

铁矿石化学分析方法
双环己酮草酰二脒光度法测定铜量

UDC 622.341.1
:543.06

GB 6730.35—86

Methods for chemical analysis of iron ores
The oxalic acid bis-cyclohexylidene
hydragide (cuprizone) photometric
method for the determination of copper content

代替 GB 1378—78

本标准适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中铜量的测定。测定范围：0.01~1.00%。
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

试样用盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸分解，过滤；残渣用碳酸钠—硼酸熔融。用柠檬酸掩蔽铁、铝等离子，在pH 9.2~9.3的氨性溶液中，双环己酮草酰二脒与铜（Ⅱ）生成蓝色络合物，于波长600nm处，测量其吸光度，借此测定铜量。

2 试剂

2.1 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。

2.2 盐酸（ ρ 1.19g/ml）。

2.3 盐酸（5+3）。

2.4 硝酸（ ρ 1.42g/ml）。

2.5 硝酸（1+1）。

2.6 氢氟酸（ ρ 1.15g/ml）。

2.7 高氯酸（ ρ 1.67g/ml）。

2.8 氢氧化铵（ ρ 0.90g/ml）。

2.9 氢氧化铵（1+1）。

2.10 无水乙醇。

2.11 乙醇溶液（1+1）。

2.12 氯化铵—氢氧化铵缓冲溶液（pH 9.2~9.3）：称取40g氯化铵溶于500ml水中，加40ml氢氧化铵（2.8），用水稀释至1000ml，混匀。

2.13 中性红（0.025%）：无水乙醇溶液。

2.14 柠檬酸溶液（50%）。

2.15 双环己酮草酰二脒溶液（0.1%）：称取1g双环己酮草酰二脒（简称BCO），置于500ml烧杯中，加200ml无水乙醇（2.10）在水浴上加热（低于60℃），加入200ml温水，在不断搅拌下使之溶解，冷却，过滤，以乙醇溶液（2.11）稀释至1000ml，混匀。

2.16 铜标准溶液

2.16.1 称取0.2000g金属铜（99.99%），置于250ml烧杯中，小心加入20ml硝酸（2.5），低温加热溶解，并驱尽氮的氧化物，冷至室温，移入1000ml容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1ml含

200.0 μ g铜。

2.16.2 移取25.00 ml 铜标准溶液 (2.16.1), 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 μ g铜。

2.16.3 移取25.00 ml 铜标准溶液 (2.16.1), 置于1000 ml 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液1 ml 含5.0 μ g铜。

2.17 除铜的高氯酸铁溶液: 称取1.43g 三氧化二铁置于250 ml 烧杯中, 加20 ml 盐酸 (2.2), 加热溶解, 并浓缩至5 ml, 用盐酸 (2.3) 洗入250 ml 分液漏斗中 (此时体积约25 ml), 加30 ml 甲基异丁基酮 (2.18), 振荡1 min, 静置分层后, 水相放入另一个分液漏斗中, 加20 ml 甲基异丁基酮 (2.18), 同上操作再萃取一次, 弃去水相 (应无色)。将有机相合并, 加25 ml 水反萃取, 振荡1 min, 静置分层后, 将水相放入250 ml 烧杯中, 再用20 ml 水反萃取一次, 两次水相合并 (此时有机相应无色), 加10 ml 盐酸 (2.2), 加热使大部分有机物挥发后, 加10 ml 硝酸 (2.4)、10 ml 高氯酸 (2.7), 加热蒸发至冒浓厚白烟, 再回流3 min, 冷却后, 加50 ml 水溶解盐类, 移入200 ml 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液1 ml 含5 mg 铁。

2.18 甲基异丁基酮。

3 试样

3.1 一般试样粒度应小于100 μ 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 μ m。

3.2 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。

4 分析步骤

4.1 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。

4.2 试样量

按表1称取试样。

表1

铜 量 %	试样 量 g	分取 试液 量 ml	工 作 曲 线 的 绘 制			BCO 用量 ml	稀释 体积 ml	比色 皿 cm
			加 铁 量 mg	铜标准溶液 μ g/ml	取铜标准溶液 ml			
0.01~0.08	0.2500	20.00	0		0	10	50	3
			30	5.0	1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00			
0.05~0.25	0.2000	20.00	0		0	20	100	2
			20	10.0	2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00			
0.25~1.00	0.2000	10.00	0		0	20	100	1
			10	10.0	4.00, 8.00, 12.00, 16.00, 20.00			

4.3 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。

4.4 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。

4.5 测定

4.5.1 试样的分解

将试样(4.2)置于200ml聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中〔如不用PTFE烧杯,可采用玻璃烧杯,但在用酸分解试样时不加氟化物,残渣置于铂坩埚中灰化后用氢氟酸(2.6)除硅〕,以少量水润湿,加15ml盐酸(2.2),低温加热分解约20min,加5ml氢氟酸(2.6)、5ml硝酸(2.4),继续加热分解并浓缩体积至约5ml。用少量水冲洗杯壁,加5ml高氯酸(2.7),继续加热蒸发至冒白烟约5min(糖浆状),取下稍冷,加20ml热水,煮沸溶解盐类,以快速定量滤纸过滤,用热水洗涤烧杯2~3次,洗残渣及滤纸8~10次,滤液和洗液收集于250ml烧杯中,作为主液保存。

将残渣连同滤纸放入铂坩埚中,灰化,在800℃左右灼烧10~20min,冷却,加1~2g混合熔剂(2.1),混匀,并以1g覆盖表面,然后在900~950℃熔融约5min,冷却后放入主液中,加5ml盐酸(2.2),加热浸取熔融物,再用热水洗出铂坩埚,冷至室温,移入100ml容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀(如有浑浊可干过滤)。

4.5.2 测量

4.5.2.1 按表1移取试液,置于100ml容量瓶中,加2ml柠檬酸溶液(2.14)。

4.5.2.2 加3~4滴中性红乙醇溶液(2.13),以氢氧化铵(2.9)中和至溶液变黄,并过量3~4滴(室温高于30℃或由于中和时使溶液发热而超过此温度时,应以流水或冰冷却后方能显色)。加入10ml氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液(2.12),按表1加BCO溶液(2.15),以水稀释至刻度,混匀。放置10min(室温低于10℃时应放置30min后才能显色完全)。

4.5.2.3 将部分溶液移入比色皿(见表1)中,以随同试样空白为参比,于分光光度计波长600nm处测量其吸光度(应在30min内测定完毕)。从工作曲线上查出相应的铜量。

4.6 工作曲线的绘制

按表1移取铜标准溶液,分别置于一组100ml或50ml容量瓶中,加入相应量除铜的高氯酸铁溶液(2.17,见表1),加2ml柠檬酸溶液(2.14),以下按4.5.2.2进行。将部分溶液移入比色皿(见表1)中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长600nm处测量其吸光度,以铜量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

5 分析结果的计算

5.1 按下式计算铜的百分含量:

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

式中: m_1 ——从工作曲线上查得的铜量, 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 $K = \frac{100}{100 - A}$ 得到的换算系数(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。

5.2 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。

5.3 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，并按数字修约规则的规定修约至小数第三位。

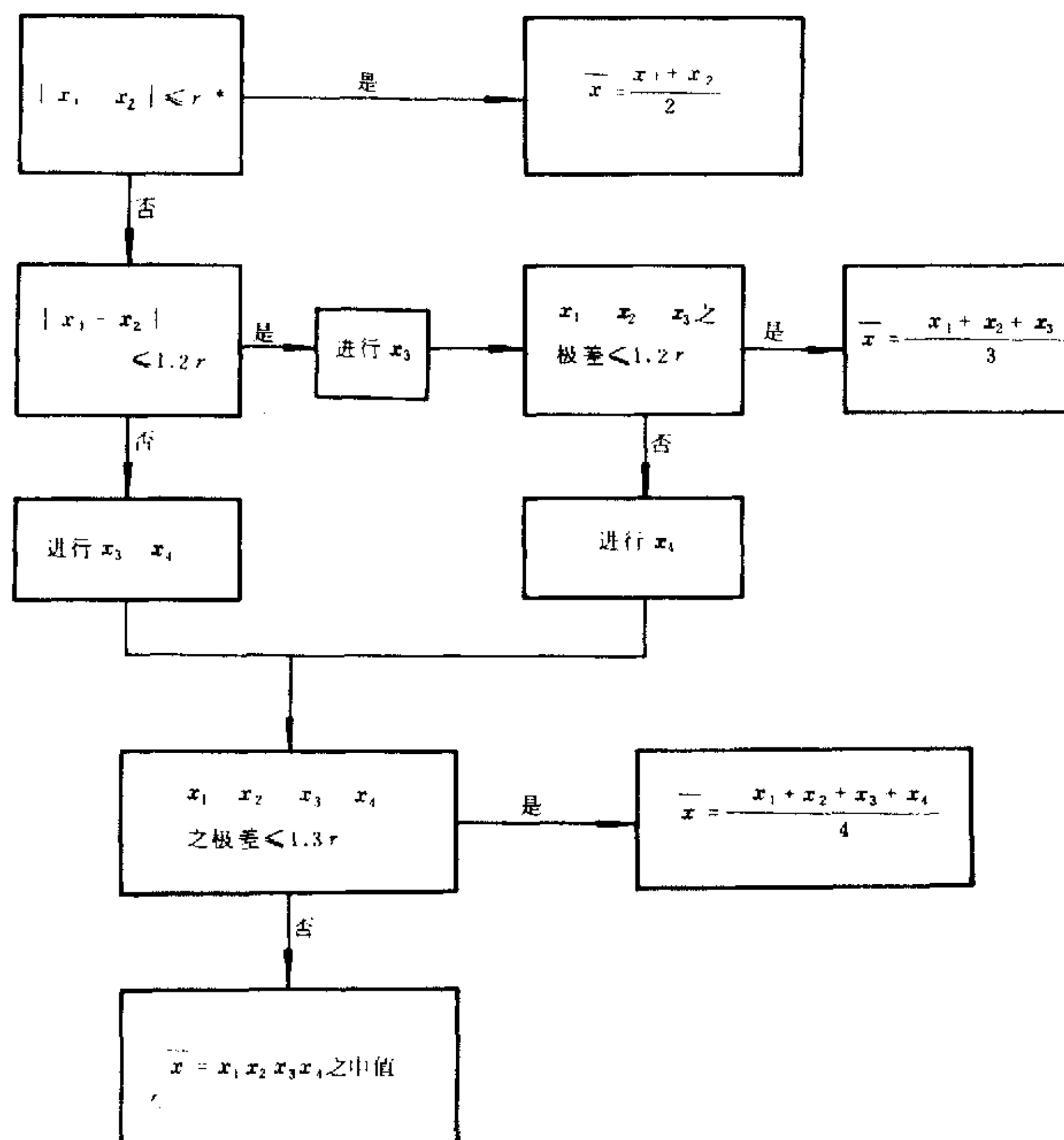
6 允许差

表 2

%

铜 量	标 样 允 许 差	试 样 允 许 差
0.010 ~ 0.050	± 0.004	0.005
>0.050 ~ 0.100	± 0.006	0.008
>0.100 ~ 0.250	± 0.009	0.012
>0.250 ~ 0.500	± 0.014	0.020
>0.500 ~ 1.000	± 0.020	0.030

附录 A
验收试样分析值程序
(补充件)



*r即表2中所列允许差。

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。

本标准由武汉钢铁公司钢铁研究所起草。

本标准主要起草人谌文忠、胡望美。

自本标准实施之日起,原冶金工业部部标准YB 506—65《钒钛磁铁矿化学分析方法》中铜的测定作废。