



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.44—2017
代替 GB/T 6730.44—1986

铁矿石 锌含量的测定 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚分光光度法

Iron ores—Determination of zinc content—
1-(2-pyridylazo)-2-naphthol 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 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 44 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 6730.44—1986《铁矿石化学分析方法 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚光度法测定锌量》，本部分与 GB/T 6730.44—1986 相比较，除部分编辑性修改外，主要技术变化如下：

- 标准名称修改为“铁矿石 锌含量的测定 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚分光光度法”；
- 增加了“警示”“规范性引用文件”“仪器”和“试验报告”章条；
- 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、中国检验认证集团宁波有限公司、宁波经济技术开发区博伦海事检定事务所。

本部分主要起草人：余清、何阳、吕新明、刘水清、张爱珍。

本部分所替代标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 6730.44—1986。



铁矿石 锌含量的测定

1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚分光光度法

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规规定的条件。

1 范围

GB/T 6730 的本部分规定了 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚分光光度法测定锌的含量。

本部分适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿。测定范围(质量分数):0.010 % ~ 0.500 %。

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 分析用预干燥试料的制备

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

试料以盐酸、硝酸、氢氟酸、硫酸分解,过滤;残渣以碱熔融。加氟化钠、氯化铵、氢氧化铵及二乙基二硫代氨基甲酸钠(铜试剂)进行沉淀分离。用甲基异丁酮-硫氰酸铵萃取锌,使其与大量铁、铜、铝、锰、镍、镉等元素分离。在有机相中加入 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)与锌生成红色络合物,在波长 548 nm 处,测其吸光度,借此测定锌。

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 规定的三级以上蒸馏水或与其纯度相当的水。

4.1 无水碳酸钠。

4.2 氯化铵。

4.3 盐酸, ρ 约 1.19 g/mL。

4.4 硝酸, ρ 约 1.42 g/mL。

4.5 氢氟酸, ρ 约 1.15 g/mL。

4.6 氢氧化铵, ρ 约 0.90 g/mL。

4.7 无水乙醇。

- 4.8 甲基异丁基酮。
- 4.9 硫酸, 1 mol/L。
- 4.10 硫酸, 1+1。
- 4.11 亚硝酸钠溶液, 20 g/L。
- 4.12 二乙基二硫代氨基甲酸钠(铜试剂)溶液, 10 g/L; 用时现配。
- 4.13 硫氰酸铵溶液(75 g/L): 30 g 硫氰酸铵溶于 70 mL 水中, 移入 125 mL 分液漏斗中, 每次以 20 mL 甲基异丁基酮萃取至有机相无红色, 最后将水相以水稀释至 400 mL, 混匀。
- 4.14 氯化铵溶液(20 g/L): 称取 60 g 氯化铵加水溶解并以水稀释至 300 mL。每 100 mL 此溶液加 5 mL 硫氰酸铵溶液(见 4.13), 每次以 20 mL 甲基异丁基酮萃取至有机相无红色, 弃去有机相。
- 4.15 氟化钠饱和溶液, 称取 20 g 氟化钠于 500 mL 塑料杯中, 加 400 mL 热水, 以塑料棒搅拌溶解, 冷却后使用。
- 4.16 硫氰酸铵洗液: 取 60 mL 氯化铵溶液(见 4.14)、40 mL 硫氰酸铵溶液(见 4.13), 加 5 mL 氟化钠饱和溶液(见 4.15)以水稀释至 300 mL, 储于塑料瓶中。
- 4.17 PAN-甲基异丁基酮: 称取 0.5 g 1-(2-吡啶偶氮)-2 萘酚 (PAN) 溶于 100 mL 甲基异丁基酮中。
- 4.18 对硝基酚溶液(0.5 g/L)。
- 4.19 锌标准储备溶液: 称取 0.500 0 g 金属锌(99.9 %)于 250 mL 烧杯中, 加 20 mL 盐酸(1 + 1), 加热溶解后, 加 5 mL 硫酸(见 4.9), 加热蒸发至冒白烟, 取下冷却, 加少量水溶解盐类, 冷却至室温, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 500.0 μg 锌。也可购买 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 有证锌标准溶液。
- 4.20 锌标准溶液: 移取 10 mL 锌标准储备溶液(见 4.19), 置于 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 5.0 μg 锌。

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 铂坩埚, 30 mL。

6 取样和制样

6.1 实验室试样

按照 GB/T 10322.1 规定进行制取实验室试样, 一般试样粒度应小于 100 μm , 如试样中结合水或氧化物含量高时, 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

按照表 1 称取预干燥试样(见 6.2),准确至 0.000 2 g。

表 1 不同含量范围所需试料量和分取比例

锌量 %	试料量 g	加入硫酸(见 4.10) mL	分取试液量 mL	备注
0.01 ~ 0.06	0.500 0	4	10.0	
> 0.06 ~ 0.15	0.200 0	3	10.0	
> 0.15 ~ 0.30	0.100 0	2	10.0	
0.30 以上	0.100 0	2	5.0	以空白试液补至 10 mL

7.3 空白试验和验证试验

7.3.1 空白试验

随同试料做空白试验[但溶样时加 2 mL 硫酸(见 4.10)冒烟,浸取的熔融物合并于主液后,在搅拌下滴加盐酸(见 4.3)至无气泡产生,再过量 2 mL。中和时,先用氢氧化铵(见 4.6)中和至有氨味,再以硫酸(见 4.10)中和至无氨味],所用试剂应取自同一试剂瓶。本方法使用的烧杯、容量瓶、分液漏斗等玻璃器皿,均应不含锌。而且每次使用后都应用浓硫酸清洗,再用水多次清洗,方可使用。

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

将试料(见 7.2)置于聚四氟乙烯烧杯中,加 15 mL 盐酸(见 4.3),低温加热 15 min,加 5 mL 硝酸(见 4.4),再加热分解 30 min~60 min,取下,以少量水冲洗杯壁,加 5 mL 氢氟酸(见 4.5),不盖表面皿,加热浓缩至 15 mL 左右,取下,按表 1 加硫酸(见 4.10),继续加热至冒浓厚白烟 5 min~10 min,取下冷却,以少量水冲洗杯壁(控制在 15 mL 左右),加热溶解可溶性盐类,取下冷却,以中速定量滤纸过滤于聚四氟乙烯烧杯中,以少量水洗杯壁及滤纸 6~7 次,滤液作为主液保存。

将残渣连同滤纸置于铂坩埚中灰化,在 600 °C 左右灼烧约 20 min,加 1.5 g 无水碳酸钠(见 4.1),在 950 °C 左右熔融 5 min~10 min,稍冷,往铂坩埚中加 10 mL 热水,低温加热溶解后将溶液倾入主液中,残余熔融物以少量盐酸溶解,以水冲洗入主液中。

7.4.2 分离

7.4.2.1 溶液中加入盐酸(见 4.3)至沉淀溶解,并过量 1 mL ~ 2 mL,煮沸 2 min,除尽二氧化碳,浓缩体积至 15 mL 左右,取下冷却,以氢氧化铵(见 4.6)中和至有稳定的氧氧化铁沉淀出现,再以硫酸(见 4.10)中和至恰好溶解,并过量 3 滴,溶液加热至近沸,加 20 mL 氟化钠饱和溶液(见 4.15)煮沸,取下冷却,加 4 g 氯化铵(见 4.2),搅拌至溶解后,加 30 mL 氢氧化铵(见 4.6),搅匀,加 10 mL 铜试剂溶液(见 4.12),搅匀,冷至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。静置 30 min 以上,用中速滤纸干过滤(如滤液浑浊应重新过滤)。

7.4.2.2 按表 1 分取溶液,置于塑料杯中,加 2 mL 亚硝酸钠溶液(见 4.11),2 滴对硝基酚溶液(见 4.18),以硫酸(见 4.10)中和至无色,冷至室温,移入 125 mL 分液漏斗中,以氢氧化铵(见 4.6)中和至黄色出现,再用硫酸(见 4.9)调至恰好无色。

7.4.2.3 加 4 mL 硫氰酸铵溶液(见 4.13),混匀,加 16 mL 甲基异丁基酮(见 4.8),振荡 1 min,分层后弃去水相。

7.4.3 测量

7.4.3.1 向有机相中加 10 mL 硫氰酸铵洗液(见 4.16),振荡 30 s,分层后弃去水相,如上操作再洗 1 次,将大部分水相放掉,放置 5 min,再慢慢地把水相放尽(此时有机相应恰好充满分液漏斗活塞孔),用滤纸擦净漏斗颈内的水滴。

7.4.3.2 将有机相放入已盛有 4 mL 无水乙醇(见 4.7)的 25 mL 干燥容量瓶中,加 0.1 mL 氧氧化铵(见 4.6),混匀。立即加 4.0 mL PAN-甲基异丁基酮(见 4.17),用甲基异丁基酮(见 4.8)稀释至刻度,混匀。

萃取后的有机相,应在显色前才加入氢氧化铵(见 4.6)。加入 PAN-甲基异丁基酮(见 4.17)后,如浑浊,可滴加 1 滴~2 滴氢氧化铵使溶液清亮。

7.4.3.3 30 min 后,将部分溶液移入 0.5 cm 比色皿中,以随同试剂空白为参比,于分光光度计波长 548 nm 处,测量其吸光度,从校准曲线上查出相应的锌量。

随同试剂空白与校准曲线浓度为零的一份溶液,两者吸光度之差一般不应超过 0.03,否则应查明原因,重新测定。

7.5 校准曲线的绘制

移取 0.00 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL, 6.00 mL 锌标准溶液(见 4.20),分别置于 7 个分液漏斗中,加水至 22 mL,各加 2 mL 氯化铵溶液(见 4.14)、2 mL 亚硝酸钠溶液(见 4.11)、2 滴对硝基酚溶液(见 4.18),以氧氧化铵(见 4.6)中和至黄色,再以硫酸(见 4.9)中和至恰好无色,以下按 7.4.2.3~ 7.4.3.2 进行。30 min 后,将部分溶液移入 0.5 cm 比色皿中,以浓度为零的一份溶液为参比,于分光光度计波长 548 nm 处,测量其吸光度,以锌量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

8 结果计算及其表述

8.1 锌含量计算

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

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

式中:

m_1 ——从校准曲线上查得的锌量,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

%

锌含量(质量分数)	允许差 r
0.010 ~ 0.050	0.005
>0.050 ~ 0.100	0.010
>0.100 ~ 0.250	0.020
>0.250 ~ 0.500	0.030

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 5 位,并按照 GB/T 8170 数值修约至小数点后第三位。

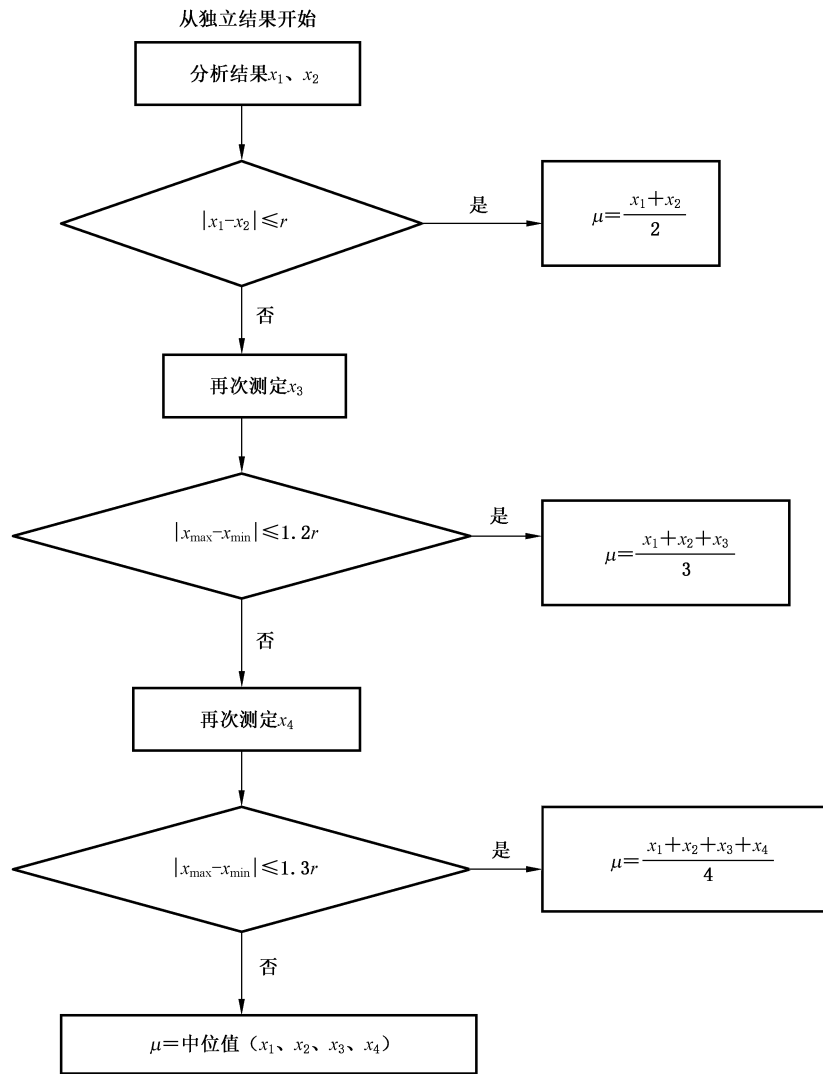
9 试验报告

试验报告应包括下列信息:

- 实验室名称和地址;
- 试验报告发布日期;
- 本部分的编号;
- 样品识别必要的详细说明;
- 分析结果;
- 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

