



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.52—2004

铁矿石 钴含量的测定 火焰原子吸收光谱法

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

(ISO 11533:1996, 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 11533:1996《铁矿石 钴含量的测定 火焰原子吸收光谱法》。

本标准与国际标准 ISO 11533:1996 相比较,做了如下修改:

- a) ISO 11533:1996 的“3 原理”条没有明确测定波长 240.7 nm 或 252.2 nm,本标准予以明确。
- b) ISO 11533:1996 的“5 仪器”条没有注明溶样时所用烧杯材质,在本标准中增加“5.1 聚四氟乙烯(PTFE)烧杯,250 mL”条予以明确。
- c) ISO 11533:1996 的“5.1 分液漏斗,100 mL”,在本标准中修改为“5.2 分液漏斗,125 mL”。

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:马鞍山矿山研究院。

本标准主要起草人:潘永平、徐修平。

铁矿石 钴含量的测定

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钴含量。

本方法适用于天然铁矿石、铁精矿和块矿，包括烧结产品中钴含量的测定。测定范围(质量分数)：0.000 6%~0.070 0%。

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。凡是注明日期的引用文件，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。凡是不注明日期的引用文件，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

试料用盐酸、硝酸、硫酸和氢氟酸分解，蒸发至近干，盐酸溶解盐类，过滤。残渣经灰化、灼烧后，用氢氟酸除去二氧化硅。用碳酸钠熔融，盐酸浸取熔融物，残渣浸出液并入主液中。试液用乙酸异丁酯萃取分离铁，回收水相。蒸发调整试液体积，用硝酸酸化、溶解盐类。在原子吸收光谱仪上，用空气-乙炔火焰，于波长 240.7 nm 或 252.2 nm 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 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

4.3 盐酸(1+1)，以盐酸(4.2)稀释。

4.4 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

4.5 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。

4.6 硫酸(1+1)，以硫酸(ρ 1.84 g/mL)稀释。

4.7 乙酸异丁酯。

4.8 钠底液：15 g 碳酸钠(4.1)溶于 50 mL 水中，慢慢加入 25 mL 盐酸(4.2)，加热煮沸赶尽 CO_2 ，冷却、稀释到 250 mL，混匀。

4.9 钴标准溶液

4.9.1 钴标准储备液(100.0 μg/mL):称取 1.000 0 g 金属钴[纯度(质量分数)>99.5%],加入 30 mL 盐酸(4.2),5 mL 硝酸(4.4),加热溶解。煮沸除去氮氧化物。冷却至室温后,移入 100.0 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100.0 μg 钴。

4.9.2 钴标准溶液 A(25 μg/mL):分取 25.00 mL 钴标准储备液(4.9.1)至 100.0 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 25 μg 钴。

4.9.3 钴标准溶液 B(200 μg/mL):分取 50.00 mL 钴标准储备液(4.9.1)至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 200 μg 钴。

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 聚四氟乙烯(PTFE)烧杯,250 mL。

5.2 分液漏斗,125 mL。

5.3 铂坩埚,30 mL。

5.4 原子吸收光谱仪,配备空气-乙炔燃烧器,钴空心阴极灯。

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:在波长 240.7 nm 时,4 μg/mL 的钴校准溶液的吸光度应不小于 0.20;在波长 252.2 nm 时,32 μg/mL 的钴校准溶液的吸光度应不小于 0.60。
- 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%的浓度范围斜率值(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:

钴空心阴极灯电流/mA	7
波长/nm	240.7,252.2
空气流速/(L/min)	20
乙炔流速/(L/min)	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

充分混匀实验室样品,缩分法取样。按 GB/T 6730.1 在 105℃±2℃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空气-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 2.00 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 测定

7.4.1 试料的分解

将试料(7.2)置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯(5.1)中,用少许水湿润,加 50 mL 盐酸(4.2),盖上表面皿,低温加热 1 h。加 5 mL 硝酸(4.4)和 0.5 mL 硫酸(4.6),在 105℃ 左右加热 15 min,稍稍开表面皿,加 1 mL 氢氟酸(4.5),继续加热蒸发至试液近干,取下冷却。加 20 mL 盐酸(4.3)加热溶解可溶性盐类,用水冲洗表面皿及杯壁。用中速滤纸(加少许纸浆)过滤,用带橡皮头的玻璃擦棒擦净杯壁,用少许热盐酸(4.3)洗涤烧杯及残渣至滤纸上的黄色消失为止,再用热水洗滤纸 3 次~4 次,滤液用 250 mL 烧杯盛接,保留残渣及滤液。

注:如果难溶残渣较多,可将加热温度升高至 105℃,但应避免试液沸腾。

7.4.2 残渣的处理

将 7.4.1 的残渣连同滤纸放入铂坩埚(5.3)中,低温干燥、灰化,置高温炉中于 800℃ 灼烧 30 min,取出冷却。加 5 mL 氢氟酸(4.5)和 0.5 mL 硫酸(4.6),加热蒸发至三氧化硫白烟冒尽。加 0.3 g 碳酸钠(4.1),放入高温炉中于 950℃ 熔融 20 min~30 min,取出冷却。加 10 mL 盐酸(4.3)浸出熔融物,保留浸出液。

7.4.3 萃取

将 7.4.1 的滤液加热浓缩至 5 mL~10 mL,加 20 mL 盐酸(4.2)溶解盐类。再将 7.4.2 残渣浸出液与之合并,用少许盐酸(4.3)洗净坩埚,洗液也并入滤液中。试液全部转移至分液漏斗(5.2)中,用 5 mL~7 mL 盐酸(4.3)冲洗烧杯,洗液也并入分液漏斗中。加 25 mL 乙酸异丁酯(4.7),充分振荡 1 min,静置分层,将下层水相放至 250 mL 烧杯中,有机相中加 5 mL 盐酸(4.2)再次振荡 30 s,静置分层后,二次水相合并,弃去有机相。水相转移至分液漏斗(5.2)中,用少许盐酸(4.2)洗净烧杯,按上述步骤重复萃取一次。将烧杯中水相加热蒸发至 5 mL 左右,加 5 mL 硝酸(4.4),适量水,加热溶解。冷却至室温,溶液移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

7.4.4 校准溶液的制备

根据试料中钴含量选择适当的标准溶液和测量波长。钴含量(质量分数)≤0.01%时,用标准溶液 A(4.9.2),在波长 240.7 nm 处测量;钴含量(质量分数)在 0.01%~0.07%时,用标准溶液 B(4.9.3),在波长 252.2 nm 处测量。

按表 1 分别移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 标准溶液 A(4.9.2)或标准溶液 B(4.9.3)至一组 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 钠底液(4.8),5 mL 硝酸(4.4),5 mL 盐酸(4.3),用水稀释至刻度,混匀。

表 1 标准溶液

溶液编号	钴标准溶液 A(4.9.2)/mL	钴标准溶液 B(4.9.3)/mL	含钴量/μg
0	0	0	0
1	2.00	—	1
2	4.00	—	2
3	6.00	—	3
4	8.00	—	4
5	—	2.00	8
6	—	4.00	16
7	—	6.00	24
8	—	8.00	32

7.4.5 测量

在已调整好的原子吸收光谱仪(见 5.4)上,以空气-乙炔火焰,用水调零,按浓度从低到高的顺序吸入系列校准溶液(7.4.4),于波长 240.7 nm 或 252.2 nm 处测量吸光度。以钴浓度为横坐标,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液、试料溶液和验证用标准样品溶液,测量试液的吸光度。根据净吸光度(减去空白溶液的吸光度),从工作曲线上查得试样中钴的含量。

8 结果计算

8.1 钴含量的计算

按式(1)计算试样中钴含量(质量分数) $w(\text{Co})$ 其数值以%表示:

$$w(\text{Co}) = \frac{c \times 50}{m \times 1\,000\,000} \times 100 = \frac{c}{m \times 200} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $w(\text{Co})$ ——钴的质量分数,%;
- c ——最终试液中钴的浓度, $\mu\text{g/mL}$;
- 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

$$R_d = 0.066\,3\,X + 0.000\,4 \dots\dots\dots(2)$$

$$P = 0.161\,9\,X \dots\dots\dots(3)$$

$$\sigma_d = 0.023\,7\,X + 0.000\,1 \dots\dots\dots(4)$$

$$\sigma_L = 0.055\,5\,X - 0.000\,1 \dots\dots\dots(5)$$

式中:

X ——预干燥试样的钴含量,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;

注 1) 参见附录 B 和附录 C。

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:

$$C = 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_A^2}{n} + V_{(A_c)}}$$

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:

$$C = 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_A^2}{n}}$$

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:

a) 当小数的第五位数字小于 5, 舍去此数, 第四位数字不变。

b) 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。

c) 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

$$w(\text{CoO})[\%] = 1.271 w(\text{Co})[\%]$$

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;

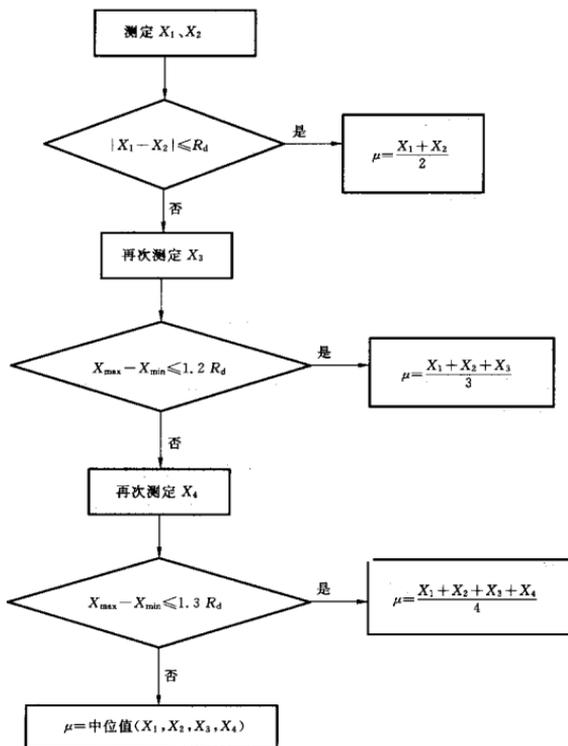
e) 分析结果;

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 1990 年~1992 年,由 6 个国家的 14 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。

用于试验的试样列表 B.1 中。

表 B.1 试样钴的含量

试 样	钴含量(质量分数)/%
NBS Sibley 27f	0.000 7
Whyalla pellets	0.002 6
Algarrobo	0.006 2
Peru magnetite	0.008 2
Philippine iron sand	0.014 4
Palabora magnetite	0.021 2
USSR ore	0.059 0

注 1: 国际试验报告和结果的分析统计(文献 ISO/TC102/SCZN1094,1992.9 月)可在 ISO/TC102/SC2 或 ISO/TC102 秘书处得到。

注 2: 统计分析按 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

图 C.1 是 8.2.1 中方程的图示。

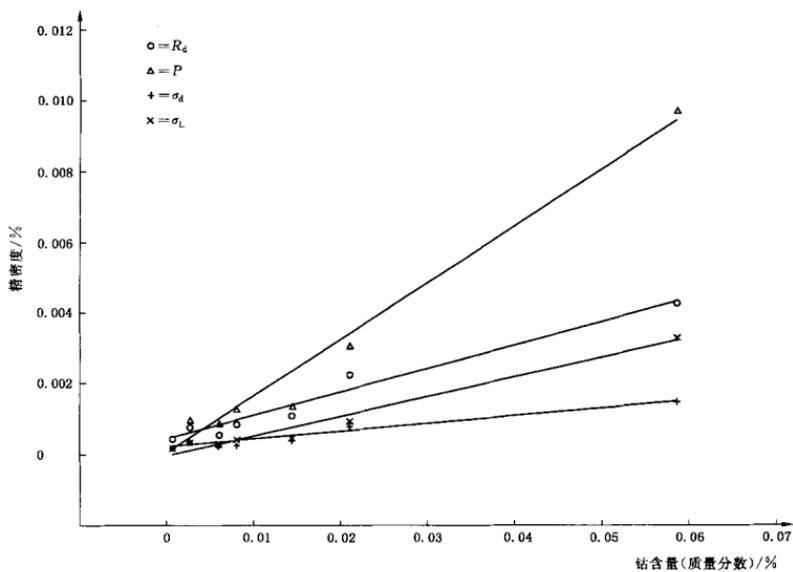


图 C.1 精密度对钴含量(质量分数) X 的最小二乘法拟合图