

中华人民共和国国家标准

锰矿石化学分析方法 钠和钾量的测定

GB/T 14949.7 94

Manganese ores—Determination of sodium and potassium contents

本标准等效采用 ISO 7969—1985《锰矿石和锰精矿——钠和钾量的测定——火焰原子吸收光谱法》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了火焰原子吸收光谱法测定钠和钾量。

本标准适用于锰矿石中钠和钾量的测定,测定范围:钠 0.02%~0.90%,钾 0.05%~3.00%。

2 方法提要

试样用硝酸、氢氟酸和硫酸溶解(难溶试样用盐酸、硝酸、氢氟酸和高氯酸溶解)。将试液定容后喷入空气-乙炔焰中,分别用钠、钾空心阴极灯做光源,于原子吸收光谱仪波长 589.0 nm、766.5 nm 处,依次测量钠、钾的吸光度。为了消除基体元素的影响,绘制标准曲线时,须加入与试样相近的锰和铁量。

3 试剂

本方法所用水均为二次蒸馏水和优级纯的试剂。

3.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.2 盐酸(1+2)。

3.3 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

3.4 硫酸(1+1)。

3.5 氢氟酸(ρ 1.14 g/mL)。

3.6 高氯酸(ρ 1.51 g/mL)。

3.7 过氧化氢(30%(m/m))(不含碱金属)。

3.8 硝酸铯溶液(15 g/L)。

3.9 铁溶液

称取 2.5 g 高纯铁(99.99%)置于 400 mL 烧杯中,加入 30 mL 水,缓慢加入 15 mL 硝酸(3.3),低温加热溶解,然后加入 15 mL 硫酸(3.4),蒸发溶液至冒硫酸烟,冷却后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10 mg 铁。将此溶液贮存于聚乙烯瓶中。

3.10 锰溶液

称取 6.25 g 高纯电解锰(99.95%)于 400 mL 烧杯中(电解锰表面氧化物可用稀盐酸和蒸馏水清洗除去,然后放到丙酮中,取出干燥后再称重),加入 30 mL 水,缓慢加入 30 mL 盐酸(3.1)和 35 mL 硫酸(3.4),低温溶解并蒸发溶液至冒硫酸烟,冷却。冲洗后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 25 mg 锰。将此溶液贮存于聚乙烯瓶中。

3.11 钠标准溶液

3.11.1 称取 0.254 2 g 在 110℃ 干燥至恒重的氯化钠(基准试剂),置于 400 mL 烧杯中,用 200 mL 水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.100 0 mg 钠。将此溶液贮存于聚乙烯瓶中。

3.11.2 移取 10.00 mL 钠标准溶液(3.11.1)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.010 0 mg 钠。将此溶液贮存于聚乙烯瓶中。

3.12 钾标准溶液

3.12.1 称取 0.190 7 g,在 110℃ 干燥至恒重的氯化钾(基准试剂),置于 400 mL 烧杯中,用 200 mL 水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.100 0 mg 钾。将此溶液贮存于聚乙烯瓶中。

3.12.2 移取 10.00 mL 钾标准溶液(3.12.1)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.010 0 mg 钾。将此溶液贮存于聚乙烯瓶中。

4 仪器设备

实验室常用的仪器、设备及

4.1 铂皿、聚四氟乙烯烧杯等

所用的器皿应用盐酸(3.2)清洗并加热 15 min,反复清洗直至空白值降为最低。

4.2 原子吸收光谱仪,备有空气-乙炔燃烧器,钠和钾空心阴极灯。

所用原子吸收光谱仪应达到下列指标:

4.2.1 最低灵敏度

校准曲线中最高浓度校准溶液的吸光度应不低于 0.3。

4.2.2 最小稳定性

测量最高校准溶液的吸光度 10 次,并计算其吸光度的平均值和标准偏差,该标准偏差一般应不超过最高校准溶液平均吸光度的 1.0%。

测量最低校准溶液(不是“零”校准溶液)的吸光度 10 次,并计算其吸光度的平均值和标准偏差。该标准偏差不应超过最高校准溶液平均吸光度的 0.5%。

4.2.3 校准曲线的线性

校准曲线上端 20% 浓度范围内的斜率(表示为吸光度的变化量)与下端 20% 浓度范围内的斜率之比应不小于 0.7。

5 试样

试样应通过 0.100 mm 筛网,并在实验室条件下风干。

6 分析步骤

6.1 试料量

称取约 0.25 g 试样,精确至 0.000 1 g。

在测定同时称取试样测定湿存水的质量百分数(A)。计算钠、钾结果时,应将所得结果(质量百分数)乘以换算系数 K,即为完全干燥试样中所测定钠、钾量的质量百分数。

$$\text{换算系数 } K = \frac{100}{100 - A}$$

6.2 空白试验

随同试料做空白试验,在所有情况下除了加入 1 mL 铁溶液(3.9)和 2 mL 锰溶液(3.10)外,皆按分析步骤 6.3 进行。

6.3 测定

6.3.1 易分解样品

将试料(6.1)置于铂皿中,加入 3 mL 硝酸(3.3)、5 mL 氢氟酸(3.5)和 5 mL 硫酸(3.4)低温加热溶解,蒸发溶液至冒硫酸烟,冷却。用水冲洗皿壁再蒸发至冒尽硫酸烟,冷却。用 10~15 mL 水洗净皿壁,加入 0.5 mL 硫酸(3.4),逐滴加入 10 滴过氧化氢(3.7),加热使二氧化锰溶解,并将过量的过氧化氢分解完全,冷却。

6.3.2 难分解样品

将试料(6.1)置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL 盐酸(3.1)溶解试样,再加入 2 mL 硝酸(3.3)、5 mL 氢氟酸(3.5)和 5 mL 高氯酸(3.6),加热溶液直至出现高氯酸白烟,持续 2 min,冷却。用蒸馏水冲洗杯壁,再加热冒尽高氯酸烟,冷却。加入 10.0 mL 盐酸(3.1)以溶解残渣,边加热边加入 15 mL 水,加热溶解盐类,冷却。

6.3.3 试液的制备

将试液(6.3.1)或试液(6.3.2)移入 250 mL 的容量瓶中,加入 5 mL 硝酸铯溶液(3.8),用水稀释至刻度,混匀。如果溶液混浊,则应干过滤。

6.3.3.1 当钠、钾量在 0.02%~0.2%时,用试液(6.3.3)按 6.3.4 进行测量。

6.3.3.2 当钠、钾量大于 0.2%时,按表 1 分取试液,加入基体溶液于 100 mL 容量瓶中,再加 2 mL 硝酸铯溶液(3.8),如果是难分解样品的试液(6.3.2)应用盐酸(3.1)补加至 4%的酸度,用水稀释至刻度,混匀。以下按 6.3.4 进行测量。

表 1

预计样品中钠 或钾量,% (m/m)	分取溶液 mL (6.3.3)	加入基体溶液,mL		待测试液中钠或钾的量 $\mu\text{g/mL}$
		锰溶液 (3.10)	铁溶液 (3.9)	
0.02~0.2	—	—	—	0.2~2.0
>0.2~0.8	20	2	1	0.4~1.6
>0.8~1.5	10	2	1	0.8~1.5
>1.5~3.0	5	2	1	0.75~1.5

6.3.4 原子吸收光谱测量

将试液在原子吸收光谱仪上,分别于波长 589.0 nm 和 766.5 nm 处,以空气-乙炔火焰,钠或钾空心阴极灯,调节仪器到最佳状态后,以水调零分别测定钠、钾的吸光度(重复测定 3 次),从校准曲线上求出相应元素浓度。

6.4 校准曲线的绘制

6.4.1 移取 0、2.00、5.00、10.00、15.00、20.00 mL 钠标准溶液(3.11.2)或钾标准溶液(3.12.2)于一组铂皿中(按 6.3.1 操作)或一组聚四氟乙烯烧杯中(按 6.3.2 操作)分别加入 1 mL 铁溶液(3.9)和 2 mL 锰溶液(3.10)。

若按 6.3.1 进行操作,最后加入硫酸(3.4)的量由 0.5 mL 减少为 0.2 mL,过氧化氢(3.7)由 10 滴减少为 4 滴;

若按 6.3.2 操作,最后加入的盐酸(3.1)的量由 10 mL 减少为 4.0 mL。

6.4.2 分别将溶液(6.4.1)移入一组 100 mL 容量瓶中,再依次加入 2 mL 硝酸铯溶液(3.8),用水稀释至刻度,混匀。以下按 6.3.4 进行。

6.4.3 以钠或钾的校准溶液系列的浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,各个校准溶液相应的平均吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

7 分析结果的计算

按下式计算钠或钾的百分含量：

$$\text{Na(K)}(\%) = \frac{(c_2 - c_1)f \cdot V \times 100}{m \times 10^6} \times K$$

式中： c_1 ——从校准曲线上查得随同试样空白溶液中钠或钾的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

c_2 ——从校准曲线上查得试液中钠或钾的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

V ——试液总体积， mL ；

f ——稀释倍数，当试样含钠或钾小于 0.2% 时， $f=1$ ；

K ——在完全干燥试样中钠或钾量的换算系数；

m ——试料的质量， g 。

8 精密度

本标准中所列精密度是在 1990 年由 8 个试验室对 4 个均匀分布在本方法测定范围内相同的均匀试样，按本标准分析步骤，共同进行试验后，汇总数据，遵照 GB 6379《测试方法的精密度、通过实验室间试验确定标准方法的重复性或再现性》国家标准，进行统计分析得出的重复性 r 再现性 R 见表 2、表 3。原始数据见附录 A(补充件)。

钠

表 2

水平范围，% m/m	重复性 r	再现性 R
0.021~0.88	$r=0.0045+0.0517m$	$R=0.0049+0.0655m$

钾

表 3

水平范围，% m/m	重复性 r	再现性 R
0.052~3.2	$r=0.0057+0.0315m$	$\lg R = 1.133 + 0.7983 \lg m$

重复性是用本方法在正常和正确操作情况下，由同一操作人员，在同一实验室内，使用同一仪器，并在短期内，对相同试样所作两个单次测试结果，在 95% 概率水平两个独立测试结果的最大差值。

再现性是用本方法在正常和正确操作情况下，由两名操作人员，在不同实验室，对相同试样各作单次测试结果，在 95% 概率水平两个独立测试结果的最大差值。

如果两个独立测试结果之间差值超过了相应的重复性和再现性数值，则认为这两个结果是可疑的。

附 录 A
精密度试验原始数据
(补充件)

表 A1 钠量原始数据

数据 水平 实验室	Na-1	Na-2	Na-3	Na-4
	1	0.023 0.022 0.022	0.119 0.123 0.120	0.500 0.516 0.509
2	0.025 0.028 0.021	0.130 0.121 0.122	0.516 0.493 0.507	0.844 0.897 0.872
3	0.022 0.025 0.020	0.131 0.129 0.125	0.501 0.520 0.515	0.832 0.870 0.830
4	0.021 0.021 0.021	0.126 0.122 0.122	0.525 0.515 0.528	0.910 0.895 0.901
5	0.021 0.020 0.019	0.127 0.125 0.126	0.518 0.511 0.511	0.910 0.889 0.860
6	0.018 0.020 0.022	0.124 0.126 0.128	0.500 0.495 0.525	0.830 0.830 0.840
7	0.026 0.026 0.019	0.126 0.120 0.124	0.519 0.486 0.499	0.905 0.911 0.842
8	0.021 0.021 0.020	0.129 0.129 0.124	0.500 0.493 0.496	0.876 0.866 0.879

表 A2 钾量原始数据

数据 水平 实验室	K-1	K-2	K-3	K-4
	1	0.055 0.053 0.054	0.309 0.315 0.324	1.028 1.036 1.046
2	0.054 0.052 0.050	0.327 0.323 0.335	1.049 1.054 1.041	3.208 3.228 3.117
3	0.054 0.058 0.052	0.317 0.308 0.307	1.034 1.037 1.023	3.228 3.268 3.147
4	0.054 0.052 0.053	0.312 0.310 0.307	1.019 1.026 1.006	3.112 3.081 3.146
5	0.054 0.051 0.055	0.316 0.328 0.325	1.006 1.015 1.009	3.189 3.186 3.191
6	0.052 0.051 0.050	0.305 0.312 0.310	0.990 1.000 1.000	3.180 3.200 3.200
7	0.055 0.048 0.048	0.324 0.295 0.297	0.960 0.960 0.934	3.036 3.139 3.093
8	0.056 0.051 0.053	0.302 0.307 0.307	1.019 1.010 1.030	3.093 3.143 3.182

附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由中国有色金属工业总公司矿产地质研究院、冶金工业部长沙矿冶研究院负责起草。

本标准由新余钢铁厂起草。

本标准主要起草人尤其伸、任淑英、陈美英、傅韬。