



中华人民共和国国家标准

GB/T 3286.1~3286.9—1998

石灰石、白云石化学分析方法

Methods for chemical analysis of limestone and dolomite

1998-12-07 发布

1999-07-01 实施

国家质量技术监督局 发布

目 次

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	1
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	9
GB/T 3286.3—1998	石灰石、白云石化学分析方法	氧化铝量的测定	15
GB/T 3286.4—1998	石灰石、白云石化学分析方法	氧化铁量的测定	22
GB/T 3286.5—1998	石灰石、白云石化学分析方法	氧化锰量的测定	28
GB/T 3286.6—1998	石灰石、白云石化学分析方法	磷量的测定	32
GB/T 3286.7—1998	石灰石、白云石化学分析方法	硫量的测定	36
GB/T 3286.8—1998	石灰石、白云石化学分析方法	灼烧减量的测定	45
GB/T 3286.9—1998	石灰石、白云石化学分析方法	二氧化碳量的测定	48

前 言

本标准对 GB/T 3286. 1—1982《石灰石、白云石化学分析方法 EGTA-CyDTA 容量法测定氧化钙和氧化镁》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. 1—1982 和 GB/T 3286. 11—1993 中氧化镁量测定部分合并为一个标准,分两篇叙述,第一篇 络合滴定法,第二篇 火焰原子吸收光谱法。第一篇络合滴定法非等效采用 JIS M8850:1994《石灰石化学分析方法》中 EDTA 滴定氧化钙量和氧化镁量的方法。第二篇火焰原子吸收光谱法非等效采用 JIS M 8850:1994《石灰石化学分析方法》中原子吸收光谱测定氧化镁量的方法。

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

络合滴定法中试料分解由原标准中酸溶残渣碱熔回收改为试料直接碱熔稀酸浸取的分解方法。制备的试液可同时用于氧化钙、氧化镁、二氧化硅、氧化铝和氧化铁量的测定,使分析方法更具实用性。方法中增加了用 EDTA 滴定氧化钙量和氧化镁量的方法,该滴定方法与原标准中 EGTA、CyDTA 滴定氧化钙量和氧化镁量的方法并列。对高镁试样中氧化钙量的测定,由于原方法中所加分散剂酒石酸-蔗糖溶液的“空白值”不易控制,修订的方法中不再加分散剂。

火焰原子吸收光谱法中对试液体积及分取等作了调整。鉴于该方法简便,灵敏度、精度较高,原 GB/T 3286. 2—1982《石灰石、白云石化学分析方法 铬黑 T 光度法测定氧化镁》方法用火焰原子吸收光谱法代替。

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. 1—1982、GB/T 3286. 2—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、鞍山钢铁(集团)公司质检中心和上海第一钢铁(集团)有限公司。

本标准主要起草人:刘继先、曹宏燕、马福祥、魏匡群、陈亚森、于桂芝。

本标准 1982 年 7 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 氧化钙量和氧化镁量的测定

GB/T 3286.1—1998

Methods for chemical analysis of
limestone and dolomite—

The determination of calcium oxide and
magnesium oxide content

代替 GB/T 3286.1—1982
GB/T 3286.2—1982
GB/T 3286.11—1993

1 范围

本标准规定了用络合滴定法测定氧化钙、氧化镁量和用原子吸收光谱法测定氧化镁量。

本标准适用于石灰石、白云石中氧化钙量和氧化镁量的测定,也适用于冶金石灰中氧化钙量和氧化镁量的测定。第一篇 络合滴定法,测定范围:氧化钙量大于 25%,氧化镁量大于 2.5%;第二篇原子吸收光谱法,测定范围:氧化镁量 0.10%~2.50%。

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为本标准的条文。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 3286.2—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 3286.4—1998 石灰石、白云石化学分析方法 氧化铁量的测定
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 络合滴定法

3 方法提要

试料用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。分取部分试液,以三乙醇胺掩蔽铁、铝、锰等离子,在强碱介质中,以钙指示剂作指示剂,用 EDTA 或 EGTA 标准溶液滴定氧化钙量。对高镁试样,在试液调节至碱性前预置 90%~95% 的 EDTA 或 EGTA 标准溶液,以消除大量镁的影响。另取部分试液,以三乙醇胺掩蔽铁、铝、锰等离子,在氨性缓冲溶液中,以酸性铬蓝 K 和萘酚绿 B 作混合指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定氧化钙、氧化镁含量,或以稍过量的 EGTA 标准溶液掩蔽钙,用 CyDTA 标准溶液滴定氧化镁量。

试样中含氧化铁、氧化铝量大于 2.0%,或含氧化锰量大于 0.10%,用铜试剂沉淀分离铁、铝、锰等离子,分取滤液用 EDTA 或 EGTA、CyDTA 标准溶液滴定氧化钙量和氧化镁量。

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 三乙醇胺(1+4)。
- 4.4 氨水(1+1)。
- 4.5 氢氧化钾溶液(200 g/L),贮于塑料瓶中,配制后需放置过夜使用。
- 4.6 二乙胺二硫代甲酸钠(铜试剂)溶液(50 g/L),用时配制。
- 4.7 氨性缓冲溶液:称取 67.5 g 氯化铵溶于水,加 570 mL 氨水(ρ 0.90 g/mL),用水稀释至 1 L,混匀。
- 4.8 钙指示剂:取 1 g 钙指示剂与 100 g 氯化钠研磨,混匀。
- 4.9 酸性铬蓝 K 溶液(5 g/L),用三乙醇胺(1+1)配制。
- 4.10 萘酚绿 B 溶液(5 g/L),用三乙醇胺(1+1)配制。
- 4.11 氧化钙标准溶液:称取 0.8924 g 预先于 105~110℃干燥 1 h 并冷却至室温的高纯碳酸钙(不低于 99.99%),置于 250 mL 的烧杯中,加约 100 mL 的水,盖上表皿。缓慢加入 10 mL 盐酸(1+1)至试剂溶解,加热煮沸驱尽二氧化碳,取下,冷至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 0.50 mg 氧化钙。
- 4.12 氧化镁标准溶液:称取 0.5000 g 预先于 950~1 000℃灼烧 1 h 并冷却至室温的高纯氧化镁(不低于 99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加约 100 mL 水,盖上表皿。缓慢加入 15 mL 盐酸(1+1)至试剂溶解,加热煮沸,取下,冷至室温。移入 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 0.50 mg 氧化镁。
- 4.13 EDTA(乙二胺四乙酸二钠)标准溶液[$c(\text{EDTA})=0.01 \text{ mol/L}$]
- 4.13.1 配制

称取 3.72 g 乙二胺四乙酸二钠于 500 mL 的烧杯中,加约 300 mL 水,低温加热,不断搅拌,待试剂全部溶解后,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

4.13.2 EDTA 标准溶液对氧化钙滴定度的标定

移取 50.00 mL 氧化钙标准溶液(4.11)三份,分别置 250 mL 锥形瓶中,加入 2 mL 的氧化镁标准溶液(4.12)及 50 mL 水,加 5 mL 三乙醇胺(4.3),加 20 mL 氢氧化钾溶液(4.5)及少许钙指示剂(4.8),在不断摇动下用 EDTA 标准溶液(4.13.1)滴定至溶液由红色变为亮蓝色为终点。三份氧化钙标准溶液所消耗 EDTA 标准溶液体积的极差不超过 0.05 mL,取其平均值。

按式(1)计算 EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度:

$$T_1 = \frac{c \cdot V}{V_1 - V_{01}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: T_1 ——EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度, g/mL;

c ——氧化钙标准溶液的浓度, g/mL;

V ——所取氧化钙标准溶液的体积, mL;

V_1 ——滴定所消耗 EDTA 标准溶液体积的平均值, mL;

V_{01} ——滴定试剂空白所消耗 EDTA 标准溶液体积的平均值, mL。

4.13.3 EDTA 标准溶液对氧化镁滴定度的标定

移取 20.00 mL 氧化镁标准溶液(4.12)三份,分别置 250 mL 锥形瓶中,加 50 mL 水,加 5 mL 三乙醇胺(4.3),加 10 mL 的氨性缓冲溶液(4.7),滴加 2 滴酸性铬蓝 K 溶液(4.9)及 6~7 滴萘酚绿 B 溶液(4.10),用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由暗红变为蓝绿色为终点。三份氧化镁标准溶液所消耗 EDTA 标准溶液毫升数的极差不超过 0.05 mL,取其平均值。

按式(2)计算 EDTA 标准溶液对氧化镁的滴定度:

$$T_2 = \frac{c \cdot V}{V_2 - V_{02}} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: T_2 ——EDTA 标准溶液对氧化镁的滴定度, g/mL;

c ——氧化镁标准溶液的浓度, g/mL;

V ——所取氧化镁标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定所消耗 EDTA 标准溶液体积的平均值, mL;

V_{02} ——滴定试剂空白所消耗 EDTA 标准溶液体积的平均值, mL。

4.14 EGTA(乙二醇二乙醚二胺四乙酸)标准溶液 [$c(\text{EGTA})=0.01 \text{ mol/L}$]

4.14.1 配制

称取 3.90 g 乙二醇二乙醚二胺四乙酸, 置于 500 mL 的烧杯中, 加约 250 mL 水, 低温加热, 在不断搅拌下, 滴加氢氧化钾溶液(4.5)至试剂溶解, 冷却至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

4.14.2 EGTA 标准溶液对氧化钙滴定度的标定

同 EDTA 标准溶液对氧化钙滴定度的标定, 按 4.13.2 操作并计算滴定度, 仅用 EGTA 标准溶液(4.14.1)代替 EDTA 标准溶液(4.13.1)。

4.15 CyDTA(环己烷二胺四乙酸)标准溶液 [$c(\text{CyDTA})=0.01 \text{ mol/L}$]

4.15.1 配制

称取 3.70 g 环己烷二胺四乙酸, 置于 500 mL 的烧杯中, 加入约 250 mL 水, 低温加热, 在不断搅拌下, 滴加氢氧化钾溶液(4.5)至试剂溶解, 冷却至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

4.15.2 CyDTA 标准溶液对氧化镁滴定度的标定

用 EDTA 标准溶液对氧化镁滴定度的标定, 按 4.13.3 操作并计算滴定度, 仅用 CyDTA 标准溶液(4.15.1)代替 EDTA 标准溶液(4.13.1)。

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℃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 0.0001 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℃的高温炉中, 盖上铂盖(留一缝隙)。将炉温逐渐升至 950~1 000℃, 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。将试液移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此试液作为测定氧化钙、氧化镁、二氧化硅、氧化铝和氧化铁量的储备液。

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 铬天青 S 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。

7.3.3 分取 25.00 mL 储备液(7.3.2)两份(冶金石灰试样可分取 15.00 mL 两份),分别置于 250 mL 锥形瓶中,加 25 mL 水,以下按 7.4 或 7.5 规定的方法测定氧化钙量和氧化镁量。

7.3.4 当试样中氧化铝、氧化铁含量大于 2.0% 或氧化锰含量大于 0.10% 时,采用铜试剂将其分离:分取 100.00 mL 储备液(7.3.2)于 250 mL 容量瓶中,加 50 mL 水,于溶液中投入一小片刚果红试纸,用氢氧化钾溶液(4.5)将大部分酸中和后,以水冲洗瓶颈,滴加氨水(4.4)中和至试纸刚呈红色,加 10 mL 铜试剂溶液(4.6),剧烈摇动 1 min,冷却至室温,以水稀释至刻度,混匀,放置 30 min。用中速定量滤纸干过滤,弃去最初的 20 mL 滤液。移取 50.00 mL 滤液两份,分别置于 250 mL 锥形瓶中,以下按 7.4 或 7.5 规定的方法测定氧化钙量和氧化镁量。

7.4 EDTA 滴定氧化钙量和氧化镁量

7.4.1 氧化钙量的滴定

7.4.1.1 石灰石、冶金石灰试样

于一份试液(7.3.3 或 7.3.4)中,加 5 mL 三乙醇胺(4.3),混匀,加 20 mL 氢氧化钾溶液(4.5)及少许钙指示剂(4.8),混匀。用 EDTA 标准溶液(4.13)滴定至试液由红色变为亮蓝色为终点。空白试验和当试样中氧化镁量小于 1.0% 时,在用 EDTA 标准溶液滴定前加 1.0 mL 氧化镁标准溶液(4.12)。

当试样中氧化镁量大于 2.5% 时,按 7.4.1.2 中预置滴定剂方法滴定。

7.4.1.2 白云石试样

于一份试液(7.3.3 或 7.3.4)中,加 5 mL 三乙醇胺(4.3),混匀,加入相当于滴定溶液中 90%~95% 氧化钙量的 EDTA 标准溶液(4.13),加 20 mL 氢氧化钾溶液(4.5)及少许钙指示剂(4.8),混匀。继续用 EDTA 标准溶液(4.13)滴定至试液由红色变为亮蓝色为终点。空白试验滴定前加 1.0 mL 氧化镁标准溶液(4.12),不预置滴定剂。

注:为确定预置滴定剂的量,可先进行一次预滴定。分取一份试液(7.3.3)按 7.4.1.1 的滴定方法滴定,确定预滴定体积。滴定时预加比预滴定体积少 1~2 mL 的滴定剂。

7.4.2 氧化钙、氧化镁合量的滴定

于另一份试液(7.3.3 或 7.3.4)中,加 5 mL 三乙醇胺(4.3),混匀,加 20 mL 氨性缓冲溶液(4.7),加 2 滴酸性铬蓝 K 溶液(4.9),6~7 滴萘酚绿 B 溶液(4.10),用 EDTA 标准溶液(4.13)滴定至试液由暗红色变为蓝绿色为终点。

7.5 EGTA、CyDTA 滴定氧化钙量和氧化镁量

7.5.1 氧化钙量的滴定

7.5.1.1 石灰石、冶金石灰试样

于一份试液(7.3.3 或 7.3.4)中,加 5 mL 三乙醇胺(4.3),混匀,加 20 mL 氢氧化钾溶液(4.5)及少许钙指示剂(4.8),混匀。用 EGTA 标准溶液(4.14)滴定至试液由红色变为亮蓝色为终点。空白试验和当试样中氧化镁量小于 1.0% 时,在用 EDTA 标准溶液滴定前加 1.0 mL 氧化镁标准溶液(4.12)。

当试样中氧化镁量大于 2.5% 时,按 7.4.1.2 中预置滴定剂方法滴定。

7.5.1.2 白云石试样

于一份试液(7.3.3 或 7.3.4)中,加 5 mL 三乙醇胺(4.3),混匀。加入相当于滴定溶液中 90%~95% 氧化钙量的 EGTA 标准溶液(4.14),加 20 mL 氢氧化钾溶液(4.5)及少许钙指示剂(4.8),混匀。继续用 EGTA 标准溶液(4.14)滴定至试液由红色变为亮蓝色为终点。空白试验滴定前加 1.0 mL 氧化镁

标准溶液(4.12),不预置滴定剂。

注:同7.4.1.2注。

7.5.2 氧化镁的滴定

于另一份试液(7.3.3或7.3.4)中,加5 mL 三乙醇胺(4.3),混匀,加入EGTA标准溶液(4.14),其加入量等于滴定氧化钙时所消耗EGTA标准溶液(4.14)的毫升数,并过量0.4 mL。加20 mL 氨性缓冲溶液(4.7),2滴酸性铬蓝K溶液(4.9),加6~7滴萘酚绿B溶液(4.10),用CyDTA标准溶液(4.15)滴定至试液由暗红色变为蓝绿色为终点。

8 分析结果表述

8.1 EDTA 滴定氧化钙量和氧化镁量

8.1.1 按式(3)计算氧化钙的质量百分数:

$$\text{CaO}(\%) = \frac{(V_1 - V_{01})T_1}{m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: V_1 ——滴定氧化钙消耗EDTA标准溶液的体积,mL;

V_{01} ——滴定空白试验消耗EDTA标准溶液的体积,mL;

T_1 ——EDTA标准溶液对氧化镁的滴定度,g/mL;

m_1 ——分取试液相当的试料量,g。

8.1.2 按式(4)计算氧化镁的质量百分数:

$$\text{MgO}(\%) = \frac{[(V_2 - V_{02}) - (V_1 - V_{01})]T_2}{m_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: V_2 ——滴定氧化钙、氧化镁含量消耗EDTA标准溶液的体积,mL;

V_{02} ——滴定氧化钙、氧化镁含量的空白试验消耗EDTA标准溶液的体积,mL;

V_1 ——滴定氧化钙消耗EDTA标准溶液的体积,mL;

V_{01} ——滴定氧化钙空白试验消耗EDTA标准溶液的体积,mL;

T_2 ——EDTA标准溶液对氧化镁的滴定度,g/mL;

m_2 ——分取试液相当的试料量,g。

8.2 EGTA、CyDTA 滴定氧化钙量和氧化镁量

8.2.1 按式(5)计算氧化钙的质量百分数:

$$\text{CaO}(\%) = \frac{(V_3 - V_{03})T_3}{m_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中: V_3 ——滴定氧化钙消耗EGTA标准溶液的体积,mL;

V_{03} ——滴定空白试验消耗EGTA标准溶液的体积,mL;

T_3 ——EGTA标准溶液对氧化钙的滴定度,g/mL;

m_3 ——分取试液相当的试料量,g。

8.2.2 按式(6)计算氧化镁的质量百分数:

$$\text{MgO}(\%) = \frac{(V_4 - V_{04})T_4}{m_4} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: V_4 ——滴定氧化镁消耗CyDTA标准溶液的体积,mL;

V_{04} ——滴定空白试验消耗CyDTA标准溶液的体积,mL;

T_4 ——CyDTA标准溶液对氧化镁的滴定度,g/mL;

m_4 ——分取试液相当的试料量,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 1、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 1 %

氧化钙量		实验室内允许差	实验室间允许差
石灰石		0.30	0.50
白云石		0.30	0.50
冶金石灰	≤ 70.00	0.50	—
	> 70.00	0.60	—

表 2 %

氧化镁量		实验室内允许差	实验室间允许差
2.50~5.00		0.15	0.25
$> 5.00 \sim 15.00$		0.20	0.35
$> 15.00 \sim 22.00$		0.30	0.45
> 22.00		0.40	—

第二篇 火焰原子吸收光谱法

10 方法提要

试料以盐酸、氢氟酸分解,高氯酸冒烟。试样溶液喷入空气-乙炔火焰中,用镁空心阴极灯做光源,于原子吸收光谱仪波长 285.2 nm 处测量吸光度。

测量时,加入氯化锶作抑制剂消除铝、钛、硅等元素的干扰。

11 试剂

11.1 盐酸(1+1)。

11.2 氢氟酸($\rho 1.13 \text{ g/mL}$)。

11.3 高氯酸($\rho 1.67 \text{ g/mL}$)。

11.4 氯化锶溶液(150 g/L):取 252 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)于 600 mL 烧杯中,用水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

11.5 氧化镁标准溶液

11.5.1 称取 0.1 000 g 经 950~1 000℃灼烧 1 h 并冷却至室温的高纯氧化镁(不低于 99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(11.1)溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 100 μg 氧化镁。

11.5.2 移取 50.00 mL 氧化镁标准溶液(11.5.1)置于 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 10.0 μg 氧化镁。

12 仪器

原子吸收光谱仪,备有空气-乙炔燃烧器,镁空心阴极灯。空气和乙炔气体要足够纯净(不含水、油及镁),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

氧化镁的特征浓度应优于0.007 $\mu\text{g/mL}$ 。

12.3 检出限

氧化镁的检出限应优于0.004 $\mu\text{g/mL}$ 。

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,应不小于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℃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 3286.4第二篇 火焰原子吸收光谱法测定氧化铁量分析方法制备的试液(14.3.2)相同,可同时用于氧化铁量的测定。

14.3.3 测量试液

14.3.3.1 移取10.00 mL 试液(14.3.2)于250 mL 容量瓶中,加5 mL 盐酸(11.1),5.0 mL 氯化锶溶液(11.4),用水稀释至刻度,混匀。此试液用于0.10%~1.00%氧化镁量的测定。

14.3.3.2 移取25.00 mL 试液(14.3.3.1)于100 mL 容量瓶中,加1.5 mL 盐酸(11.1),1.5 mL 氯化锶溶液(11.4),用水稀释至刻度,混匀。此试液用于1.00%以上氧化镁量的测定。

14.4 测量

按GB/T 7728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285.2 nm处以空气-乙炔火焰,用水调节零点,测量试液中镁的吸光度,以校准曲线上查出相应氧化镁的浓度。

14.5 校准曲线绘制

移取0,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00 mL 氧化镁标准溶液(11.5.2)于一组100 mL 容量瓶中,分别加2 mL 盐酸(11.1),2.0 mL 氯化锶溶液(11.4),用水稀释至刻度,混匀。在原子吸收光谱仪波

长 285.2 nm 处,以水调节零点,测量吸光度。以氧化镁浓度为横坐标,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(7)计算氧化镁的质量百分数:

$$\text{MgO}(\%) = \frac{(c_1 - c_2)f \cdot V}{m \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中: c_1 ——自校准曲线上查得试液中氧化镁的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

c_2 ——自校准曲线上查得空白试验溶液中氧化镁的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

f ——稀释倍数;

V ——最终测量试料溶液的体积, mL ;

m ——试料量, 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

%

氧化镁量	实验室内允许差	实验室间允许差
0.10~0.50	0.03	0.05
>0.50~1.00	0.05	0.08
>1.00~2.50	0.10	0.15

前 言

本标准对 GB/T 3286. 3—1982《石灰石、白云石化学分析方法 高氯酸脱水重量法测定二氧化硅》和 GB/T 3286. 4—1988《石灰石、白云石化学分析方法 钼蓝光度法测定二氧化硅》进行修订,本次修订将原两个标准合并为一个标准,分二篇叙述,第一篇 硅钼蓝光度法,第二篇 高氯酸脱水重量法。本标准非等效采用 JIS M 8850:1994《石灰石化学分析方法》中二氧化硅量测定方法。

“范围”中明确本标准也适用于冶金石灰中二氧化硅量的测定。“允许差”中增加了实验室内允许差。

硅钼蓝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二氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化铝和氧化铁量的测定,使分析方法更具实用性。硅钼蓝光度法测量范围由原 0.05%~1.80% 延伸至 0.05%~4.00%。

高氯酸脱水重量法的试料分解由原标准中酸溶残渣碱熔回收改为将试料先高温灼烧再酸溶的分解方案。

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. 3—1982 和 GB/T 3286. 4—1988。

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、首钢特钢公司。

本标准主要起草人:刘继先、曹宏燕、邱怀广、刘宛华、徐建平、陈自斌。

本标准 1982 年 7 月首次发布,1988 年 9 月对硅钼蓝光度法进行了修订。

中华人民共和国国家标准

石灰石、白云石化学分析方法

二氧化硅量的测定

GB/T 3286.2—1998

Methods for chemical analysis of
limestone and dolomite—
The determination of silicon
dioxide content

代替 GB/T 3286.3—1982
GB/T 3286.4—1988

1 范围

本标准规定了用硅钼蓝光度法和高氯酸脱水重量法测定二氧化硅量。

本标准适用于石灰石、白云石中二氧化硅量的测定,也适用于冶金石灰中二氧化硅量的测定。第一篇 钼蓝光度法,测定范围:二氧化硅量 0.05%~4.00%;第二篇 高氯酸脱水重量法,测定范围:二氧化硅量大于 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为本标准的条文。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 3286.3—1998 石灰石、白云石化学分析方法 氧化铝量的测定

GB/T 3286.4—1998 石灰石、白云石化学分析方法 氧化铁量的测定

第一篇 硅钼蓝光度法

3 方法提要

试料用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。分取部分试液,在约 0.15 mol/L 的盐酸介质中,钼酸铵与硅酸形成硅钼杂多酸,加入草酸-硫酸混合酸,消除磷、砷干扰,用硫酸亚铁铵将其还原为硅钼蓝,于分光光度计波长 680 nm(或 810 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 盐酸(1+14)。

4.4 钼酸铵溶液(60 g/L),必要时过滤后使用。

4.5 草酸-硫酸混合酸:称取 35 g 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 1 000 mL 硫酸(1+8)中。

国家质量技术监督局 1998-12-07 批准

1999-07-01 实施

4.6 硫酸亚铁铵溶液(60 g/L):称取 6 g 硫酸亚铁铵($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于少量水中,加 3~5 滴硫酸($\rho 1.84 \text{ g/mL}$),用水稀释至 100 mL。

4.7 无水乙醇。

4.8 二氧化硅标准溶液

4.8.1 称取 0.2 500 g 已于 950~1 000℃灼烧 30 min 并冷却至室温的高纯二氧化硅(不低于 99.99%)于铂坩埚中,加 3 g 混合熔剂(4.1),混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(4.1)。盖上铂盖(留一缝隙),将铂坩埚置于 950℃高温炉中熔融 10 min,取出,冷却至室温。将铂坩埚和铂盖置于盛有 100 mL 热水的聚四氟乙烯烧杯中,低温加热浸取熔块至溶液清亮。用热水洗出铂坩埚及铂盖,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,立即转移至塑料瓶中贮存。此溶液 1.00 mL 含 500 μg 二氧化硅。

4.8.2 移取 50.00 mL 二氧化硅标准溶液(4.8.1)于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,立即转移至塑料瓶中,此溶液 1.00 mL 含 50.0 μg 二氧化硅。

4.8.3 移取 20.00 mL 二氧化硅标准溶液(4.8.1)于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,立即转移至塑料瓶中。此溶液 1.00 mL 含 20.0 μg 二氧化硅。

5 仪器

分析中,仅使用通常实验室仪器、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℃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 0.0001 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℃的高温炉中,盖上铂盖(留一缝隙)。将炉温逐渐升至 950~1 000℃,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。此溶液作为测定二氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化铝和氧化铁量的储备液。

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 铬天青 S 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 根据试样含二氧化硅量,按表 1 分取储备液(7.3.2)于 100 mL 容量瓶中,加 8 mL 无水乙醇(4.7),按表 1 加相应量盐酸(4.3),立即用水稀释至 50 mL,混匀。

表 1

含二氧化硅量, %	分取体积, mL	加盐酸体积, mL
0.05~0.25	20.00	0
>0.25~1.00	10.00	5.0
>1.00~4.00	5.00	8.0

7.4.2 加 5 mL 钼酸铵溶液(4.4),混匀,于室温放置 20 min,室温低于 15℃时,于约 30℃的温水浴中放置 15~20 min。

7.4.3 加 20 mL 草酸-硫酸混合酸(4.5),混匀,放置 1~2 min,立即加入 5 mL 硫酸亚铁铵溶液(4.6),用水稀释至刻度,混匀。

7.4.4 将部分显色液移入适当吸收皿中,以相应的空白试验溶液为参比,于分光光度计波长 680 nm 处测量吸光度,从工作曲线上查得相应的二氧化硅量。

注:对低含量二氧化硅的显色溶液,可在波长 810 nm 处测量吸光度。

7.5 工作曲线的绘制

移取 0,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00 mL 二氧化硅标准溶液(4.8.3)或 0,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00 mL 二氧化硅标准溶液(4.8.2)置于一组预先盛有 10 mL 盐酸(4.3)的 100 mL 容量瓶中,加 8 mL 无水乙醇(4.7),用水稀释至 50 mL,混匀。以下按 7.4.2~7.4.4 操作,以试剂空白为参比,测量吸光度。以二氧化硅量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

8 分析结果的表述

按式(1)计算二氧化硅的质量的百分数:

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

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二氧化硅量,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

%

二氧化硅量	实验室内允许差	实验室间允许差
0.05~0.20	0.02	0.03
>0.20~0.50	0.04	0.06
>0.50~1.00	0.05	0.08
>1.00~2.00	0.07	0.12
>2.00~4.00	0.10	0.15

第二篇 高氯酸脱水重量法

10 方法提要

试料经高温灼烧,盐酸分解,加高氯酸蒸发冒烟使硅酸脱水,过滤,灼烧称量。不纯二氧化硅加氢氟酸、硫酸处理,使硅以四氟化硅形式挥发除去,再次灼烧。由氢氟酸处理前后质量差计算二氧化硅含量。

11 试剂

- 11.1 盐酸(1+1)。
- 11.2 盐酸(5+95)。
- 11.3 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。
- 11.4 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。
- 11.5 氢氟酸(ρ 1.13 g/mL)。

12 仪器

分析中,仅用通常的实验室仪器、设备。

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℃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 1.00 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 测定

14.3.1 将试料(14.1)均匀置于铂坩埚中。将铂坩埚置于炉温低于 300℃的高温炉中,盖上铂盖,使铂坩埚与铂盖间留一间隙。将炉温逐渐升温至 1 000℃,并在此温度下保持 30 min。取出铂坩埚和铂盖,冷却。

注:也可将测定灼烧减量后的灼烧残留物作为本方法测定的试料,以下按 14.3.2~14.3.7 操作。

14.3.2 用少量水和盐酸(11.1)将铂坩埚内灼烧残留物转移至 300 mL 烧杯中,洗净铂坩埚和铂盖。盖上表皿,缓缓加入 60 mL 盐酸(11.1),将试液加热至沸。稍冷,用水冲洗表皿和杯壁,加入 20 mL 高氯酸(11.3)。

14.3.3 盖上表皿(留一间隙),加热至冒高氯酸白烟,并保持冒烟 15 min,冷却。

14.3.4 加 5 mL 盐酸(11.1),100 mL 热水,用少量热水冲洗表皿和杯壁,搅拌使盐类溶解。用中速定量滤纸加适量纸浆过滤,用带橡皮头的玻璃棒和小片滤纸擦净杯壁上的沉淀,合并到滤纸上。用热盐酸(11.2)洗涤烧杯和沉淀六次,再用热水洗涤沉淀 10 次以上。

14.3.5 于滤液及洗液中加入 10 mL 高氯酸(11.3),以下按 14.3.3~14.3.4 重复操作。

14.3.6 将两次所得沉淀及滤纸置于铂坩埚中,仔细干燥、灰化后,将铂坩埚置于 1 000℃高温炉中灼烧 30 min。取出,稍冷,将铂坩埚置于干燥器中冷却至室温,称量,并重复灼烧至恒量。

14.3.7 沿铂坩埚内壁用少量水湿润不纯的二氧化硅,加三滴硫酸(11.4),5 mL 氢氟酸(11.5),加热蒸发至冒尽白烟。将铂坩埚置于 1 000℃高温炉中灼烧 20 min。取出,稍冷,将铂坩埚置于干燥器中冷却至室温,称量,并重复灼烧至恒量。