

YB

中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T 547.3—1995

G12/2006

钒渣化学分析方法 火焰原子吸收光谱法和 高锰酸钾容量法测定氧化钙量

Methods for chemical analysis of vanadium slag
the flame atomic absorption spectrometric method
and the permanganimetric method for the
determination of calcium oxide content

1995-04-24 发布

1995-10-01 实施

中华人民共和国冶金工业部 发布

中华人民共和国黑色冶金
行 业 标 准
钒渣化学分析方法
火焰原子吸收光谱法和
高锰酸钾容量法测定氧化钙量
YB/T 547.3—1995

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045
电 话:8522112
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 3/4 字数 15 千字
1995 年 10 月第一版 1995 年 10 月第一次印刷
印数 1—1 500

*

书号: 155066·2-10071 定价 3.50 元

*

标 目 274—59

前 言

随着我国钒渣的生产量和进出口量不断增加,原标准 YB 547—67(试行)钒渣化学分析方法已不能满足实际生产需要,不仅操作、测定繁琐,而且技术水平不先进,为了加强行业管理、适应市场经济和质量监督的需要,修定了本行业标准。

本标准规定了方法一 火焰原子吸收光谱法测定钒渣中 0.50%~2.00%氧化钙量,方法二 高锰酸钾容量法测定钒渣中 1.00%~3.50%氧化钙量。

本标准在制订的过程中主要参考了 ISO/DIS 10203 和 GB 6730—86,并重点研究了五氧化二钒、二氧化钛、三氧化二铝、铁基等对氧化钙测定的干扰情况,经改进后用于钒渣分析方法操作简便、准确度及精密度均较好。

本标准此次修定只规定了《钒渣化学分析方法》中氧化钙量的测定。

YB/T 547 在《钒渣化学分析方法》包括 4 部分,本标准为第 3 部分。

自本标准实施之日起,YB 547—67《钒渣化学分析方法》中氧化钙量的测定作废。

本标准的附录 A 是标准的附录;本标准的附录 B 是提示的附录。

本标准由冶金部信息标准研究院提出。

本标准由冶金部信息标准研究院归口。

本标准由马鞍山钢铁股份有限公司和攀枝花钢铁(集团)公司起草。

火焰原子吸收光谱法测定氧化钙量标准主要起草人:尹陶。

高锰酸钾容量法测定氧化钙量标准主要起草人:彭慧仙、马树屏、徐亚均、颜启光。

本标准 1967 年 8 月 1 日首次发布。

中华人民共和国黑色冶金行业标准

钒渣化学分析方法 火焰原子吸收光谱法和 高锰酸钾容量法测定氧化钙量

YB/T 547.3—1995

Methods for chemical analysis of vanadium slag
the flame atomic absorption spectrometric method
and the permanganimetric method for the
determination of calcium oxide content

代替 YB 547—67

1 范围

本标准适用于钒渣中氧化钙量的测定。

本标准规定了以下两个方法测定钒渣中氧化钙量。

方法一 火焰原子吸收光谱法,测定范围:0.50%~2.00%;

方法二 高锰酸钾容量法,测定范围:1.00%~3.50%。

2 方法一 火焰原子吸收光谱法测定氧化钙量

2.1 方法提要

试样分解后,在一定酸度下,以二氯化铯为释放剂,于原子吸收光谱仪、波长 422.7 nm 处,以空气-乙炔火焰进行氧化钙的测定。

将测定试液所得的氧化钙吸光度值与标准溶液中所得的氧化钙吸光度值相比较,求得测试液中氧化钙的含量。

测试液中低于 100 $\mu\text{g/mL}$ 的五氧化二钒、20 $\mu\text{g/mL}$ 的三氧化二铝、40 $\mu\text{g/mL}$ 二氧化钛、160 $\mu\text{g/mL}$ 铁基、40 $\mu\text{g/mL}$ 氧化锰、20 $\mu\text{g/mL}$ 三氧化二铬、12 $\mu\text{g/mL}$ 氧化镁对于氧化钙的测定均无影响。

2.2 试剂

本标准所用的水全部为二次蒸馏水,所用的试剂应尽量采用优级纯试剂(若试剂中氧化钙含量较高,必要时须进行试剂提纯)。

2.2.1 碳酸钠(无水)。

2.2.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

2.2.3 盐酸(1+1)。

2.2.4 盐酸(5+95)。

2.2.5 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

2.2.6 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

2.2.7 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。

2.2.8 氯化铯溶液(168 g/L):称取 84.0 g 氯化铯($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)以适量水溶解后,以水稀释至 500 mL,混匀。

2.2.9 氧化钙标准溶液

中华人民共和国冶金工业部 1995-04-24 批准

1995-10-01 实施

2.2.9.1 称取 0.4461 g 预先在 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘 1 h, 并已于干燥器中冷却的碳酸钙(高纯试剂)置于 500 mL 烧杯中, 加水约 100 mL, 盖上表面皿, 小心滴加盐酸(2.2.2), 待溶解完全, 微沸片刻, 冷至室温, 移入 250 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 1.00 mg 氧化钙。

2.2.9.2 移取 50.0 mL 氧化钙标准溶液(2.2.9.1)于 500 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 0.10 mg 氧化钙。

2.2.10 背景溶液

2.2.10.1 五氧化二钒溶液(5.0 mg/mL)。

2.2.10.2 二氧化钛溶液(1.0 mg/mL)。

2.2.10.3 三氧化二铝溶液(1.0 mg/mL)。

2.2.10.4 铁溶液(10 mg/mL)。

2.2.10.5 钠溶液(1 mL 含碳酸钠 100 mg)。

2.3 仪器

2.3.1 铂坩埚。

2.3.2 铂皿。

2.3.3 原子吸收光谱仪 配备有空气-乙炔燃烧器、钙空心阴极灯。

所用原子吸收光谱仪应达到下列指标:

最低灵敏度: 工作曲线中所用等差浓度标准溶液中最高浓度标准溶液, 其吸光度应不小于 0.300。

工作曲线线性: 等差浓度标准溶液中, 最高与次高浓度溶液的吸光度之差, 应不小于最低浓度溶液与空白溶液吸光度差值的 0.7 倍。

最低稳定性: 工作曲线中所用最高浓度标准溶液与零浓度溶液经各自多次测量, 所得到的吸光度之标准偏差, 相对于最高浓度标准溶液吸光度平均值的变异系数, 应分别小于 1.5% 和 0.5%。最低稳定性中变异系数的计算见附录 A(标准的附录)。

Perkin—Elmer 5 000 型原子吸收光谱仪的工作条件参数见附录 B(提示的附录)。

2.4 试样

2.4.1 试样的粒度应小于 0.125 mm。

2.4.2 试样须预先在 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘 2 h, 并置于干燥器中, 冷却至室温。

2.5 分析步骤

在操作之前, 应以盐酸(2.2.2)清洗所用的器皿。操作过程中应注意器皿及环境的洁净。

2.5.1 试样量

称取 0.2000 g 试样。

2.5.2 空白试验

随同试样做空白试验, 分析时应严防空白值增大, 必要时可增加空白试验的个数。

2.5.3 校正试验

随同试样分析同类型的标准试样。

2.5.4 测定

2.5.4.1 试液的制备

将试样(2.5.1)置于 500 mL 烧杯中, 用水润湿摇散, 加入 20 mL 盐酸(2.2.2)盖上表面皿, 在低温电炉上于微沸下缓缓加热溶解, 并以玻璃棒搅起附着于杯底的沉渣。溶解作用停止后, 加入 2 mL 硝酸(2.2.5), 缓缓蒸发至近干, 且热至干涸。冷却至室温后加入 12 mL 盐酸(2.2.3), 并浸渍 5 min, 继以玻璃棒搅起杯底沉渣, 盖上表面皿, 于低温电炉上加热 1~2 min, 使可溶盐类全部溶解, 加入 10~20 mL 热水, 加热至微沸后立即取下, 以中速滤纸过滤于 500 mL 烧杯中, 以擦棒及热水擦尽杯中残渣并洗净烧杯, 继续以热盐酸(2.2.4)洗残渣及滤纸 3~4 次(酸洗涤量控制为约 20 mL), 再以热水洗净。滤液于低温浓缩至 50~80 mL, 做为主液保留。

将残渣及滤纸置于铂坩埚中,灰化。在约 900℃灼烧 10 min,冷却后加入几滴水湿润,加入 1 mL 高氯酸(2.2.6)、5 mL 氢氟酸(2.2.7),慢慢加热至白烟冒尽,冷却,加入 1.0 g 碳酸钠(2.2.1),在马弗炉中于 950~1 000℃进行熔融,熔融物冷却后,将外部洗净的坩埚置于主液中,并于温热下浸取熔融物。洗出坩埚,溶液冷却后移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

2.5.4.2 按表 1 分取试液(2.5.4.1)于另一个 50 mL 容量瓶中,加入氯化锶溶液(2.2.8),并补加相应盐酸(2.2.3),以水稀释至刻度,混匀,即为待测试样溶液。

表 1 分取量

氧化钙含量, %	分取量, mL	二氯化锶加入量, mL	盐酸补加量, mL
0.5~1.2	20.0	5.0	3.0
> 1.2~2.0	10.0	5.0	4.0

随同试样溶液移取空白溶液于另一个 50 mL 容量瓶中,加入相应的氯化锶溶液(2.2.8)和盐酸(2.2.3),以水稀释至刻度,混匀,即为稀释的空白溶液。

2.5.4.3 光谱测量

调波长至 422.7 nm,调好燃烧器,点燃火焰、预热 10~15 min 后,喷入最高浓度校准溶液,调节火焰状态,溶液提升量和燃烧器位置,以获得最大吸光度,然后确定 2.3.3 中的指标。

喷入水和最高浓度校准溶液,确认读数无漂移后,以水调零。

按浓度由低到高的顺序,依次喷入氧化钙校准曲线系列溶液,空白试液和待测试液,且重复喷测不少于两次。记录稳定读数,求得各自的平均吸光度。

2.5.5 校准曲线的绘制

移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mL 氧化钙标准溶液(2.2.9.2)分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加入与待测试液成分相近的背景溶液(2.2.10)各一定量,加入 5.0 mL 盐酸(2.2.3),5.0 mL 二氯化锶(2.2.8),以水稀释至刻度,混匀。

校准曲线系列每一溶液的平均吸光度减去零浓度溶液的平均吸光度,即为氧化钙校准曲线系列溶液的净吸光度。以氧化钙的浓度为横坐标,净吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

2.5.6 将试液的平均吸光度和随同试样的空白溶液的平均吸光度,从校准曲线上分别查出各自的氧化钙浓度。

2.6 分析结果计算

按公式(1)计算氧化钙的百分含量:

$$\text{CaO}(\%) = \frac{(c_2 - c_1) \times V}{r \times m \times 10^5} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: c_2 ——从校准曲线上查得的试样溶液中氧化钙的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

c_1 ——从校准曲线上查得的随同试样空白溶液中氧化钙的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

m ——试样的质量, g;

r ——试液的分取比;

V ——试液的总体积, mL。

所测得的结果应表示至小数第二位。

2.7 允许差

实验室间的分析结果的差值应不大于表 2 所列的允许差。

表 2 允许差

%

氧化钙含量	允许差
0.50~1.20	0.10
>1.20~2.00	0.15

3 方法二 高锰酸钾容量法测定氧化钙量

3.1 方法提要

试样经盐酸、硝酸分解,氢氟酸、高氯酸冒烟除硅,硝酸-氯酸钾氧化除锰,再以氢氧化铵与过硫酸铵二次分离,使铁、铝、钛、磷及部分残留锰以沉淀的形式分离除去,同时部分钒、铬也被分离,钙呈草酸钙沉淀,经过滤和洗涤、硫酸溶解后,以高锰酸钾标准溶液滴定。

3.2 试剂

3.2.1 混合熔剂:二份无水碳酸钠和一份硼酸研细混匀。

3.2.2 过硫酸铵。

3.2.3 氯酸钾。

3.2.4 乙醇。

3.2.5 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.2.6 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。

3.2.7 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

3.2.8 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

3.2.9 硝酸(1+4)。

3.2.10 硝酸(5+95)。

3.2.11 硫酸(1+1)。

3.2.12 硫酸(1+4)。

3.2.13 氢氧化铵(1+1)。

3.2.14 氢氧化铵(1+4)。

3.2.15 硝酸铵(10 g/L)。

3.2.16 草酸铵饱和溶液。

3.2.17 甲基红指示剂(1 g/L):称取 0.1 g 甲基红溶于 60 mL 乙醇中,以水稀释至 100 mL,混匀。

3.2.18 硝酸银(17 g/L)。

3.2.19 高锰酸钾标准溶液

3.2.19.1 称取 3.2 g 基准高锰酸钾,以适量水溶解后,以耐酸漏斗 G3 号过滤于 1 000 mL 棕色容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,于阴暗处放置一周后标定。其浓度约为 0.02 mol/L。

3.2.19.2 移取 500 mL 溶液(3.2.19.1)于 2 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此标准溶液的浓度约为 0.005 mol/L。

3.2.19.3 标定

称取 0.100 0 g 预先在 105℃ 烘 1 h 的基准草酸钠各三份,置于 400 mL 烧杯中,加入 150 mL 水、25 mL 硫酸(3.2.12),加热至 85~95℃,用高锰酸钾标准溶液(3.2.19.2)滴定至微红色并保持 30 s 不消失,即为滴定终点。

按公式(2)计算高锰酸钾标准溶液的浓度:

$$c = \frac{m_1}{0.335 \times V_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中: c ——高锰酸钾标准溶液的浓度, mol/L;

m_1 ——草酸钠的质量, g;

V_1 ——标定时所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积, mL;

0.335——与 1.00 mL 高锰酸钾标准溶液 [$c(\text{KMnO}_4) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的草酸钠的质量, g。

3.3 试样

3.3.1 试样的粒度应小于 0.125 mm。

3.3.2 试样须预先在 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘 2 h, 并置于干燥器中, 冷却至室温。

3.4 分析步骤

3.4.1 试样量

称取 0.500 0 g 试样。

3.4.2 空白试验

随同试样做空白试验。

3.4.3 测定

3.4.3.1 将试样(3.4.1)置于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 20 mL 盐酸(3.2.5), 盖上表皿, 低温溶 20 min, 再加入 10 mL 硝酸(3.2.8), 溶解 10 min, 用水吹洗表皿及杯壁, 取下表皿, 加入 5 mL 氢氟酸(3.2.6)、10 mL 高氯酸(3.2.7), 加热冒烟至体积约为 1~2 mL, 冷却后用水吹洗杯壁, 继续加热冒烟至体积约为 1~2 mL, 稍冷, 加入 25 mL 硝酸(3.2.9), 加热使盐类溶解。用快速滤纸过滤, 滤液承接于 300 mL 烧杯中, 用擦棒擦洗杯壁, 热水洗滤纸至中性(用 pH 试纸检查), 滤液作为主液保存。

将滤纸放在铂坩埚中, 置于 500°C 马弗炉中灰化后, 在 700°C 中灼烧 10 s, 取出冷却, 加入 2 g 混合溶剂(3.2.1), 在 950°C 高温炉中熔融 5~10 min, 用 30 mL 硝酸(3.2.9)浸取, 洗净坩埚, 溶液合并于主液中。

3.4.3.2 将溶液(3.4.3.1)浓缩至约 100 mL, 加入 15 mL 硝酸(3.2.8)、0.3~0.5 g 氯酸钾(3.2.3), 于低温蒸至 10~15 mL, 加入 50 mL 沸水, 煮沸后立即用慢速滤纸过滤, 用热水洗滤纸及沉淀至中性(用 pH 试纸检查), 弃去滤纸及沉淀, 滤液及洗液收集于 300 mL 烧杯中。

3.4.3.3 将溶液(3.4.3.2)浓缩至 100~150 mL 取下, 待温度低于 70°C 后加入 5 mL 乙醇(3.2.4), 稍静置待溶液颜色变为黄绿色时, 再加热煮沸, 用氢氧化铵(3.2.13)调 pH 值至 7(用 pH 试纸检查), 加入约 0.3 g 过硫酸铵(3.2.2), 煮沸 5 min, 使过硫酸铵分解完全, 用氢氧化铵(3.2.14)再次调整 pH 值为 6~7, 立即以快速滤纸过滤, 用热硝酸铵(3.2.15)洗烧杯及沉淀各 3~4 次, 滤液及洗液收集于 500 mL 烧杯中, 取下滤纸并展开, 贴附于原烧杯内壁, 再用热硝酸(3.2.10)冲洗下沉淀, 用热水洗净滤纸, 弃去滤纸, 补加入 30 mL 硝酸(3.2.9), 加热至沉淀溶解完全后, 再按上述步骤分离一次, 洗烧杯 3~4 次, 洗沉淀 6~8 次, 两次滤液合并一起, 弃去沉淀。

3.4.3.4 将合并后的滤液浓缩至 200 mL, 加入 3~4 滴甲基红指示剂(3.2.17)、10 mL 硝酸(3.2.9)酸化, 然后加入 50 mL 草酸铵(3.2.16), 煮沸(若溶液红色消失, 则补加入数滴甲基红指示剂), 缓慢滴加氢氧化铵(3.2.13)至溶液呈黄色并过量 3~4 滴, 加热至沸后, 取下, 放置一夜, 用慢速滤纸加适量纸浆过滤, 以温水(45°C 左右)洗烧杯 2 次, 室温水($20 \sim 25^\circ\text{C}$)洗烧杯 4 次, 每次洗滤纸水量约为 3~6 mL, 每次洗烧杯水量约为 10~13 mL, 并在转移洗烧杯洗液时, 同时洗滤纸边缘, 洗滤纸及沉淀至无游离草酸根[以硝酸银(3.2.18)检查], 在硝酸银检查无沉淀后, 接取滤液 5~10 mL 于试管中(应防止污染), 加入 0.05~0.08 mL 高锰酸钾标准溶液(3.2.19.2)、4~6 滴硫酸(3.2.11), 置于沸水浴中 3~5 min, 红色不褪, 说明草酸钙沉淀中残留的游离还原性物质已经洗净。同时应以水空白做平行比较。

3.4.3.5 将洗净的沉淀连同滤纸放入原烧杯中, 加入 150~200 mL 沸水、25 mL 硫酸(3.2.12), 搅拌使沉淀溶解, 并使滤纸贴附于杯壁上, 立即以高锰酸钾标准溶液(3.2.19.2)滴定至微红色后, 再将滤纸浸入溶液中, 充分搅拌, 继续滴定至微红色出现并保持 30 s 不消失为终点。滴定至终点时温度应不低于 80°C 。

3.5 分析结果的计算

按公式(3)计算氧化钙的百分含量:

$$\text{CaO}(\%) = \frac{c \cdot V \times 0.1402}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: c ——高锰酸钾标准溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定试样所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积, mL;

m ——试样的质量, g;

0.1402——与 1.00 mL 高锰酸钾标准溶液 [$c(\text{KMnO}_4)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的氧化钙质量, g。

所测得结果应表示至小数点后第二位。

3.6 允许差

实验室之间的分析结果的差值应不小于表 3 所列的允许差。

表 3 允许差

%

氧化钙含量	允许差
1.00~2.00	0.15
>2.00~3.50	0.20

附录 A(标准的附录)

最低稳定性变异系数的计算

A1 最高浓度标准溶液与零浓度溶液吸光度的变异系数计算公式(A1)、(A2)如下:

$$S_c = \frac{100}{\bar{c}} \sqrt{\frac{\sum (c - \bar{c})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (A1)$$

$$S_o = \frac{100}{\bar{o}} \sqrt{\frac{\sum (o - \bar{o})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (A2)$$

式中: S_c ——最高浓度标准溶液吸光度的百分变异系数;

S_o ——零浓度标准溶液吸光度的百分变异系数;

$\bar{c}$ ——最高浓度标准溶液吸光度的平均值;

c ——最高浓度标准溶液吸光度;

$\bar{o}$ ——零浓度溶液吸光度的平均值;

o ——零浓度溶液吸光度;

n ——测量次数。

附录 B(提示的附录)

Perkin-Elmer 5000 型原子吸收光谱仪
工作条件参数

B1 Perkin-Elmer 5000 型原子吸收光谱仪工作条件参数见表 B1。

表 B1

波长	422.7 nm
灯电流	15 mA
狭缝	0.7 nm
火焰	空气-乙炔
燃烧器	预混合型
燃烧器高度	6 cm
测量方式	浓度直读
乙炔	35 格
空气	40 格
积分时间	1 s
采样次数	3 次

版权专有 不得翻印

*

书号:155066·2-10071

定价: 3.50 元

*

标目 274—59