

中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.22—2016
代替 GB/T 6730.22—1986

铁矿石 钛含量的测定 二安替吡啉甲烷分光光度法

Iron ores—Determination of titanium content—Diantipyrylmethane
spectrophotometric method

2016-12-13 发布

2017-11-01 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 22 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 6730.22—1986《铁矿石化学分析方法 二安替吡啶甲烷光度法测定钛量》，本部分与 GB/T 6730.22—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 钛含量的测定 二安替吡啶甲烷分光光度法》；

——增加了“警告”“规范性引用文件”“试验报告”内容；

——增加了碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融预处理试样的方法；

——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：攀钢集团研究院有限公司、攀枝花学院、冶金工业信息标准研究院、国家钒钛制品质量监督检验中心。

本部分主要起草人：郑小敏、杨新能、田从学、汪雪梅、闻向东、陈自斌、任小青、苏洋、钱裕祥、但娟。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 6730.22—1986。



铁矿石 钛含量的测定

二安替吡啉甲烷分光光度法

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 的本部分规定了用二安替吡啉甲烷分光光度法测定钛含量。

本部分适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中钛含量的测定,测定范围(质量分数):0.006%~1.20%。

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 7729 冶金产品化学分析 分光光度法通则

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 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

3 原理

试料经酸分解再碱熔融残渣,或直接用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融后酸浸取,在 1.2 mol/L~2.5 mol/L 盐酸介质中,用抗坏血酸还原铁,钛与二安替吡啉甲烷生成黄色络合物,在波长 385 nm 处测量其吸光度,计算样品中钛含量。

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,2 份无水碳酸钠和 1 份硼酸在 105 °C~110 °C 烘干,研细混匀,用磨口瓶贮存备用。

4.2 盐酸, $\rho=1.19$ g/mL。

4.3 硝酸, $\rho=1.42$ g/mL。

4.4 盐酸,1+1。

- 4.5 盐酸,1+99。
- 4.6 硫酸,1+1。
- 4.7 硫酸,5+95。
- 4.8 硫酸,1+99。
- 4.9 抗坏血酸溶液,50 g/L,用时现配。
- 4.10 酒石酸溶液,100 g/L。
- 4.11 二安替吡啉甲烷溶液,30 g/L。

称取 30 g 二安替吡啉甲烷,用盐酸(1+5)溶解,并用盐酸(1+5)稀释至 1 000 mL,过滤贮存于棕色瓶中保存。

4.12 钛标准溶液:

- a) 称取 0.166 8 g 预先在 800 °C 左右灼烧 1 h 的二氧化钛(含量不小于 99.99%)于铂坩埚中,加 5 g 混合熔剂(见 4.1),置于马弗炉中 950 °C 左右熔融至清亮,冷却后将铂坩埚放入 400 mL 烧杯中,加 50 mL 硫酸(1+9),加热使熔融物溶解,将坩埚用硫酸(1+9)洗净,取出。冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(1+9)稀释至刻度,混匀。此为钛标准贮备溶液,浓度为 100.0 μg/mL。
- b) 移取 50.0 mL 上述钛标准贮备溶液,置于 500 mL 容量瓶中,用硫酸(见 4.7)稀释至刻度,混匀。此为钛标准溶液,浓度为 10.0 μg/mL。

5 仪器

分析中,仅用通常的实验室仪器,所用的单标线容量瓶、分度吸量管和单标线吸量管应分别符合 GB/T 12806、GB/T 12807 和 GB/T 12808 的规定。

- 5.1 铂坩埚。
- 5.2 高温炉。
- 5.3 分光光度计,符合 GB/T 7729 的规定。

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较高时,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 °C ± 2 °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

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

按表 1 称取试料,精确至 0.000 1 g。

表 1 试料量及分取量

钛含量/%	试料量/g	分取量/mL
0.006~0.020	1.00	10.00
>0.020~0.100	0.50	10.00
>0.100~0.500	0.25	5.00
>0.500~1.20	0.10	5.00

7.3 空白试验

随同试料进行空白试验,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标准样品。

7.5 测定

7.5.1 试液的制备

7.5.1.1 酸分解再碱熔融残渣

将试料(见 7.2)置于 250 mL 烧杯中,以水润湿,加 30 mL 盐酸(见 4.2),低温加热溶解后,加 5 mL 硝酸(见 4.3),煮沸至体积约 10 mL。取下冷却,加 12 mL 硫酸(见 4.6),加热至冒三氧化硫白烟约 30 min。取下冷却,加 40 mL 盐酸(见 4.4)和 30 mL 水,加热使盐类溶解。

溶解后用中速滤纸过滤于 250 mL 烧杯中,擦净烧杯,用热盐酸(见 4.5)洗烧杯及残渣各 3 次,用热水洗残渣 5 次~6 次,滤液作为主液保存。对于含钡试样,不能用盐酸溶解盐类和洗涤残渣,直接用 30 mL 水溶解盐类,用热硫酸(见 4.8)洗烧杯及残渣。

将滤纸连同残渣置于铂坩埚中,灰化后,在 800 ℃左右灼烧 10 min~20 min,冷却,加约 3 g 混合熔剂(见 4.1)于 950 ℃左右熔融 5 min~10 min。取出稍冷,将铂坩埚放入已预先加热的主液中,浸取熔融物,用水洗出铂坩埚,加热使盐类溶解。冷至室温,移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀,用中速滤纸干过滤。

7.5.1.2 碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融

将试料(见 7.2)置于铂坩埚中,加入 4 g~5 g 混合熔剂(见 4.1),移入高温炉,在 950 ℃左右熔融 15 min~25 min,取出,冷却,将坩埚置于预先盛有 40 mL 盐酸(见 4.4),12 mL 硫酸(见 4.6)的 300 mL 烧杯中加热浸取至试料溶解,冷至室温,移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀,用中速滤纸干过滤。

7.5.2 显色液

7.5.2.1 按表 1 移取 7.5.1.1 或 7.5.1.2 预处理的试液[分取 5.00 mL 时补加 5 mL 空白溶液(见 7.3)],置于 50 mL 容量瓶中,加 10.0 mL 抗坏血酸溶液(见 4.9),放置 5 min,加 8.0 mL 盐酸(见 4.4),12.00 mL 二安替吡啉甲烷溶液(见 4.11),以水稀释至刻度,混匀。

7.5.2.2 含铈试样,按表 1 移取 7.5.1.1 或 7.5.1.2 预处理的试液[分取 5.00 mL 时补加 5 mL 空白溶液(见 7.3)],置于 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 酒石酸溶液(见 4.10)、10.0 mL 抗坏血酸溶液(见 4.9),放置 5 min 后加 8.0 mL 盐酸(见 4.4)、12.00 mL 二安替吡啶甲烷溶液(见 4.11),以水稀释至刻度,混匀。

7.5.2.3 含铬试样,按表 1 移取 2 份 7.5.1.1 或 7.5.1.2 预处理的试液[分取 5.00 mL 时补加 5 mL 空白溶液(见 7.3)],分别置于 50 mL 容量瓶中,1 份作为显色液按照 7.5.2.1 操作,另一份作为参比溶液,参比溶液按照 7.5.2.1 操作,但不加二安替吡啶甲烷溶液,测其吸光度,并需扣除试剂空白溶液的吸光度。

7.5.3 测量

显色液(见 7.5.2)室温在 20 ℃以上时放置 20 min,在 20 ℃以下时放置 40 min~60 min 后,将部分溶液移入 2 cm 比色皿中,以试剂空白溶液为参比,于分光光度计波长 385 nm 处测量其吸光度,从校准曲线计算出相应的钛量。

7.6 校准曲线的绘制

移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL 钛标准溶液[见 4.12 b)]分别置于 6 个 50 mL 容量瓶中,相应加入 10.00 mL、9.50 mL、9.00 mL、7.00 mL、5.00 mL、3.00 mL 硫酸(见 4.7),以下按 7.5.2~7.5.3 进行显色和测量操作,测量的吸光度,以吸光度为横坐标、标准溶液的浓度为纵坐标绘制校准曲线。

8 分析结果及其表示



8.1 钛含量的计算

按式(1)计算试样中钛含量 w_{Ti} ,以质量分数表示:

$$w_{Ti} = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1 \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- m_1 ——从校准曲线上计算得的钛量,单位为微克(μg);
- V ——试液定容体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料量,单位为克(g);
- V_1 ——分取试液体积,单位为毫升(mL)。

8.2 结果的一般处理

8.2.1 重复性和再现性

本部分的精密度数据是在 2014 年由 8 个实验室、对 5 个水平的钛含量试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的钛含量在 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下测定 3 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 2。

表 2 精密度

方法	钛含量 m (质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
酸分解再碱熔融残渣	0.006~1.20	$r=0.001\ 2+0.032\ 18\ m$	$R=0.002\ 0+0.050\ 28\ m$
碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融	0.006~1.20	$r=0.001\ 2+0.028\ 06\ m$	$R=0.001\ 4+0.043\ 85\ m$

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,计算:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2}$$

.....(2)

式中:
 μ_{12} ——最终结果平均值;
 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。
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

分析值的验收使用认证标准样品(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) $|\mu_c - A_c| \leq 0.7 R$,在这种情况下,报告的结果与标准值之间无显著差异;
- b) $|\mu_c - A_c| > 0.7 R$,在这种情况下,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,当分析结果小于 1.00%时,将数值修约到三位小数,当分析结果等于或大于 1.00%时,将数值修约到两位小数。

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) 试验报告发布日期;
- 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应符合图 A.1 的流程的规定。

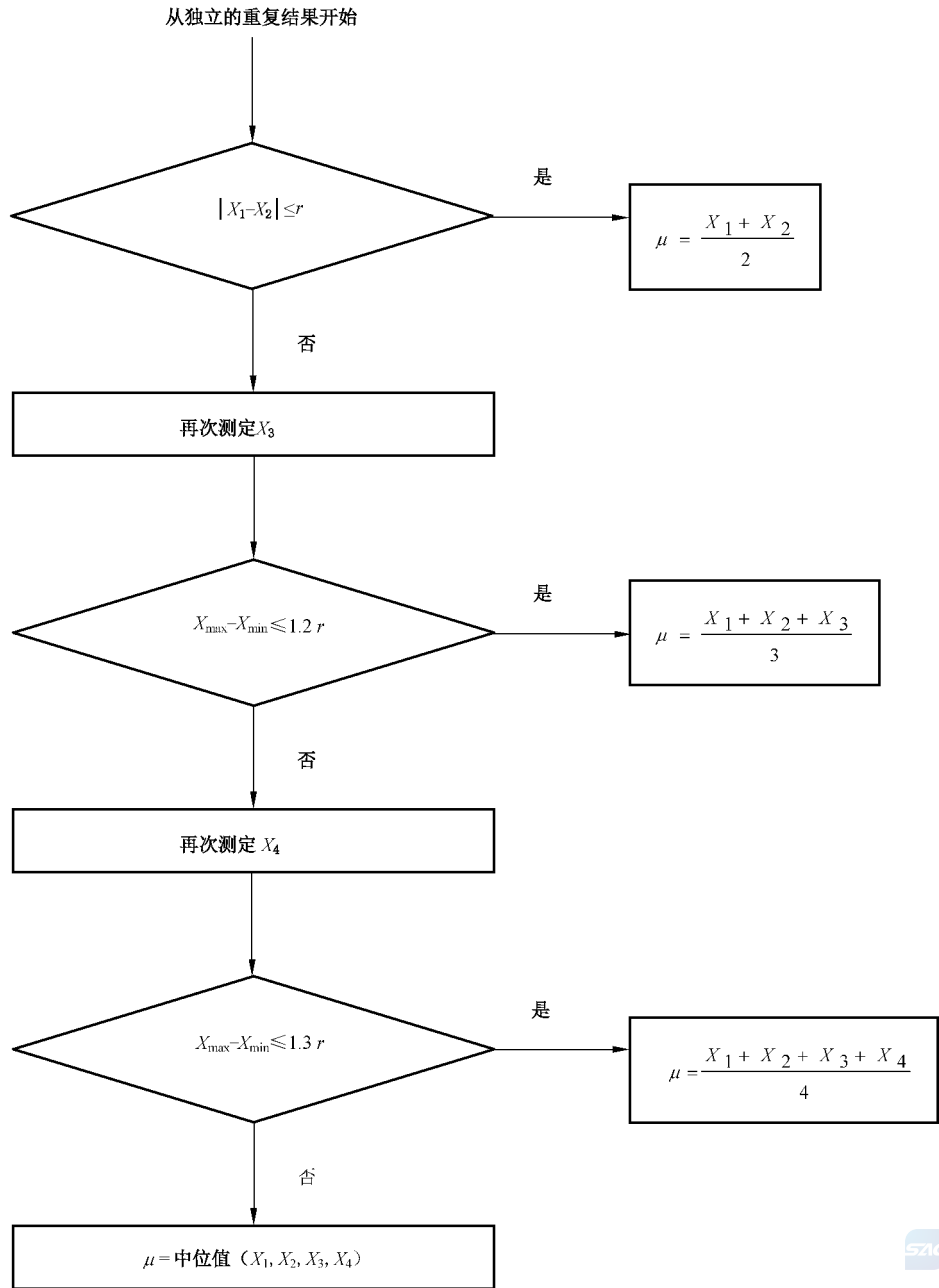


图 A.1 试验样分析值接受程序流程图

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 5 个不同水平的钛含量试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的钛含量在重复性条件下独立测定 3 次。测量的原始数据分别见表 B.1 和表 B.2。

表 B.1 精密度试验原始数据(酸分解再碱熔融残渣法)

实验室	钛含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
1	0.012 0	0.177	0.300	0.450	1.094
	0.012 7	0.173	0.294	0.448	1.111
	0.012 2	0.174	0.306	0.452	1.116
2	0.010 2	0.174	0.295	0.439	1.073
	0.010 5	0.168	0.290	0.429	1.074
	0.010 0	0.169	0.297	0.429	1.084
3	0.009 8	0.166	0.304	0.433	1.118
	0.010 5	0.164	0.301	0.433	1.120
	0.009 8	0.168	0.296	0.442	1.109
4	0.010 9	0.169	0.309	0.457	1.108
	0.010 3	0.174	0.308	0.454	1.122
	0.009 8	0.171	0.313	0.442	1.104
5	0.011 7	0.172	0.314	0.450	1.138
	0.010 3	0.175	0.316	0.446	1.115
	0.011 6	0.171	0.310	0.451	1.137
6	0.010 8	0.173	0.302	0.444	1.081
	0.010 1	0.170	0.302	0.443	1.113
	0.009 8	0.171	0.303	0.446	1.085
7	0.011 5	0.172	0.300	0.447	1.092
	0.010 8	0.176	0.308	0.454	1.092
	0.009 8	0.169	0.303	0.441	1.128
8	0.009 9	0.179	0.306	0.452	1.103
	0.010 0	0.177	0.304	0.448	1.116
	0.010 3	0.170	0.306	0.459	1.112

表 B.2 精密度试验原始数据(碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融法)

实验室	钛含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
1	0.010 9	0.176	0.309	0.448	1.094
	0.010 9	0.171	0.308	0.454	1.110
	0.011 8	0.170	0.312	0.454	1.114
2	0.010 7	0.177	0.306	0.436	1.078
	0.010 0	0.171	0.303	0.434	1.084
	0.010 7	0.173	0.299	0.447	1.076
3	0.010 0	0.168	0.304	0.435	1.118
	0.010 5	0.169	0.301	0.436	1.083
	0.010 1	0.171	0.309	0.439	1.108
4	0.010 9	0.179	0.310	0.453	1.108
	0.010 6	0.174	0.316	0.454	1.116
	0.010 1	0.177	0.312	0.450	1.104
5	0.011 6	0.175	0.314	0.453	1.127
	0.012 1	0.168	0.313	0.449	1.117
	0.011 2	0.173	0.309	0.455	1.088
6	0.010 8	0.174	0.304	0.445	1.086
	0.009 9	0.171	0.300	0.442	1.084
	0.010 2	0.172	0.299	0.440	1.088
7	0.011 5	0.174	0.315	0.451	1.110
	0.009 8	0.176	0.310	0.437	1.124
	0.011 3	0.169	0.318	0.446	1.119
8	0.010 6	0.174	0.302	0.448	1.124
	0.010 1	0.176	0.303	0.454	1.116
	0.010 7	0.173	0.307	0.451	1.112