



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.34—2017  
代替 GB/T 6730.34—1986

---

## 铁矿石 锡含量的测定 邻苯二酚紫- 溴化十六烷基三甲胺分光光度法

Iron ores—Determination of tin content—Pyrocatechol violet  
cetyl trimet hylamine bromide spectrophotometric method

2017-09-07 发布

2018-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布

## 前 言

GB/T 6730《铁矿石》分为几十个部分。

本部分为 GB/T 6730 的第 34 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 6730.34—1986《铁矿石化学分析方法 邻苯二酚紫-溴化十六烷基三甲胺光度法测定锡量》，本部分与 GB/T 6730.34—1986 相比，除编辑性修改外，主要技术变化如下：

- 标准名称修改为“铁矿石 锡含量的测定 邻苯二酚紫-溴化十六烷基三甲胺分光光度法”；
- 增加了“警示”“规范性引用文件”和“试验报告”章节及内容；
- 明确并规范了取样和制样的具体要求；
- 将标准中“试样量”改为“试料量”，并明确了称量精度；
- 删除了式(1)中的系数“K”及对“K”的表述。



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：宁波检验检疫科学技术研究院、阿拉山口出入境检验检疫局、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人：陈贺海、吕新明、张爱珍、李宇璐、任春生、应海松、陈自斌、付冉冉、廖海平、王艳。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 6730.34—1986。

# 铁矿石 锡含量的测定 邻苯二酚紫- 溴化十六烷基三甲胺分光光度法

**警示——**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律法规规定的条件。

## 1 范围

GB/T 6730 的本部分规定了邻苯二酚紫-溴化十六烷基三甲胺分光光度法测定锡含量。

本部分适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中锡含量的测定。测定范围(质量分数):0.005%~0.200%。

## 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 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 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

试样用氢氟酸、硝酸、硫酸分解,不溶残渣用过氧化钠熔融。用蒸馏法使锡以溴化锡形式与干扰元素分离,在硫酸-柠檬酸介质中(pH 1.3~1.7),锡与邻苯二酚紫、溴化十六烷基三甲胺生成有色的三元络合物,在波长 660 nm 处,测量其吸光度,借此测定锡。

## 4 试剂和材料

分析中除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级以上或与其纯度相当的水。

4.1 过氧化钠。

4.2 硝酸, $\rho$  约 1.42 g/mL。

4.3 氢氟酸, $\rho$  约 1.15 g/mL。

4.4 氢溴酸, $\rho$  约 1.49 g/mL。

4.5 过氧化氢,30%。

4.6 硫酸,1+1。

4.7 硫酸,1+6。

4.8 硫酸-柠檬酸混合溶液:称取 50 g 柠檬酸置于烧杯中,加水溶解,滤入 1 000 mL 容量瓶中,加入 120 mL 硫酸(见 4.6),以水稀释至刻度,混匀。

4.9 抗坏血酸溶液,50 g/L。称取 5 g 抗坏血酸,溶于 50 mL 蒸馏水与 50 mL 酒精的混合溶液中。用时现配。

4.10 氢氧化钠溶液,300 g/L。

4.11 对硝基酚溶液,1 g/L。

4.12 锡标准储备溶液:称取 0.100 0 g 金属锡(99.99 %),置于 500 mL 烧杯中,加 60 mL 硫酸(见 4.6),加热溶解后冷却,补加 220 mL 硫酸(见 4.6),冷却至室温后,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100.0  $\mu\text{g}$  锡。也可使用市售的有证锡标准溶液。

4.13 锡标准溶液:移取 50.00 mL 锡标准储备溶液(见 4.12),置于 1 000 mL 容量瓶中,加 100 mL 柠檬酸溶液(50 %),92 mL 硫酸(见 4.6),冷至室温,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 5.0  $\mu\text{g}$  锡。

4.14 溴化十六烷基三甲胺(简称 CTMAB)水溶液,2.2 g/L。过滤后使用。

4.15 邻苯二酚紫(简称 PV)—CTMAB 混合显色剂:称取 0.012 g PV,置于 100 mL 烧杯中,加水约 25 mL 溶解,移入 100 mL 容量瓶中,然后加 5 mL CTMAB 溶液(见 4.14),用水稀释至刻度,混匀。用时现配。

4.16 二氧化碳气体,99 %。

## 5 仪器

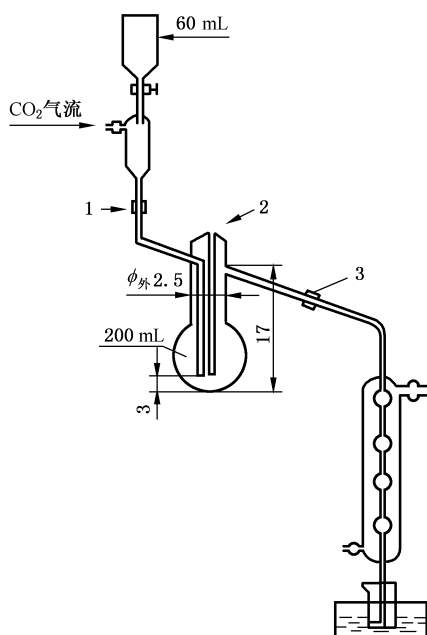
分析中除非特别说明,使用通常实验室仪器。单标线容量瓶、分度吸量管及单标线移液管应分别符合 GB/T 12806、GB/T 12807 和 GB/T 12808 的规定。

5.1 分光光度计。

5.2 马弗炉。

5.3 坩埚,25 mL。

5.4 锡蒸馏装置(如图 1 所示):全玻璃制。



单位为厘米

说明:

1、3——磨口接头;

2 ——温度计插口。

图 1 锡蒸馏装置

6 取样和制样

6.1 实验室试样

按照 GB/T 10322.1 进行取制样,一般试样粒度应小于 100  $\mu\text{m}$ ,如试样中化合水或易氧化物含量较高时,其粒度应小于 160  $\mu\text{m}$ 。

注:化合水和易氧化物含量高的规定参见 GB/T 6730.1。

6.2 预干燥试样

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

7 分析步骤

7.1 测定次数



按照附录 A,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,此条件意味着在同一实验室,由同一操作员使用相同的设备、按相同的测试方法,在短时间内对同一被测对象独立进行重复测定,包括采用适当的再校准。

7.2 试料量

按表 1 称取预干燥试样(见 6.2)和分取试液,准确至 0.000 1 g。

表 1 不同含量范围所需试料量和分取比例

锡的质量分数范围/%	试料量/g	总体积/mL	分取试液量/mL
0.005~0.010	0.20	—	全量
>0.010~0.040	0.20	100	20.00
>0.040~0.100	0.10	100	20.00
>0.100~0.200	0.10	100	10.00

7.3 空白试验和验证试验

7.3.1 空白试验

随同试料进行空白试验,所有试剂须取自同一试剂瓶。

7.3.2 验证试验

随同试料分析同类型标准样品做验证试验。

7.4 测定

7.4.1 试料的分解

7.4.1.1 将试料(见 7.2)置于铂皿中,用水润湿,加 5 mL 氢氟酸(见 4.3)、2 mL 硝酸(见 4.2),加热溶

解,待酸蒸发至 2 mL~3 mL 时,加 3 mL 硫酸(见 4.6),继续加热至冒三氧化硫白烟,冷却后用水冲洗皿壁,再加热蒸发至近干。冷却后加 3 mL~5 mL 水,加热使可溶盐类溶解,加少量滤纸浆,用慢速定量滤纸过滤入 150 mL 烧杯中,用水洗滤纸及残渣 3 次,滤液保存。残渣连同滤纸移入镍坩锅中,灰化,在 800 °C 左右灼烧 10 min~20 min。加入 2 g~3 g 过氧化钠(见 4.1),混匀,再用少量过氧化钠(见 4.1)覆盖于表面,在 700 °C 左右熔融 5 min~10 min。

注:试样直接用过氧化钠处理,蒸馏分离时,有硅酸析出并凝聚在蒸馏瓶内壁,导致锡的分析结果不稳。熔融残渣也可以使用刚玉坩锅。

7.4.1.2 熔融物冷却后,连同坩锅一起放入原承接滤液的烧杯中,加 20 mL 硫酸(见 4.6),加热使其溶解,如溶液不清可加 1 滴~2 滴过氧化氢(见 4.5),冷至室温后,用水洗出镍坩锅,溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

#### 7.4.2 分离

按表 1 准确从试液(见 7.4.1)中分取部分溶液置于蒸馏瓶中,加 20 mL 硫酸(见 4.6)。把盛有 5 mL~10 mL 水的 150 mL 烧杯(置于冷水中冷却)放在冷凝管下,使冷凝管末端浸入水中,然后连接蒸馏装置的各部分。接通冷却水,加热蒸馏并通入二氧化碳气流(见 4.16),每秒 2~3 个气泡,当温度升至 160 °C 时,开始由滴液漏斗以 2 s~3 s 滴加 1 滴的速度滴入氢溴酸(见 4.4),并保持温度在 160 °C~170 °C 之间,将 15 mL 氢溴酸(见 4.4)滴加完毕,继续加热和通入二氧化碳(见 4.16)气流 5 min 左右,停止加热。用水冲洗冷凝管及管端,关闭二氧化碳气流,取出承接蒸馏出液的烧杯。

#### 7.4.3 测量

7.4.3.1 向烧杯中加入 5 mL 硝酸(见 4.2)及 1 mL 硫酸(见 4.6),低温加热蒸发,当大部分溴逸出后,升高温度,继续蒸发至冒三氧化硫白烟,并蒸至近干。取下冷却,用水冲洗杯壁,低温加热使盐类溶解,溶液移入 50 mL 容量瓶中。加 1 滴对硝基酚溶液(见 4.11),用氢氧化钠溶液(见 4.10)中和至黄色,再加硫酸(见 4.7)至黄色消失,并过量 1~2 滴,加 10 mL 硫酸-柠檬酸混合溶液(见 4.8),用水稀释至 20 mL 左右,混匀。

注:蒸发溴时,当大部分溴蒸发后,要将表面皿用水冲洗后揭去,以免溶液蒸发成浓硫酸时,由于聚积在表面皿上的溴水液滴回烧杯中,而导致锡的损失。

7.4.3.2 加 2 mL 抗坏血酸溶液(见 4.9),加水至约 40 mL,混匀,加 7 mL PV-CTMAB 溶液(见 4.15),用水稀释至刻度,混匀。放置 5 min(室温低于 15 °C 时放置 25 min),将部分溶液移入 2 cm 比色皿中。

注:锡与邻苯二酚紫,溴化十六烷基三甲胺形成的络合物可以稳定 1 h。

7.4.3.3 以空白试液为参比,于分光光度计波长 660 nm 处测量其吸光度,从校准曲线上查出相应的锡量。比色后所用容量瓶和比色皿应用稀酸洗涤。

#### 7.4.4 校准曲线的绘制

移取 0.00 mL,0.50 mL,1.00 mL,1.50 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,5.00 mL 锡标准溶液(见 4.13),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,各补加硫酸-柠檬酸混合溶液(见 4.8)至 10 mL,用水稀释至 20 mL 左右,混匀。以下按 7.4.3.2 进行。以试剂空白为参比,于分光光度计波长 660 nm 处测量其吸光度。以锡量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

### 8 结果计算及其表示

#### 8.1 锡含量计算。

按式(1)计算试样中锡含量(质量分数) $w(\text{Sn})$ ,其数值以%表示:

$$w(\text{Sn}) = \frac{m_1 \times V \times 10^{-6}}{m \times V_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：  
 $m_1$ ——从校准曲线上查得的锡量，单位为微克(μg)；  
 $m$  ——试料量，单位为克(g)；  
 $V$  ——试液总体积，单位为毫升( mL)；  
 $V_1$  ——分取试液体积，单位为毫升( mL)。

8.2 分析结果的一般处理

8.2.1 允许差

分析结果的允许差列于表 2。

表 2 允许差 %

锡含量(质量分数)	允许差 $r$
0.005 0~0.010 0	0.001 5
>0.010~0.050	0.003
>0.050~0.100	0.006
>0.100~ 0.200	0.009

8.2.2 分析结果的确定

根据附录 A 的程序,按式(1)计算两个独立测量结果,并与允许差  $r$  进行比较,来确定实验室最终分析结果。

8.2.3 最终结果的计算

试样有效分析值的算术平均值为最终分析结果。平均值计算至小数第五位,并按照 GB/T 8170 数值修约至小数点后第三位。

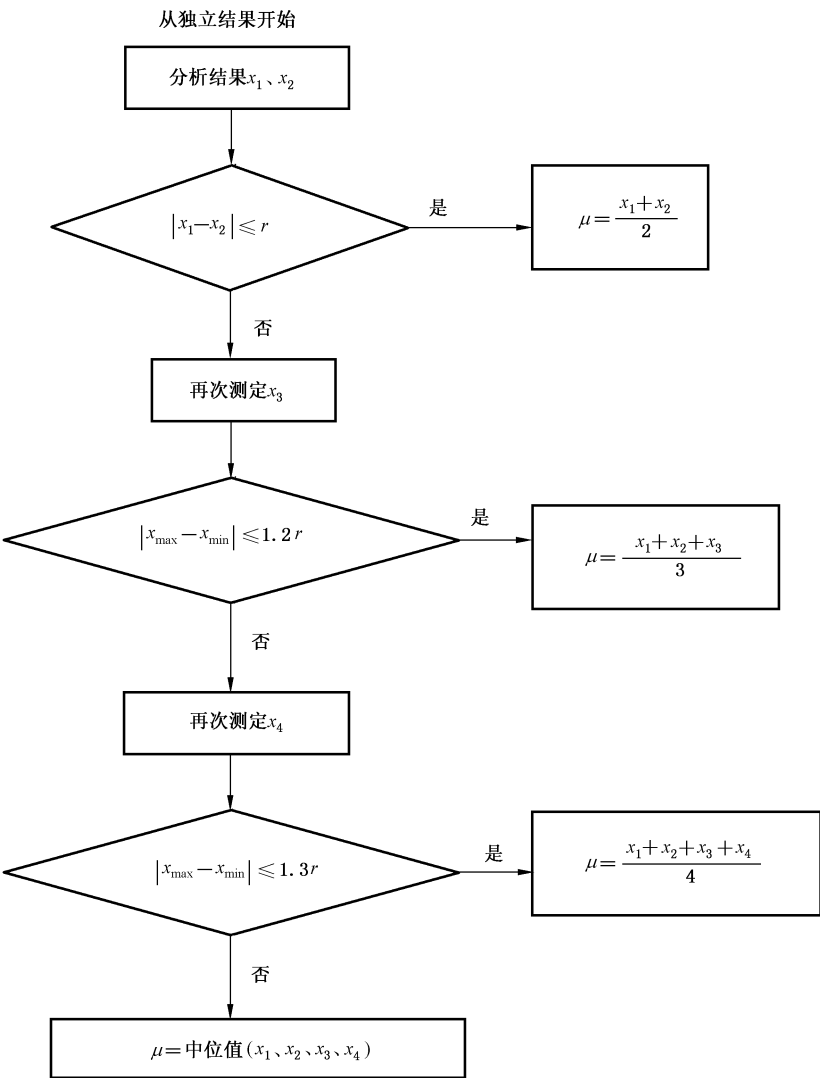
9 试验报告

试验报告应包括下列信息：

- a) 实验室名称和地址；
- b) 试验报告发布日期；
- c) 本部分的编号；
- d) 样品识别必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 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)  
试样分析结果验收程序

试样分析结果验收程序见图 A.1。



注：r 为分析结果允许差，见表 2。

图 A.1 试样分析结果验收程序流程图