

铬矿石和铬精矿 — 硅含量的测定 — 分子吸收光谱法和重量法

ISO 5997 — 1984(E)

Chromium ores and concentrates — Determination of silicon content — Molecular absorption spectrometric method and gravimetric method

1 适用范围和领域

本国际标准规定了以下用于测定铬矿石和铬精矿中硅含量的方法:

——方法 A: 分子吸收光谱法, 适用于 0.05 到 0.5% (m/m) 硅含量的产品。

——方法 B: 重量法, 适用于 0.5 到 15% (m/m) 硅含量的产品。

使用本标准时参阅 ISO 6629。

2 引用标准

ISO 6629, 铬矿石和铬精矿——化学分析方法——通则。

3 方法 A——0.05 ~ 0.5% (m/m) 硅含量使用光谱法。

3.1 原理

由混合熔剂分解试料, 用水溶解熔融物。

用盐酸调节溶液的 pH 值。在柠檬酸存在下, 硅与钼酸铵反应, 并用抗坏血酸还原。

在波长 810nm 或 620 ~ 640nm 下进行光谱测量。

3.2 反应

该方法是基于硅酸与钼酸铵的相互作用, 生成黄色硅钼酸铵杂多酸, 并在抗坏血酸还原下, 变成兰色硅钼酸铵混合物。

3.3 试剂

3.3.1 混合熔剂

将 100g 无水碳酸钠, 50g 四硼酸钠 (予灼烧到不发泡) 和 0.5g 硝酸钾混合, 然后在刚玉或坚硬的钢研钵中充分研细。

3.3.2 钼酸铵溶液, 50g/l

将溶液存放于聚乙烯容器中。必要时重结晶试剂, 即把 250g 试剂转移到 600ml 烧杯内, 加入 400ml 水, 加热 70°C ~ 80°C 溶解。使溶液通过慢速滤纸过滤, 在搅拌下加入 300ml 乙醇 (96% m/m), 使其静置 1h, 直至有沉淀析出。

在中速滤纸上抽滤, 用乙醇洗涤二次或三次沉淀, 然后风干。

3.3.3 盐酸 ($\rho = 1.19\text{g/ml}$), 1+3

3.3.4 混合酸

溶解 5g 抗坏血酸和 1g 柠檬酸于 100ml 水中。

配制新鲜的混合酸。

3.3.5 硅标准溶液, 50mg/l

称取 0.1070g 在 1000°C ~ 1100°C 灼烧至恒重的二氧化硅于铂坩锅中, 加入 2g 混合熔剂 (3.3.1), 用铂丝混匀, 用铂盖盖上, 在 1000°C ~ 1100°C 下熔融。将坩锅和溶块一起转移到 1000ml 烧杯里。在缓慢加热的情况

下,溶解熔块于 100ml~150ml 10g/l 的碳酸钠溶液中。冷却溶液,用 10g/l 碳酸钠溶液稀释至 750ml,转移至 1000ml 单刻度容量瓶中,用 10g/l 碳酸钠溶液稀释至刻度,然后混匀。

溶液贮存于聚乙烯瓶中。

用移液管吸取 25ml 该溶液于 500ml 烧杯中,用水稀释至 350ml~400ml,用盐酸(3.3.3)酸化,调节溶液的 pH 值为 1.5~1.7〔用 pH 计(3.4.4)检查〕,将溶液转移至 500ml 单刻度容量瓶中,用水稀释至刻度,然后混匀。

1ml 标准溶液含有 0.0050mg 硅。^①

3.4 仪器

一般实验室仪器及

3.4.1 配有铂盖和铂丝的铂坩埚;

3.4.2 具有连续可调波长的光度计或

3.4.3 具有非连续可调波长的光度计;

3.4.4 pH 计

3.5 操作步骤

3.5.1 试料

准确称取 0.1g 试样。^②

3.5.2 空白试验

按全部分析步骤进行空白试验。

3.5.3 试料的分解

将试料移入铂坩埚(3.4.1),加入 2g 混合熔剂(3.3.1),用铂丝(3.4.1)混匀,用铂盖(3.4.1)盖上,在 1000~1100℃ 熔融。冷却盛有熔块的坩埚,转移至 250ml 氟塑料烧杯中。在缓慢加热条件下,将熔块溶解于 70ml~80ml 水中(如果需要,过滤该溶液)。冷却溶液,用盐酸酸化(3.3.3),调节溶液的 pH 值为 1.5~1.7〔用 pH 计(3.4.4)检查〕,将溶液转移至 100ml 单刻度容量瓶中,用水稀释至刻度,然后混匀。

3.5.4 试液的制备

用移液管往两个 100ml 单刻度容量瓶中加入适量等分试液,等分试液的体积取决于样品中估计硅含量值(见表 1)。

表 1

估计硅含量	等分试液
% (m/m)	ml
0.05~0.25	10
0.25~0.5	5

向每个容量瓶中加入 1.5ml 盐酸(3.3.3)和 60ml~70ml 水。向其中一个容量瓶中加入 5ml 钼酸铵溶液(3.3.2),混匀,使溶液静止 10min。

往两个容量瓶中各加入 5ml 混酸(3.3.4),用水稀释至刻度,混匀,使其静止 15min。

3.6 光度测量

以未加钼酸铵溶液的试液为参比溶液,用 20mm~50mm 比色皿,用光度计(3.4.2)于波长 810nm 处或用光度计(3.4.3)在波长 620~640nm 处测量各试液的吸光度。

3.7 校准曲线的制作

用滴定管向 6 个为组的 100ml 单刻度容量瓶中,加入相当于 0.0、0.005、0.010、0.015、0.020 和 0.025mgSi 的 0.0、2.0、4.0、6.0、8.0 和 10.0ml 标准硅溶液(3.3.5),加入 1.5ml 盐酸(3.3.3)、60ml~65ml 水和 5ml 钼酸铵溶液(3.3.2),混匀,使溶液静止 10min。然后加入 5ml 混酸(3.3.4),用水稀释至刻度、混匀,使其静止 15min。

用补偿溶液作参比溶液,按照 3.6 规定测量各溶液的吸光度。

以吸光度值对硅含量制作校准曲线。

3.8 结果的表示

3.8.1 计算

通过校准曲线扣除空白试验的吸光度读数,将试液吸光度读数转换成硅含量。

按下式计算用质量百分数表示的硅含量

$$\frac{m_1 \times 100}{m_2 \times 1000} \times K = \frac{m_1}{m_2 \times 10} \times K$$

式中:

^① 译者注:原文有误,应为“含有 0.0025”。

^② 铁矿石取制样分别属于 ISO 6151 和 ISO 6154 中的项目。

m_1 —从校准曲线上查出的等分试液中硅的质量,毫克;

m_2 —与等分试液相当的试料的质量,克;

K—以干态表示的硅含量的换算因子。

3.8.2 重复测定结果允许差

表 2

硅含量	允许差
% (m/m)	% (m/m)
0.05~0.25	0.02
0.25~0.5	0.05

4 方法 B — 0.5~15% (m/m) 硅含量使用重量法

4.1 原理

由方法 1 或方法 2 分解试料。

方法 1: 试料用过氧化钠熔融分解, 然后由盐酸和高氯酸处理。

方法 2: 试料用硝酸和高氯酸分解。

用高氯酸脱水析出硅酸, 过滤。灼烧残渣, 称重。用氢氟酸和硫酸处理灼烧残渣, 称重。

4.2 试剂

4.2.1 过氧化物:

注意: 熔融样品时, 应戴上安全眼镜, 远离湿气, 不允许接触有机材料, 消除可能爆炸的隐患。

4.2.2 无水碳酸钠:

4.2.3 硫酸(ρ 1.84g/ml), 1+1

4.2.4 高氯酸(ρ 1.50g/ml)

注意: 吸入或接触皮肤有中毒的危险。应在远离明火的强力通风厨中操作... 避免吸入酸雾和接触皮肤、眼睛和衣服。

4.2.5 盐酸(ρ 1.19g/ml)

4.2.6 盐酸, 1+4

4.2.7 盐酸, 1+9

4.2.8 盐酸, 1+100

4.2.9 氢氟酸(ρ 1.13g/ml), 40% (m/m) 溶液

4.2.10 硝酸(ρ 1.4g/ml)

4.3 仪器

一般实验室仪器及

4.3.1 配有镍棒的铁坩锅

4.3.2 铂坩锅

4.3.3 能保持 1000°C~1100°C 温度的马弗炉。

4.4 操作步骤

4.4.1 试料

称取根据估计硅含量由表 3 确定一定质量的样品。^①

表 3

估计硅含量	试料的质量
% (m/m)	g
0.5~2.5	1.0
2.5~15	0.5

4.4.2 空白试验

按照全部分析步骤进行空白试验。

4.4.3 试料的分解

如果必须按照方法 1 分解试料, 则按照 4.4.3.1 说明进行; 如果必须按照方法 2 分解试料, 则按照 4.4.3.2 说明进行。

4.4.3.1 将试料(4.4.1)放入铁坩锅或镍坩锅(4.3.1)中, 加入 8~10g 过氧化钠(4.2.1)。

用镍棒混匀坩锅中内容物, 覆盖一层(1g~2g)过氧化钠(4.2.1), 于 800~850°C 熔融, 通过转动均匀地混合坩锅中的内容物。

冷却坩锅, 将其置于 500ml 氟塑料烧杯中, 用聚乙烯表玻璃盖上烧杯, 用 150ml~200ml 水浸出熔块。用热水冲洗表玻璃和坩锅, 从烧杯中取出坩锅。小心向烧杯中加入盐酸(4.2.5), 直至氢氧化铁溶解为止, 将溶液转移到 600ml 烧杯中, 加入 6ml 高氯酸(4.2.4), 混匀, 加热至冒高氯酸白色烟雾, 继续加热保持该状态直至析出盐类。

冷却溶液, 沿烧杯壁小心注入 30ml 盐

^① 铁矿石取样和样品制备分别属于 ISO 6153 和 ISO 6154 项目。

酸(4.2.7),接着加入 150ml~200ml 水,加热使盐类溶解。

将沉淀收集于加有少量无灰滤纸纸浆的慢速滤纸上,用带胶头玻璃棒扫清所有硅酸颗粒,用热盐酸冲洗残渣 10~12 次,再用热水冲洗 2 次或 3 次。将滤液和洗液收集于 600ml 烧杯中。保存滤纸上的残渣。往滤液中加入 10ml 高氯酸,蒸发至冒高氯酸白色烟雾。继续加热,并保持该状态,直至有析出盐类。冷却溶液,加入 40ml~50ml 热水,混匀,加热至盐类溶解,过滤残渣,然后按前述要求冲洗滤纸。

将此处得到的残渣与硅酸主残渣合并,保留残渣和滤纸,按 4.4.4 继续操作。

4.4.3.2 将试料置于 250ml 烧杯中,用 5ml 水润湿,加入 50ml~70ml 高氯酸(4.2.4)和 5ml 硝酸(4.2.10),用表玻璃盖上烧杯,加热至出现高氯酸的白色烟雾,继续加热使铬氧化。

注意:不能完全蒸干,因为加热高氯酸盐涉及到安全问题。

移开表玻璃,小心地沿烧杯壁滴加盐酸(4.2.5)直至铬酰氯的棕色烟雾停止放出,铬被还原成三价。将表玻璃重新盖在烧杯上,继续加热溶液使铬完全氧化,反复蒸馏铬酰氯直至试料完全分解。重新将表玻璃盖到烧杯上,继续加热至烧杯中的雾气透明,保持该状态直至大部分高氯酸被蒸发,但要避免蒸干。

注意:操作时,要避免吸入、吞入或接触铬酰氯,防止中毒,应在远离明火的强力通风厨内操作... 避免吸入烟雾和接触皮肤、眼睛和衣服。

待烧杯冷却,加入 50ml 盐酸(4.2.6),搅拌,渐渐加热,溶解可溶性盐。加入约 50ml 热水,搅拌,将沉淀收集于盛有少量无灰滤纸浆的中速滤纸上。用胶头玻璃棒扫除所有吸附的硅酸盐颗粒,用热的盐酸(4.2.8)冲洗烧杯。用热盐酸(4.2.8)冲洗残渣,直至无铁盐为止,最后用热水冲洗 2~3 次。弃去滤液和清洗液。

将滤纸及残渣置于铂坩锅中,烘干,将滤纸灰化,在 750℃~800℃灼烧。待坩锅冷却,加 2~3g 碳酸钠(4.2.2),用样品勺混匀。在

900℃~1000℃灼烧至完全熔融。

待坩锅冷却,再放入原烧杯里,用表玻璃盖上烧杯。加入 50ml 盐酸(4.2.6),渐渐加热至熔块溶解,用水冲洗坩锅,然后从烧杯内取出坩锅。

加入 30ml 高氯酸(4.2.4),从烧杯中取出坩锅盖,加热直至出现高氯酸浓的白色烟雾。

盖上烧杯,继续加热,直至烧杯内的雾气透明为止。保持该状态直至大部分高氯酸被蒸出,但要避免蒸干。

待烧杯冷却,加入 50ml 盐酸(4.2.6),搅拌,渐渐加热,至可溶性盐类溶解,然后冲洗烧杯壁,用热水稀释至约 100ml。

用盛有少量无灰滤纸浆的慢速滤纸过滤溶液,用带胶头的玻璃棒扫除所有吸附硅酸颗粒,用热盐酸(4.2.8)冲洗烧杯。并洗涤残渣 10~12 次,然后用热水洗涤 2 到 3 次,保留残渣和滤纸,按 4.4.4 继续操作。

4.4.4 残渣的处理

将残渣(4.4.3)和滤纸放入铂坩锅里,烘干,将滤纸灰化,在 1000℃~1100℃的马弗炉中灼烧至恒重。

在干燥皿中冷却后,称重。

用数滴硫酸(4.2.3)润湿残渣,加 3ml~5ml 氢氟酸溶液(4.2.9)。

渐渐加热除去硅酸和硫酸。最后将坩锅在 1000℃~1100℃的马弗炉里灼烧 15min。

在干燥皿中冷却,称重。反复用硫酸和氢氟酸处理,直到得到恒重的残渣为止。

4.5 结果的表示

4.5.1 计算

按下式计算由质量百分数表示的硅(Si)含量

$$\begin{aligned} & \frac{[(m_1 - m_2) - (m'_1 - m'_2)]}{m_0} \times 0.4674 \times 100 \times K \\ & = \frac{[(m_1 - m_2) - (m'_1 - m'_2)]}{m_0} \times 46.74 \times K \end{aligned}$$

式中:

(下转 63 页)

测定铬矿石和铬精矿中的具体元素的含量应同时分析两个试料(或三个试料,按照相关的国际标准中的规定,或由关系人协商)。

应把重复分析试样所得结果的算术平均值作为最终结果。所得结果之极差应不超过相关国际标准次款标题名为“重复〔或平行〕测定结果允许差”中规定的与元素含量范围相对应的允许差限值。

当分析试样所得两个结果的极差超出允许差限值时,应查明本偏差产生的原因,并消除产生偏差的原因,然后对三个新试料重新进行测定。

3.4.2 空白试验

为了能对测定结果作出相应的校正,在测定试料的同时,于相同条件下做两个空白试验,除非相关的国际标准作了修改。

3.4.3 核对试验

在测定试料的同时,于相同条件下,对从与试样同类型的铬矿石或铬精矿的标准样品中采取的两个试料做核对分析试验。

由重复分析铬矿石或铬精矿标准样品所得结果的算术平均值与其证书值之差不应超过相关的国际标准中次款标题名为“重复〔或平行〕测定结果允许差”中规定的与元素含量范围相对应的允许差值的一半。

3.4.4 湿存水的测定

测定的同时,应采取两份试料按照 ISO

6129 规定测定湿存水。测定磷含量时,只能采取一份试料测定湿存水。

以干态计算元素的含量,测定的数值结果应乘以换算因子 K,按下式计算 K 至小数第三位。

$$K = \frac{100}{100 - A}$$

式中:A—按照 ISO 6129 规定测定的湿存水,以质量百分数计。

3.5 标准曲线

在直角坐标系上,根据被测元素(横座标)的质量(毫克)与测量值(吸光度、电流等)(纵座标)之间的曲线关系绘制标准曲线。

根据测定的同时所测得的系列标准溶液吸光度的三个测量值绘制吸光度的标准曲线。

用一种或两种标样核对由标准溶液绘制出的标准曲线。

3.6 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- 识别样品所必备的标记;
- 所用方法的标准号;
- 结果及其表示方式;
- 试验过程中所观察到的异常现象、以及方法中尚未包括或被认为可能对结果有影响的操作步骤。

甘肃省产品质检所 吴新勤 译 言 实 校

(上接第 61 页)

m_0 —试料的质量,g;

m_1 —盛有粗硅的铂坩锅的质量,g;

m_2 —盛有杂质的铂坩锅的质量,g;

m'_1 —空白试验盛有粗硅的铂坩锅的质量,g;

m'_2 —空白试验盛有杂质的铂坩锅的质量,g;

K—以干态计算硅含量的换算因子。

4.5.2 重复测定结果的允许差

表 4

硅含量 % (m/m)	允许差 (m/m)
0.5~1.0	0.03
1.0~2.0	0.10
2.0~4.0	0.15
4.0~8.0	0.20
8.0~15.0	0.25

甘肃省产品质检所 吴新勤 译
言 实 校