



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.35—2016  
代替 GB/T 6730.35—1986

---

## 铁矿石 铜含量的测定 双环己酮草酰二腙 分光光度法

Iron ores—Determination of copper content—  
Oxalic acid bis-cyclohexylidene hydragide (cuprizone)  
spectrophotometric method

2016-10-13 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 35 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 6730.35—1986《铁矿石化学分析方法 双环己酮草酰二脲光度法测定铜量》。

本部分与 GB/T 6730.35—1986 相比,除编辑性修改外,主要技术变化如下:

- 将标准名称改为《铁矿石 铜含量的测定 双环己酮草酰二脲分光光度法》;
- 将测定范围修改为 0.010%~1.00%;
- 将试样分解方法进行了简化,可直接酸溶能够保证试样中铜的完全分解,删除了残渣回收操作步骤;
- 将试样量、分取体积、稀释定容体积、吸收皿、校准曲线的测量范围重新进行了简化组合,易于操作;
- 改变了试样的参比,去掉了校准曲线溶液的铁基匹配;
- 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:武汉钢铁(集团)公司、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人:闻向东、周郑、陈士华、张穗忠、夏念平、郑小敏、谢芬、文斌、陈自斌。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 6730.35—1986。

# 铁矿石 铜含量的测定 双环己酮草酰二脒 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 的本部分规定了用双环己酮草酰二脒分光光度法测定铜含量。

本部分适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中铜含量的测定。测定范围(质量分数):0.010%~1.00%。

## 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

试料用盐酸、硝酸、氢氟酸和高氯酸分解。分取一定量的试液,用柠檬酸掩蔽铁、铝等离子,在pH 9.2~9.3的氨性缓冲溶液中,双环己酮草酰二脒与铜(II)生成蓝色络合物,于波长 600 nm 处测量其吸光度,计算样品中铜含量。

## 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份碳酸钠(无水)与1份硼酸在105℃~110℃烘干1h,研细混匀。用磨口瓶贮存,保存于干燥器中。

4.2 盐酸, $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。

4.3 硝酸,  $\rho=1.42$  g/mL。

4.4 氢氟酸,  $\rho=1.15$  g/mL。

4.5 高氯酸,  $\rho=1.67$  g/mL。

4.6 盐酸, 1+1。

4.7 柠檬酸溶液, 500 g/L。

4.8 氨水, 1+1。

4.9 氨水-氯化铵缓冲溶液(pH 9.2~9.3), 取 40 g 氯化铵溶于水中, 加 40 mL 氨水, 用水稀释至 1 L。

4.10 双环己酮草酰二脲(BCO)溶液, 1 g/L。

称取 1 g 双环己酮草酰二脲于 500 mL 烧杯中, 加 200 mL 无水乙醇, 在低于 60 °C 的水浴上加热, 加 200 mL 温水, 不断搅拌下溶解, 冷却, 过滤, 用乙醇(1+1)稀释至 1 000 mL, 混匀。

4.11 铜标准溶液:

a) 称取 0.200 0 g 金属铜(99.99%), 置于 250 mL 烧杯中, 小心加入 20 mL 硝酸(1+1), 低温加热溶解, 加热驱尽氮氧化物, 冷至室温, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 200.0  $\mu$ g 铜。

b) 移取 25.00 mL 铜标准溶液[见 4.1a)], 置于 500 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 10.0  $\mu$ g 铜。

4.12 中性红乙醇溶液, 0.25 g/L, 用无水乙醇配制。

## 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 聚四氟乙烯烧杯, 体积为 300 mL。

5.2 铂金坩埚, 体积为 30 mL。

5.3 高温炉。

5.4 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  $\mu$ 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  $\mu$ m。

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  $\pm$  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 2 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 试料量及分取试液体积

铜含量(质量分数)/ %	试料量/ g	分取试液体积/mL
0.010~0.200	0.50	10.00
0.100~1.00	0.20	5.00

7.3 空白实验

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标准样品。

7.5 试料分解与试液制备

7.5.1 将试料(见 7.2)置于 200 mL 聚四氟乙烯烧杯(见 5.1)中，以少许水润湿，加 15 mL 盐酸(见 4.2)，微沸加热溶解 20 min，加 5 mL 硝酸(见 4.3)，5 mL 氢氟酸(见 4.4)，继续加热分解并浓缩至约 5 mL。

7.5.2 用少量水冲洗杯壁，加 5 mL 高氯酸(见 4.5)，继续加热蒸发至冒烟约 5 min。稍冷，加 5 mL 盐酸(见 4.6)、20 mL 热水，加热溶解盐类。冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

7.5.3 如果分解试料操作中有值得注意量的残渣，或怀疑残渣含有不可忽视量的铜，应将溶液用快速滤纸过滤，滤液和洗液收集于 250 mL 烧杯中，将残渣连同滤纸放入铂坩埚中，灰化，在 800 ℃左右灼烧 10 min~20 min，冷却，加 1g 混合熔剂(见 4.1)，混匀，并以 1 g 混合熔剂(见 4.1)覆盖表面，然后在 900 ℃~950 ℃熔融约 5 min，冷却后放入主液中，加 10 mL 盐酸(见 4.6)，加热浸取熔融物，再用热水洗出铂坩埚，冷至室温，移入 100 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀(如有浑浊可干过滤)。

7.6 显色

7.6.1 按表 1 分取试液(控制铜含量在 100 μg 内)两份分别置于 50 mL 容量瓶中，各加 2 mL 柠檬酸溶液(见 4.7)。

7.6.2 显色液：加 3 滴~4 滴中性红乙醇溶液(见 4.12)，用氨水(见 4.8)中和至溶液变黄色并过量 2 滴~3 滴，加 10 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液(见 4.9)，冷却。加 20 mL BCO 溶液(见 4.10)，以水稀释至刻度，混匀。放置 10 min(室温低于 10 ℃时应放置 30 min)。

7.6.3 参比液：按显色液操作，不加 BCO 溶液。

7.7 测定

将显色液和参比液移入适当的吸收皿中，于分光光度计 600 nm 处测量吸光度，减去空白试验溶液的吸光度，由校准曲线计算显色液中的铜含量。

7.8 校准曲线的绘制

移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铜标准溶液[见 4.11b)]于

数个 50 mL 容量瓶中,加 2 mL 柠檬酸溶液(见 4.7),以下按显色液(见 7.6.2)操作,以试剂空白为参比,测量吸光度,绘制校准曲线。

8 分析结果及其表示

8.1 铜含量的计算

按式(1)计算试样中铜含量  $w_{Cu}$ ,以质量分数表示:

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

式中:

- $m_1$ ——从校准曲线上计算得的铜量,单位为微克( $\mu g$ );
- $V$ ——试液总体积,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 个水平的铜含量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 GB/T 6379.1 规定的重复条件下测定 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

铜含量 $m$ (质量分数)/%	重复性限 $r$	再现性限 $R$
0.010~1.00	$\lg r = -1.661\ 8 + 0.543\ 3\ \lg m$	$\lg R = -1.626\ 0 + 0.488\ 6\ \lg m$

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:

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

式中:

- $\mu_{12}$ ——最终结果平均值;
  - $\mu_1$ ——实验室 1 报告的最终结果;
  - $\mu_2$ ——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)  $|\mu_c - A_c| \leq 0.7R$ , 在这种情况下,报告的结果与标准值之间无显著性差异;
- b)  $|\mu_c - A_c| > 0.7R$ , 在这种情况下,报告的结果与标准值之间有显著差异。

式中:

$\mu_c$  —— 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,最终结果保留三位有效数字。



### 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)

试样分析值接受程序流程图

试样分析值接受程序应符合图 A.1 的流程的规定。

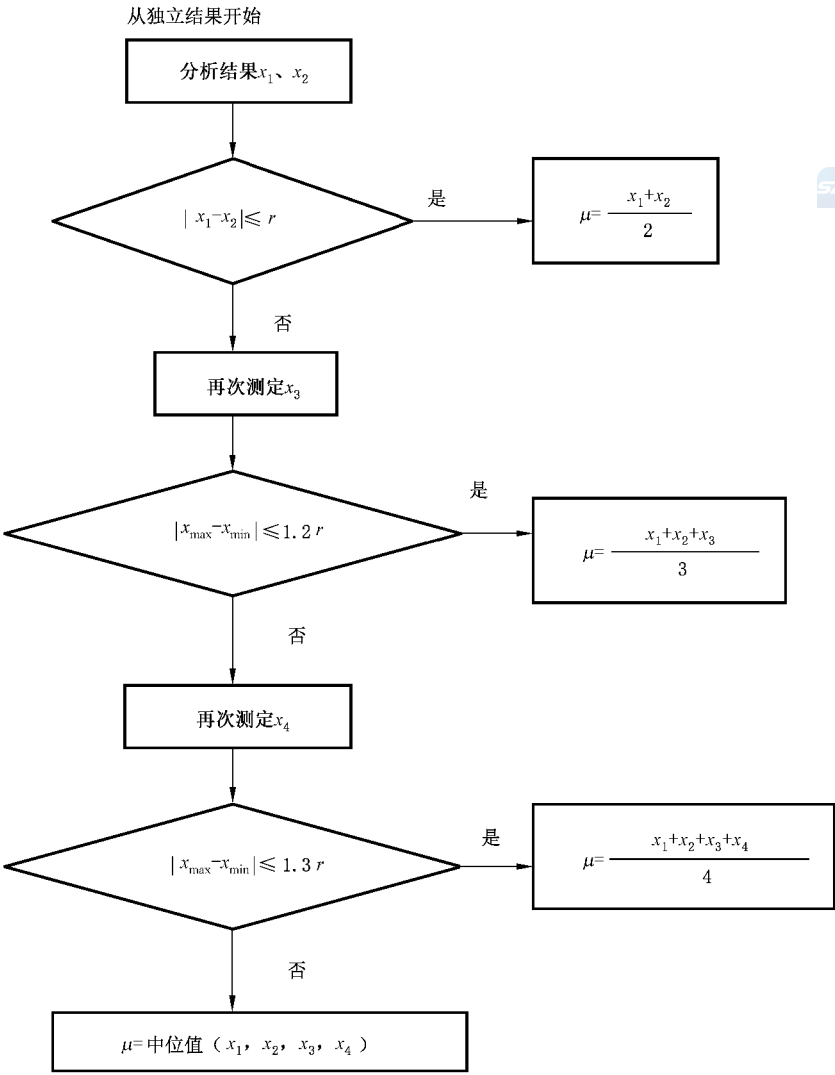


图 A.1 试样分析值接受程序流程图



附 录 B  
(资料性附录)  
共同试验原始数据

精密度数据是在 2014 年由 8 个实验室,对 5 个不同水平的铜含量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 3 次,测定的原始数据见表 B.1。

表 B.1 铜精密度试验的测定原始数据

实验室	铜含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
1	0.013 6	0.086 9	0.278 0	0.588 4	0.991 5
	0.013 4	0.085 6	0.287 9	0.595 6	0.975 8
	0.014 2	0.087 7	0.288 4	0.602 0	0.985 9
2	0.014 8	0.085 4	0.289 7	0.580 0	0.986 7
	0.014 1	0.086 5	0.285 4	0.599 7	1.008 0
	0.016 2	0.088 0	0.278 9	0.591 2	0.990 1
3	0.016 2	0.085 3	0.276 3	0.578 4	0.992 1
	0.015 4	0.082 1	0.283 1	0.584 1	0.988 2
	0.013 8	0.086 8	0.284 5	0.588 3	0.999 4
4	0.013 9	0.088 2	0.285 3	0.583 8	0.991 1
	0.014 3	0.084 5	0.285 2	0.586 9	1.004 0
	0.014 3	0.084 6	0.274 5	0.594 2	0.989 4
5	0.015 4	0.084 9	0.294 2	0.591 2	0.989 1
	0.014 0	0.088 0	0.287 3	0.595 1	1.003 0
	0.013 8	0.085 7	0.292 9	0.584 4	0.994 8
6	0.011 9	0.086 1	0.294 2	0.591 2	0.993 1
	0.012 1	0.086 4	0.291 3	0.594 3	0.999 4
	0.012 0	0.085 7	0.292 9	0.589 4	0.996 0
7	0.013 3	0.085 4	0.281 4	0.589 0	0.992 1
	0.014 9	0.083 8	0.290 9	0.580 3	0.985 5
	0.015 3	0.089 9	0.280 5	0.590 1	0.978 6
8	0.014 3	0.086 3	0.290 8	0.599 0	0.990 8
	0.014 2	0.086 6	0.291 2	0.599 9	0.986 9
	0.014 0	0.087 8	0.287 6	0.598 9	0.982 9