

中华人民共和国国家标准

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

UDC 622.341.1
:543.06

GB 6730.34—86

代替GB 1377—78

Methods for chemical analysis of iron ores
The pyrocatechol violet cetyl trimethylamine bromide
photometric method for the determination of tin content

本标准适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中锡量的测定。测定范围：0.005~0.200%。

本标准遵守GB 1467—78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

1 方法提要

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（pH1.3~1.7），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660nm处，测量其吸光度，借此测定锡。

2 试剂

2.1 过氧化钠。

2.2 硝酸（ ρ 1.42g/ml）。

2.3 氢氟酸（ ρ 1.15g/ml）。

2.4 氢溴酸（ ρ 1.49g/ml）。

2.5 过氧化氢（30%）。

2.6 硫酸（1+1）。

2.7 硫酸（1+6）。

2.8 硫酸-柠檬酸混合溶液：称取50g柠檬酸置于烧杯中，加水溶解，滤入1000ml容量瓶中，加入120ml硫酸（2.6），以水稀释至刻度，混匀。

2.9 抗坏血酸溶液（5%）：用时现配。

2.10 溴化十六烷基三甲胺（简称CTMAB）水溶液（0.22%），过滤后使用，可稳定半个月。

2.11 邻苯二酚紫（简称PV）-CTMAB混合显色剂：称取0.012gPV，置于100ml烧杯中，加水约25ml溶解，移入100ml容量瓶中，然后加5mlCTMAB溶液（2.10），用水稀释至刻度，混匀。用时配制。

2.12 氢氧化钠溶液（30%）。

2.13 对硝基酚溶液（0.1%）。

2.14 锡标准溶液

2.14.1 称取0.1000g金属锡（99.99%），置于500ml烧杯中，加60ml硫酸（2.6），加热溶解后冷却，补加220ml硫酸（2.6），冷却至室温后，移入1000ml容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1ml含100.0 μ g锡。

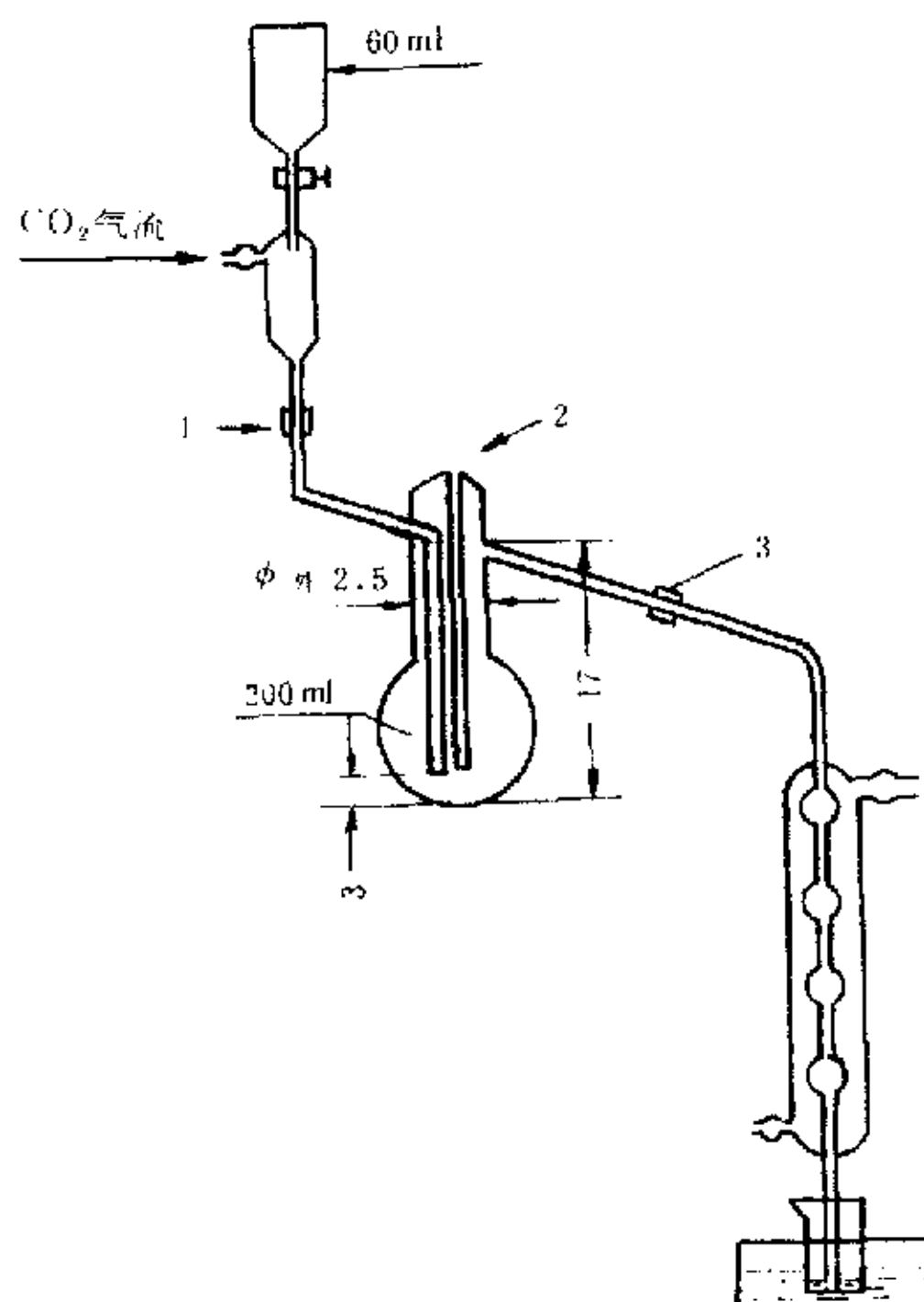
2.14.2 移取50.00ml锡标准溶液（2.14.1），置于1000ml容量瓶中，加100ml柠檬酸溶液（50%），

92 ml 硫酸 (2.6), 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。

3 仪器

3.1 二氧化碳发生器 (用大理石和工业盐酸发生二氧化碳)。

3.2 锡蒸馏装置 (如图): 全玻璃制。



1、3—磨口接头；2—温度计插口

注：图中尺寸数字的单位均为厘米。

4 试样

4.1 一般试样粒度应小于 $100 \mu\text{m}$, 如试样中结合水或易氧化物质含量高时, 其粒度应小于 $160 \mu\text{m}$ 。

4.2 预干燥不影响试样组成者应按 GB 6730.1—86《铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备》进行。

5 分析步骤

5.1 测定数量

同一试样, 在同一试验室, 应由同一操作者在不同时间内进行 2 ~ 4 次测定。

5.2 试样量

按表 1 称取试样和分取试液。

表 1

锡 量, %	试 样 量, g	总 体 积, ml	分 取 试 液, ml
0.005 ~ 0.010	0.2000	—	全量
0.010 ~ 0.040	0.2000	100	20.00
0.040 ~ 0.100	0.1000	100	20.00
0.100 ~ 0.200	0.1000	100	10.00

5.3 空白试验

随同试样做空白试验, 所用试剂须取自同一试剂瓶。

5.4 校正试验

随同试样分析同类型 (指分析步骤相一致) 的标准试样。

5.5 测定

5.5.1 试样的分解

5.5.1.1 将试样 (5.2), 置于铂皿中, 用水润湿, 加5 ml 氢氟酸 (2.3)、2 ml 硝酸 (2.2), 加热溶解, 待酸蒸发至2~3 ml时, 加3 ml 硫酸 (2.6), 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3~5 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埚中, 灰化, 在800℃左右灼烧10~20 min。加入2~3 g 过氧化钠 (2.1), 混匀, 再用少量过氧化钠 (2.1) 覆盖于表面, 在700℃左右熔融5~10 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埚。

5.5.1.2 熔融物冷却后, 连同坩埚一起放入原承接滤液的烧杯中, 加20 ml 硫酸 (2.6), 加热使其溶解, 如溶液不清可加1~2滴过氧化氢 (2.5), 冷至室温后, 用水洗出镍坩埚, 溶液移入100 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

5.5.2 分离

按表1准确分取部分溶液 (5.5.1, 含锡10~20 μg) 置于蒸馏瓶中, 加20 ml 硫酸 (2.6)。把盛有5~10 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 (每秒2~3个气泡), 当温度升到160℃时, 开始由滴液漏斗以2~3 s滴加1滴的速度滴入氢溴酸 (2.4), 并保持温度在160~170℃之间, 将15 ml 氢溴酸 (2.4) 滴加完毕, 继续加热和通入二氧化碳气流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, 取出承接馏出液的烧杯。

5.5.3 测量

5.5.3.1 向烧杯中加入5 ml 硝酸 (2.2) 及1 ml 硫酸 (2.6), 低温加热蒸发, 当大部分溴逸出后, 提高温度, 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 (2.13), 用氢氧化钠溶液 (2.12) 中和至黄色, 再加硫酸 (2.7) 至黄色消失, 并过量1~2滴, 加10 ml 硫酸-柠檬酸混合溶液 (2.8), 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。

5.5.3.2 加2 ml 抗坏血酸溶液 (2.9), 加水至约40 ml, 混匀, 加7 ml PV-CTMAB 溶液(2.10), 用水稀释至刻度, 混匀。放置5 min (室温低于15℃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。

5.5.3.3 以随同试样空白为参比, 于分光光度计, 波长660 nm 处测量其吸光度, 从工作曲线上查出相应的锡量。

注: 比色后所用容量瓶和比色皿须用稀酸洗涤。

5.6 工作曲线的绘制

移取0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 ml 锡标准溶液 (2.14.2), 分别置于一组50 ml 容量瓶中, 各补加硫酸-柠檬酸混合溶液 (2.8) 至10 ml, 用水稀释至20 ml 左右, 混匀。以下按5.5.3.2 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, 绘制工作曲线。

6 分析结果的计算

6.1 按下式计算锡的百分含量:

$$\text{Sn}(\%) = \frac{m_1 \cdot V}{m \cdot V_1 \times 10^6} \times 100 \times K$$

式中: m_1 ——从工作曲线上查得的锡量, μg ;

m ——试样量, g;

V ——试液总体积, ml;

V_1 ——分取试液体积, ml;

K ——由公式 $K = \frac{100}{100 - A}$ 所得的换算系数(如使用预干燥试样, 则 $K = 1$), A 是按GB 6730.3—

86《铁矿石化学分析方法 重量法测定分析试样中吸湿水量》测定得到的吸湿水质量百分数。

6.2 分析值的验收:

当平行分析同类型标准试样所得的分析值与标准值之差不大于表2所列的允许差时, 则试样分析值有效, 否则无效, 应重新分析。分析值是否有效首先取决于平行分析的标准试样的分析值是否与标准值一致。

当所得试样的两个有效分析值之差, 不大于表2所列允许差时, 则可予以平均, 计算为最终分析结果。如二者之差大于允许差时, 则应按附录A的规定, 进行追加分析和数据处理。

6.3 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六位, 并按数字修约规则的规定修约至小数第四位或第三位。

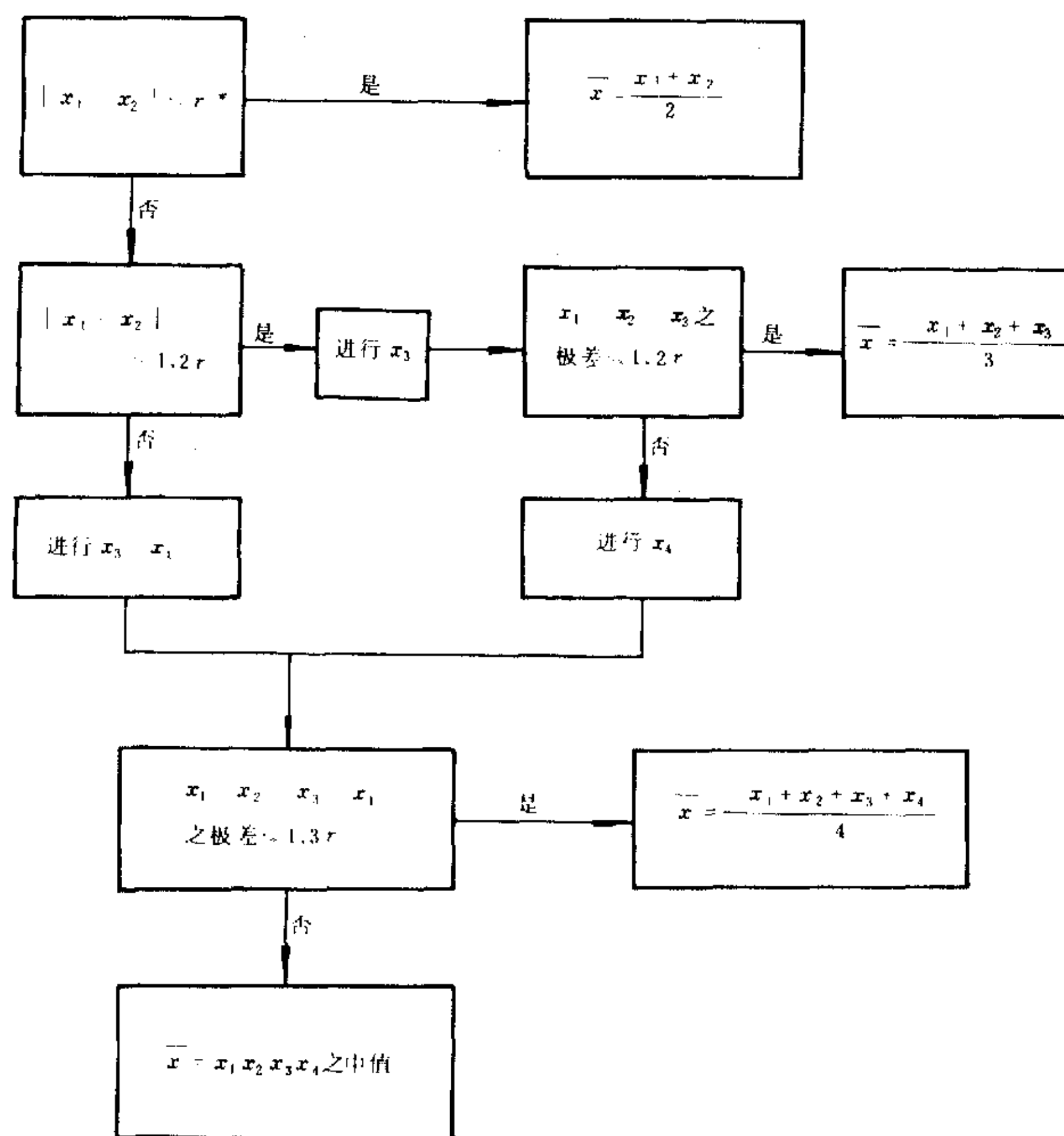
7 允许差

表 2

%

锡 量	标样允许差	试样允许差
0.005 ~ 0.0100	± 0.0011	0.0015
0.0100 ~ 0.050	± 0.002	0.003
0.050 ~ 0.100	± 0.004	0.006
0.100	± 0.007	0.009

附录 A
验收试样分析值程序
(补充件)



附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由包头钢铁公司负责起草。

本标准由北京矿冶研究总院起草。

本标准主要起草人郭春山、陈凯。

* r即表 2 中所列允许差。