



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.29—2016
代替 GB/T 6730.29—1986

铁矿石 钡含量的测定 硫酸钡重量法

Iron ores—Determination of barium content—Barium sulfate gravimetric method

2016-12-13 发布

2017-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 6730《铁矿石》分为几十个部分。

本部分为 GB/T 6730 的第 29 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 6730.29—1986《铁矿石化学分析方法 硫酸钡重量法测定钡量》。本部分与 GB/T 6730.29—1986 相比,除编辑性修改外,主要技术变化如下:

- 将名称修改为《铁矿石 钡含量的测定 硫酸钡重量法》;
- 增加了“警告”“规范性引用文件”“仪器”“试验报告”等内容;
- 将测定范围改为:0.50%~45.0%;
- 将氢氟酸在样品溶解过程加入,修改合并了酸溶和除硅操作;
- 增加焦硫酸钾熔融分离大量稀土、铌、钛后的硫酸钡沉淀的灼烧温度及时间;
- 碳酸盐的过滤改为慢速滤纸过滤;
- 进行了实验室间精密度共同试验,用统计得到的重复性限 r 和再现性限 R 代替了允许差。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国铁矿石与直接还原铁标准化技术委员会(SAC/TC 317)归口。

本部分起草单位:酒泉钢铁(集团)有限责任公司、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人:朱卫华、苏群、王林虎、付宝荣、冯蕾、张学、陈自斌。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 6730.29—1986。

铁矿石 钡含量的测定 硫酸钡重量法

警告——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分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

GB/T 6730 的本部分规定了硫酸钡重量法测定铁矿石中钡含量的方法。

本部分适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中钡含量的测定。测定范围(质量分数):0.50%~45.0%。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 6730.1 铁矿石 分析用预干燥试样的制备

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

3 原理

试料以盐酸、氢氟酸、硝酸分解,在硫酸存在下,使钡生成的硫酸钡沉淀,与大部分干扰元素分离;用焦硫酸钾熔融,稀硫酸浸取,使钡生成的硫酸钡沉淀与稀土等酸难溶物分离;用碳酸钠-碳酸钾熔融将硫酸钡沉淀转化碳酸钡沉淀,以盐酸溶解后进行铅锑分离和钡的二次沉淀。当试料中铅大于0.05%时,通硫化氢生成硫化铅与钡分离;当锑大于0.02%时,用铬酸盐使钡生成铬酸钡与锑分离,钡高时需将铬酸钡转化为碳酸钡分离铬。在盐酸介质中,加硫酸使钡定量生成硫酸钡沉淀,过滤、洗涤、灰化,在800℃灼烧至恒重,称量并计算得出样品中钡含量。

4 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T 6682规定的三级及三级以上蒸馏水或去离子水或与其纯度相当的水。

4.1 混合熔剂,1份无水碳酸钠与1份碳酸钾研细混匀。

4.2 无水碳酸钠。

4.3 焦硫酸钾。

- 4.4 盐酸, $\rho=1.19$ g/mL。
- 4.5 硝酸, $\rho=1.42$ g/mL。
- 4.6 氢氟酸, $\rho=1.15$ g/mL。
- 4.7 过氧化氢, 30%(市售)。
- 4.8 盐酸, 1+1。
- 4.9 盐酸, 1+9。
- 4.10 硫酸, 1+1。
- 4.11 硫酸, 1+99。
- 4.12 氨水, 1+1。
- 4.13 硝酸银溶液, 10 g/L。
- 4.14 氯化钡-盐酸溶液。

称取 1 g 氯化钡, 溶于适量水中, 加 3 mL 盐酸(见 4.4), 以水稀释至 100 mL, 混匀。

- 4.15 碳酸钠溶液, 10 g/L。
- 4.16 乙酸-乙酸铵缓冲溶液, pH 5.9。

称取 154 g 乙酸铵溶于少量水中, 加 7.5 mL 冰乙酸($\rho=1.05$ g/mL), 用水稀释至 1 000 mL, 混匀。用 pH 计校正至 pH 5.9。

- 4.17 重铬酸钾溶液, 50 g/L。
- 4.18 重铬酸钾洗液, 3 g/L。
- 每 100 mL 加 2 g 乙酸铵。
- 4.19 乙酸铵溶液, 20 g/L。
- 4.20 硫化氢气体。
- 4.21 饱和硫化氢盐酸溶液。

在盐酸(5+95)中通硫化氢(见 4.20)约 10 min。

- 4.22 甲基红指示剂溶液, 2 g/L。

称 0.2 g 甲基红溶解于 60 mL 乙醇中, 加水至 100 mL。

- 4.23 甲基橙指示剂溶液, 1 g/L。

5 仪器

分析中, 仅用通常的实验仪器, 所用的单标线容量瓶和单标线吸量管应分别符合 GB/T 12806 和 GB/T 12808 的规定。

- 5.1 聚四氟乙烯烧杯, 300 mL。
- 5.2 铂坩埚, 30 mL。
- 5.3 箱式高温炉。

6 取样和制样

6.1 实验室试样

分析用实验室样品应按 GB/T 10322.1 进行取样和制备, 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 。

注: 化合水和易氧化物含量高的规定见 GB/T 6730.1。

6.2 预干燥试样

充分混匀实验室试样,按 GB/T 6730.1 的规定,在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥试样,于干燥器中冷却至室温备用。

7 分析步骤

警告——硫化氢易燃、有剧毒、损害人体神经及黏膜,操作时必须在良好的通风橱中进行,并保持操作室内全面通风,必要时操作人员佩戴防毒面具。

7.1 测定次数

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

钡含量小于 15% 时,称取 1.00 g 试料;钡含量大于或等于 15%,称取 0.50 g 试料;精确至 0.1 mg。

7.3 空白试验

随同试料做空白试验,所用试剂须取自同一试剂瓶。

7.4 验证试验

随同试料分析同类型的标准样品。

7.5 测定

7.5.1 称取试料(见 7.2)于 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加 15 mL 盐酸(见 4.4)和 10 mL 氢氟酸(见 4.6),低温加热溶解至试样不反应为止。加 5 mL 硝酸(见 4.5),继续加热浓缩至 5 mL 取下稍冷,加 5 mL~10 mL 硫酸(见 4.10),逐渐升温加热蒸发至冒白烟 1 min~2 min,冷却。用洗瓶沿烧杯壁分次少量冲入约 5 mL~10 mL 水,溶解盐类至反应不剧烈,再加 100 mL 热水,加热至微沸,溶解可溶性盐类,取下,放置 2 h。用加 1/4 滤纸垫脚的慢速滤纸过滤,用硫酸(见 4.11)洗净烧杯,并洗涤沉淀和滤纸 5 次~6 次,再用水洗涤 2 次~3 次,弃去滤液。将沉淀连同滤纸移入铂坩埚中,灰化,在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 10 min~20 min,冷却。

7.5.2 对含有大量稀土、铈和钛等元素的难溶试样,于铂坩埚(见 7.5.1)中加 3 g 焦硫酸钾(见 4.3),先于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融,再逐渐升温至 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融 5 min~10 min,冷却,用 100 mL 硫酸(见 4.11)浸取熔融物,加 1 mL 过氧化氢(见 4.7),加热溶解,用加 1/4 滤纸垫脚的慢速滤纸过滤,用硫酸(见 4.11)洗净烧杯,并洗涤沉淀和滤纸 5 次~6 次,再用水洗涤 2 次~3 次,弃去滤液。将沉淀连同滤纸移入铂坩埚中,灰化,在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 10 min~20 min,冷却。

7.5.3 于 7.5.1 或 7.5.2 处理后的铂坩埚中,加 3 g~5 g 混合熔剂(见 4.1),在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融 5 min~10 min,冷却,置于 400 mL 烧杯中,用 100 mL 热水浸取,洗出坩埚,溶液加热煮沸,稍冷,用慢速滤纸过滤。用碳酸钠溶液(见 4.15)洗涤沉淀及滤纸至无硫酸根离子[无硫酸根离子检验方法:取少量滤液,用氯化钡-盐酸溶液(见 4.14)检查,无白色沉淀出现即可]。将沉淀分次滴加 25 mL 热盐酸(见 4.8)溶解于原烧杯中(每次加入后应迅速在漏斗上盖表皿),用热水小心将表皿所溅物仔细洗涤于所盖漏斗中,并洗净表皿,然后再用热水洗涤滤纸 5 次~6 次,滤液并于原烧杯。

7.5.4 对含铅大于 0.05% 的试样:在步骤 7.5.3 处理后的溶液中加入 2 滴甲基橙指示剂溶液(见 4.23),用氨水(见 4.12)调至变黄色,再用盐酸(见 4.8)调至变红色,并过量 5 滴~8 滴,用水稀释至 100 mL,加热,通硫化氢气体(见 4.20)5 min,冷却,再通硫化氢气体(见 4.20)5 min,放置 30 min~60 min,用慢速滤纸过滤,用饱和硫化氢盐酸溶液(见 4.21)洗涤沉淀 8 次~10 次,收集滤液和洗液于 400 mL 烧杯中,加 4 mL 盐酸(见 4.8),煮沸 5 min。

7.5.5 对含铈大于 0.02% 的试样:

7.5.5.1 将 7.5.3 或 7.5.4 处理后的溶液加热煮沸,取下,加 2 滴甲基红指示剂溶液(见 4.22),用氨水(见 4.12)调至黄色,用水稀释至 150 mL,加 15 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液(见 4.16),煮沸,在搅拌下滴加 15 mL 重铬酸钾溶液(见 4.17),煮沸 5 min~10 min,保温 2 h,用慢速滤纸过滤,用重铬酸钾洗液(见 4.18)洗涤铬酸钡沉淀及滤纸 5 次~7 次,用乙酸铵溶液(见 4.19)洗 1 次~2 次。

7.5.5.2 对钡含量大于或等于 5% 的试样,将铬酸钡沉淀连同滤纸移入原烧杯中,加 100 mL 热水和 3 g~5 g 无水碳酸钠(见 4.2)搅碎滤纸,煮沸 5 min~10 min,稍冷,用中速滤纸过滤,用碳酸钠溶液(见 4.15)洗涤碳酸钡沉淀及滤纸 6 次~8 次。

7.5.5.3 将 7.5.5.1 或 7.5.5.2 所得沉淀,分次滴加 25 mL 热盐酸(见 4.8)溶解于原烧杯中(每次加入后应迅速在漏斗上盖表皿),用热水小心将表皿所溅物仔细洗涤于所盖漏斗中,并洗净表皿,然后再用热水洗涤滤纸 5 次~6 次,滤液并于原烧杯。

7.5.6 将 7.5.3 或 7.5.4 或 7.5.5 处理后的溶液稀释至 250 mL,加热至近沸,取下,在搅拌下滴加 5 mL 硫酸(见 4.10),加热微沸 10 min~20 min,保温 2 h~4 h(钡含量小于 1% 时,须静置过夜),用慢速滤纸过滤,用硫酸(见 4.11)洗净烧杯,并洗涤沉淀及滤纸至无氯离子[无氯离子检验方法:用硝酸银溶液(见 4.13)检查,无白色沉淀出现即可]。再用水洗 2 次~3 次。将沉淀连同滤纸移入已恒重的瓷坩埚中,小心灰化,在 800 °C 灼烧至恒重。

注:灰化、灼烧滤纸及硫酸钡沉淀时,温度应逐渐升高,并有足够的空气,否则易被还原为硫化钡(沉淀呈黑色或灰色),致使结果偏低。遇此情况,应加 2 滴~3 滴硫酸(见 4.10),小心加热,待三氧化硫白烟冒尽后,再重新灼烧至恒重。

8 分析结果及其表示

8.1 钡含量的计算

按式(1)计算试样中钡含量 w_{Ba} ,以质量分数(%)表示:

$$w_{Ba} = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.5886}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- m_0 —— 试料量,单位为克(g);
- m_1 —— 硫酸钡沉淀的质量,单位为克(g);
- m_2 —— 空白的质量,单位为克(g);
- 0.5886 —— 硫酸钡与钡的换算系数。

8.2 分析结果的一般处理

8.2.1 重复性和再现性

本部分的精密度试验是在 2014 年由 8 个实验室,对 7 个水平的钡含量试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的钡含量在 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下测定 2 次。

各实验室报出的原始数据(测定结果)参见附录 B。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,

所得精密度见表 1。

表 1 精密度

钡含量 m (质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
0.50~45.0	$r=0.007\ 1m+0.083\ 8$	$R=0.017\ 3m+0.141\ 1$

8.2.2 分析结果的确定

根据附录 A 的程序,按式(1)计算独立重复测量结果,并与重复性限 r 进行比较,来确定分析结果。

8.2.3 实验室间的精密度

实验室间精密度常用以评价两个实验室报告的最终结果之间的一致性。两个实验室分别按照 8.2.2 中规定的程序报告结果后,按式(2)计算:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

μ_1 ——实验室 1 报告的最终结果;

μ_2 ——实验室 2 报告的最终结果;

μ_{12} ——最终结果平均值。

如果 $|\mu_1 - \mu_2| \leq R$, 最终结果是一致的。

8.2.4 分析值的验收

分析值的验收使用有证标准样品(CRM)或标准样品(RM)来进行验证,实验室最终结果用来与 CRM 或 RM 标准值 A_c 比较,将出现两种可能:

a) $|\mu_c - A_c| \leq 0.7R$, 在这种情况下,则报告的结果与标准值之间无显著差异;

b) $|\mu_c - A_c| > 0.7R$, 在这种情况下,则报告的结果与标准值之间有显著差异。

式中:

μ_c ——CRM 或 RM 的测量值;

A_c ——CRM 或 RM 的标准值。

8.2.5 最终结果的计算

最终结果是试样可接受值的算术平均值,或者是按附录 A 中规定的操作测得的值。分析结果按 GB/T 8170 的规定修约,保留小数点后 2 位有效数字。

8.3 氧化钡含量的计算

按式(3)计算试样中氧化钡含量 w_{BaO} ,以质量分数(%)表示:

$$w_{BaO} = 1.116\ 5 \times w_{Ba} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

w_{BaO} ——氧化钡的含量,以质量分数(%)表示;

w_{Ba} ——钡的含量,以质量分数(%)表示。

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 实验室名称和地址；
- b) 实验报告发布日期；
- c) 本部分编号；
- d) 样品识别必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 结果的测定次数；
- g) 测定过程中存在的任何异常特性以及标准中未规定而可能对试样或认证标样的分析结果产生影响的任何操作。

附录 A

(规范性附录)

试验样分析值接受程序流程图

试验样分析值接受程序流程图见图 A.1。

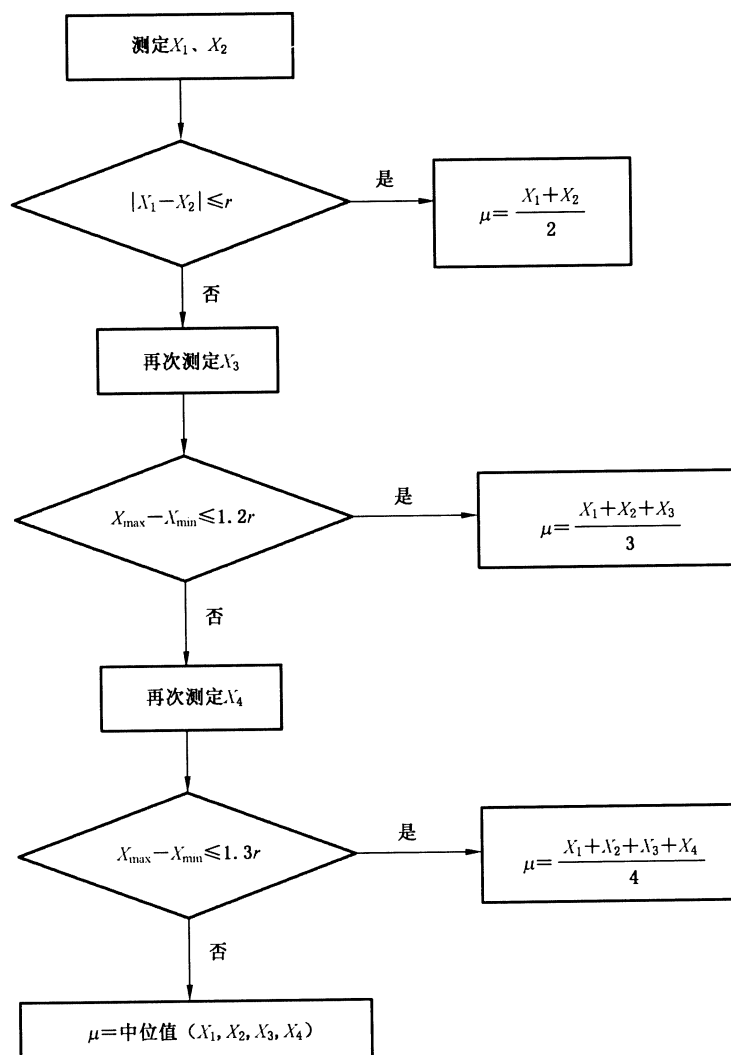


图 A.1 试验样分析值接受程序流程图

附 录 B

(资料性附录)

共同精密度试验附加资料

精密度数据是在 2014 年由 8 个实验室,对 7 个不同水平的钡含量的铁矿石试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的铜含量在重复性条件下独立测定 2 次,测定的原始数据见表 B. 1。

表 B. 1 精密度试验原始数据

实验室	钡含量(质量分数)/%						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0. 676 8	0. 881 4	4. 079	9. 176	16. 046	18. 847	42. 803
	0. 671 0	0. 859 4	4. 076	9. 274	16. 222	18. 729	42. 848
2	0. 797 1	0. 922 5	4. 362	9. 494	16. 104	19. 239	43. 072
	0. 743 4	0. 976 3	4. 380	9. 449	15. 925	19. 122	42. 956
3	0. 809 7	0. 915 4	4. 239	9. 342	16. 167	18. 338	42. 667
	0. 842 8	0. 993 3	4. 272	9. 253	15. 946	18. 674	42. 456
4	0. 735 3	0. 876 8	4. 202	9. 365	15. 987	18. 847	42. 980
	0. 741 6	0. 988 8	4. 238	9. 464	15. 810	18. 682	42. 650
5	0. 730 0	1. 023 7	4. 108	9. 436	15. 893	18. 494	42. 970
	0. 683 2	0. 983 4	4. 050	9. 359	15. 775	18. 377	42. 805
6	0. 722 3	0. 922 5	4. 267	9. 489	16. 256	18. 791	43. 250
	0. 759 5	0. 959 2	4. 236	9. 360	16. 176	18. 916	42. 805
7	0. 718 5	0. 868 7	4. 192	9. 309	15. 432	18. 366	42. 074
	0. 650 7	0. 784 8	4. 160	9. 129	15. 606	18. 115	41. 841
8	0. 820 4	0. 854 5	4. 344	9. 564	16. 021	18. 814	43. 158
	0. 842 8	0. 986 1	4. 236	9. 525	15. 716	18. 852	43. 419
