。

把残渣连同滤纸放入铂坩埚(5.2)中,干燥、灰化,并在 $600\text{°C}\sim 700\text{°C}$ 灼烧,然后加 $1.0\ \text{g}$ 碳酸钠(4.1)在 1000°C 高温炉内熔融 $15\ \text{min}\sim 20\ \text{min}$,融清试料。取出冷却,将坩埚放入主液中,加热浸取熔融物,当熔融物完全浸出后,以水洗出坩埚。继续蒸发主液至 $50\ \text{mL}$ 。

注:如果在主液加热浸取熔融物蒸发的时间太长,会腐蚀坩埚的。

7.4.3 钒的萃取

向 7.4.2 得到的溶液中加入 $1\ \text{mL}$ 硝酸高铈铵溶液(4.15),摇匀。盖上表面皿,加热至沸,从加热炉上取下烧杯,加入 $5\ \text{mL}$ 磷酸(4.12)和 $2.5\ \text{mL}$ 钨酸钠溶液(4.16),再盖上表面皿,加热至保持微沸 $10\ \text{min}$ 。

冷却,移入 $125\ \text{mL}$ 分液漏斗(5.4)中,用极少的水洗涤烧杯,一起转入分液漏斗中。保留烧杯以备后用。向分液漏斗中加入 $20\ \text{mL}$ 混和溶剂(4.14),振荡 $40\ \text{s}$,静置 $1\ \text{min}$,弃去下层水相。再加入 $20\ \text{mL}$ 水,振荡 $30\ \text{s}$,静置 $1\ \text{min}$,将水相放入原烧杯。再向分液漏斗中加入 $20\ \text{mL}$ 水,振荡 $30\ \text{s}$,静置 $1\ \text{min}$ 。

水相放入原烧杯。向分液漏斗中加入 10 mL 抗坏血酸溶液(4.17),振荡 30 s,静置分层,水相放入原烧杯。再用 10 mL 抗坏血酸溶液(4.17)反复进行萃取钒操作,水相放入烧杯中。

注 1: 分液漏斗中的两分离相不应出现混浊,如混浊发生,加 2 滴硝酸(4.10),振荡 15 s。

注 2: 正常情况有机相应是无色,证明钒已经被完全萃取出。然而,矿石含有机物,残余的颜色并非表明钒存在。这通常能够忽略,但如果颜色明显,应该将试样预先放在石英坩埚或磁坩埚内,于 700℃ 灼烧 30 min。

向合并的水相溶液中加入 1 mL 氯化铝溶液(4.18),蒸发至体积约 20 mL,冷却,移入 25 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

7.4.4 钒校准溶液的制备

在 5 个聚四氟乙烯烧杯中分别称取 1.8g 高纯氧化铁(4.3),按照 7.4.1 的操作步骤,及 7.4.2 的操作步骤做到溶解蒸干的盐类,省略残渣处理的操作。然后向 5 个烧杯中分别移入如表 1 所示钒标准溶液(4.21),加入 10 mL 硝酸(4.10)和 25 mL 水。按 7.4.3 步骤操作并蒸发至体积 20 mL,移入于 25 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

表 1 校准溶液

溶液编号	钒标准溶液(4.21)/mL	钒含量/($\mu\text{g/mL}$)
0	0	0
1	1.00	8
2	2.00	16
3	4.00	32
4	6.00	48

7.4.5 测量

按照仪器操作说明书,固定燃烧器,点燃火焰,于钒波长 318.5 nm 处用钒校准溶液最高浓度的溶液,调节气体流量和燃烧头,以得到最大吸光度,然后用水调零,按照浓度递增的顺序测量校准溶液和试液的吸光度。两次读数之间喷入水调零。

以钒校准溶液的吸光度扣除零含量钒校准溶液的吸光度,得到的净吸光度值为纵坐标,钒含量为横坐标绘制工作曲线。如果曲线呈线性,在工作曲线上根据试液的吸光度扣除空白试液的吸光度得到净吸光度,求得试液钒的含量。

7.5 方法 2

7.5.1 试料的分解

试料按 7.4.1 操作进行分解。

7.5.2 盐类溶解和残渣处理

向聚四氟乙烯烧杯中加入 10 mL 盐酸(4.11),加热溶解盐类。加入 20 mL 水,继续加热至盐类完全溶解。稍冷,用致密滤纸过滤到 100 mL 容量瓶中,水洗残渣 3 次~4 次。将残渣连同滤纸移入铂坩埚(5.2)中,干燥、灰化,灼烧。然后加入 1.0 g 碳酸钠(4.1)于 1 000℃ 高温炉中熔融 15 min。取出冷却,加 5 mL 水和 5 mL 盐酸(4.11)于带盖的铂坩埚内,加热至熔融物溶解。冷却,合并到主液中,加入 4 mL 氯化铝溶液(4.18),用水稀释至刻度,混匀。

7.5.3 钒校准溶液的制备

分别向 5 个 100 mL 容量瓶中移取如表 2 所示的 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 和 6.00 mL 钒标准溶液(4.20),再分别加入 10 mL 铁基溶液(4.19),4.0 mL 氯化铝溶液(4.18)和 0.5 g 硼酸(4.2),用水稀释至刻度,混匀。

表 2 校准溶液

溶液编号	钒标准溶液(4.20)/mL	钒含量/ μg
0	0	0
1	1.00	10
2	2.00	20
3	4.00	40
4	6.00	60

7.5.4 测量

按 7.4.5 操作,测定钒含量。

8 结果计算

8.1 钒含量的计算

按式(1)或(2)计算试样中钒含量(质量分数) $w(V)$ 其数值以%表示:

$$\text{方法 1:} \quad w(V) = \frac{25c}{10\,000m} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{方法 2:} \quad w(V) = \frac{c}{100m} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

c ——钒试液浓度, $\mu\text{g/mL}$;

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

本分析方法的精度由下列回归方程¹⁾表示:

方法 1:

$$R_d = 0.026\,0X + 0.000\,6 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$P = 0.033\,0X + 0.001\,5 \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\sigma_d = 0.009\,2X + 0.000\,2 \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\sigma_L = 0.009\,2X + 0.000\,5 \quad \dots\dots\dots(6)$$

方法 2:

$$R_d = 0.012\,1X + 0.005\,9 \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$P = 0.099\,3X - 0.000\,8 \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$\sigma_d = 0.004\,3X + 0.002\,1 \quad \dots\dots\dots(9)$$

$$\sigma_L = 0.035\,7X - 0.000\,9 \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

X ——预干燥试样的钒含量,以质量分数表示,计算如下:

——实验室内,按公式(3)、(5)、(7)和(9)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(4)、(6)、(8)和(10)计算,其为两个实验室最终测量结果(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;

1) 参见附录 B 和附录 C。

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 分析值的确定

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 $V_{(A_c)}$ 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,计算到小数点后第五位,并按下列方法修约到小数点后第三位:

a) 当小数的第四位数字小于 5,舍去此数,第三位数字不变。

b) 当小数的第四位数字是 5,而第五位数字不是 0,或当小数的第四位数字比 5 大,第三位数字进 1。

c) 当小数的第四位数字是 5,而第五位数字是 0,舍去 5,第三位数字是 0、2、4、6、8 时,第三位数字不变,如果第三位数字是 1、3、5、7、9,则第三位数字进 1。

8.3 氧化物换算系数

$$w_{(V_2O_5)}[\%] = 1.785w_{(V)}[\%]$$

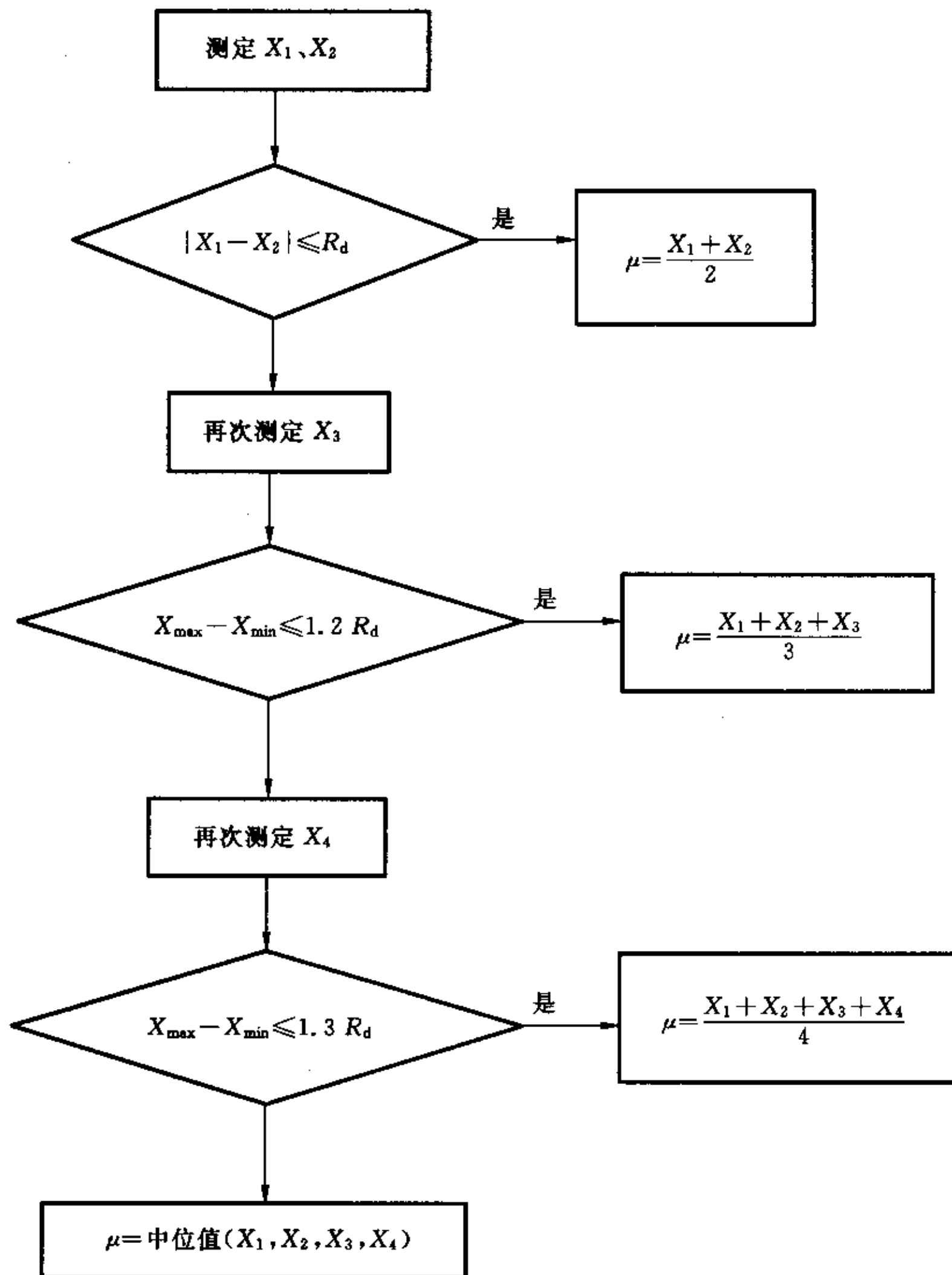
9 试验报告

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) 本标准的编号；
- d) 试样本身必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 标准样品名称和结果；
- g) 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 1985 年~1986 年,由 6 个国家 14 个实验室对 7 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 试样钒的含量

试样	钒含量(质量分数)/%	方 法
Schefferville	0.004	1
Whyalla pellets	0.011	1
IRSID MO2-1	0.035	1
Tuollavaara fines	0.060,0.062	1,2
Malmberget MAC 10	0.106	2
Philippine iron sand	0.311	2
Savage River pellets	0.528	2

注 1: 国际试验报告和结果的分析统计(文献 ISO/TC 102/SC 2 N 825E,1986 年 10 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

本图是 8.2.1 的方程式图。

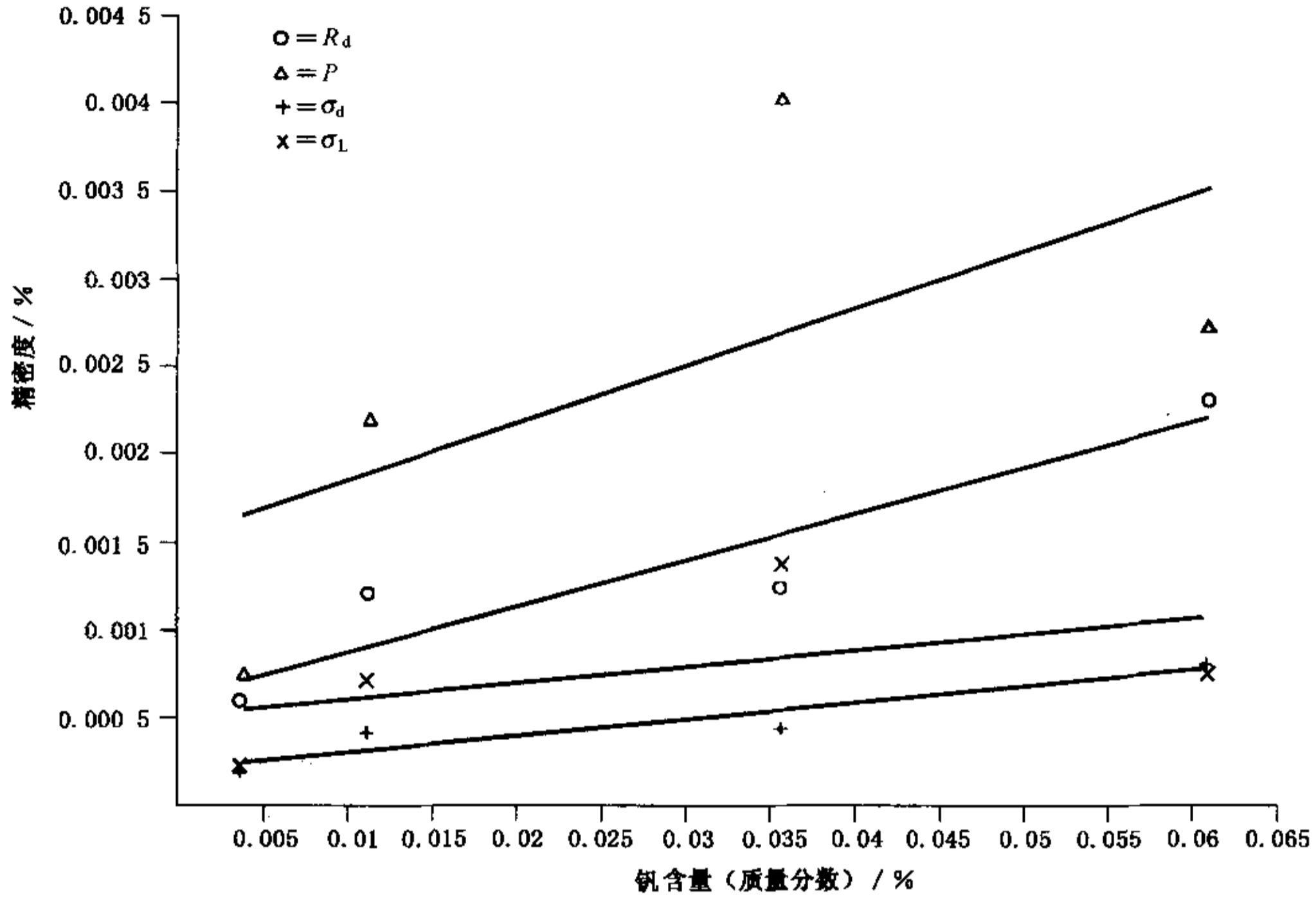


图 C.1 精密度对钒含量 X 的最小二乘法拟合图(方法 1)

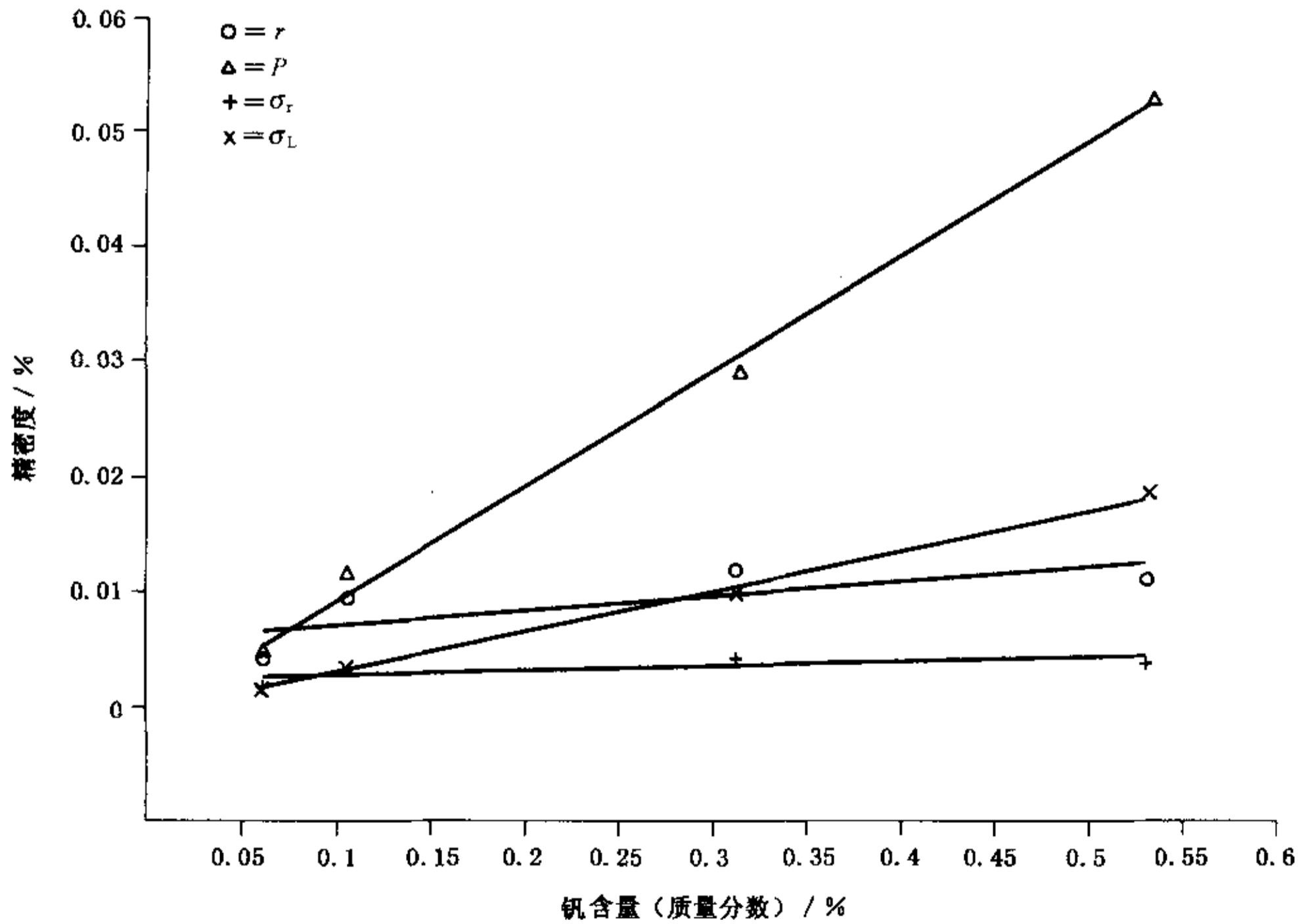


图 C.2 精密度对钒含量最小二乘法拟合图(方法 2)