

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.89—2024

## 铁矿石 钍含量的测定 偶氮胂Ⅲ分光光度法

Iron ores—Determination of thorium content—  
Arsenazo III spectrophotometric method

2024-05-28发布

2024-12-01 实施

国家市场监督管理总局 发布  
国家标准化管理委员会

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是GB/T 6730《铁矿石》的第89部分，GB/T 6730已经发布的部分见附录A。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国钢铁工业协会提出。

本文件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。

本文件起草单位：内蒙古包钢钢联股份有限公司、成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本文件主要起草人：孙志峰、周景涛、郝丽荣、梁艳芳、赵晶晶、张娜、陈劲华、李敏、芦耀、朱茜、冯俊恺。



# 引 言

铁矿石是钢铁工业的主要原材料，在钢铁领域标准体系中，铁矿石化学成分测定方法标准体系是其中非常重要的部分，在保证铁矿石产品质量方面发挥着重要作用，该系列方法标准服务于铁矿石的生产、贸易和应用，为我国钢铁工业高质量发展提供技术支撑。

GB/T 6730包括了铁矿石化学成分测定方法系列标准，分别规定了铁矿石产品中水分、全铁、金属铁、亚铁、硅、铝、钙、镁、硫、磷、锰、钛、稀土总量、钡、铬、钒、锡、铜、钴、镍、锌、铌、铍、钾、钠、碳、铅、砷、镉、汞、氟、氯、灼烧减量和化合水等化学成分的测定方法。

1986年，GB/T 6730首次发布了51项铁矿石化学成分测定方法国家标准，随着铁矿石领域分析技术的发展和生产实际需求，经过持续不断地制修订工作，形成了比较完善的标准体系。GB/T 6730 拟发布的部分见附录A。



# 铁矿石 钽含量的测定 偶氮胂Ⅲ分光光度法

**警示——**使用本文件的人员应具有正规实验室工作实践经验。本文件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

本文件规定了偶氮胂Ⅲ分光光度法测定铁矿石中钽含量的方法。

本文件适用于天然铁矿石、铁精矿、烧结矿、球团矿中钽含量的测定，测量范围(质量分数)：0.005%~0.60%。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6730.3 铁矿石 分析样中吸湿水分的测定 重量法、卡尔费休法和质量损失法

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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 原理

样品经盐酸、氢氟酸溶解，高氯酸冒烟后，在盐酸介质中用1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑酮(简称 PMBP) 的乙酸丁酯溶液萃取，再用盐酸反萃，使钽与其他主要干扰元素稀土分离，分离后的反萃取溶液，在盐酸介质中以偶氮胂Ⅲ为显色剂，在波长660 nm处测量吸光度，并计算出钽含量的质量分数。

5 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规定的二级水或与其纯度相当的水。

5.1 抗坏血酸。

5.2 盐酸， $\rho \approx 1.19$  g/mL。

5.3 氢氟酸， $\rho \approx 1.15$  g/mL。

5.4 高氯酸， $\rho \approx 1.68$  g/mL。

5.5 盐酸，1+1。

5.6 盐酸，pH $\approx$ 1.5。取1.3 mL 盐酸(5.2)用水稀释至500 mL。

5.7 三氯化铁溶液，50 g/L。

称取5 g 三氯化铁加入5 mL 盐酸(5.5)溶解，用水稀释至100 mL。

5.8 草盐混酸，1+1。

草酸(40 g/L)溶液与盐酸(5.2)等体积混合。

5.9 PMBP-乙酸丁酯溶液。

称取5.0 g PMBP溶于500 mL 乙酸丁酯中，备用。

5.10 偶氮肿III溶液，1 g/L。

5.11 钍标准溶液。

5.11.1 钍贮存溶液，100  $\mu$ g/mL。

称取0.1190g 四水合硝酸钍(六水合硝酸钍称0.1267 g)于300 mL 烧杯中，加少许水溶解，加10 mL浓盐酸蒸干，再加25 mL 浓盐酸重新溶解后移入500 mL 容量瓶中，摇匀保存。此溶液含钍量为100 $\mu$ g/mL，也可直接采购100  $\mu$ g/mL 钍标准溶液。

5.11.2 钍标准溶液，10.0  $\mu$ g/mL。

用移液管移取10.00 mL 钍贮存溶液(5.11.1)，放入100 mL 容量瓶中，加入10 mL 盐酸(4.5)用水稀释至刻度，混匀。1 mL 该溶液含10  $\mu$ g 钍。

6 仪器和设备

分析中除非特别说明，使用通常实验仪器。

6.1 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。

6.2 可见分光光度计：量程300 nm $\sim$ 800 nm,波长精度 $\pm$ 1.0 nm。

6.3 分液漏斗：60 mL。

6.4 聚四氟乙烯烧杯：100 mL。

7 取样和制样

7.1 实验室样品

按照GB/T 10322.1进行取样和制样。一般样品粒度小于100  $\mu$ m。如样品中化合水或易氧化物含量较高时，其粒度应小于160  $\mu$ m。

关于样品中化合水和易氧化物含量高的规定见GB/T 6730.1。

7.2 预干燥样品

充分混匀实验室样品，采用份样缩分法取样。按GB/T 6730.1的规定，在105 ℃±2℃温度下干燥样品2 h, 于干燥器中冷却至室温备用。

样品中化合水或易氧化物含量较高时，按照GB/T 6730.3 制备一空气平衡样品。

8 分析步骤

8.1 测定次数

按照附录B, 对同一预干燥样品，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。

8.2 样品称量

按表1称取预干燥样品(见7.2), 精确至0.0001 g。试样称量操作尽量快，以免试样再吸湿。

表 1 样品量

钍含量(质量分数) %	试样的质量 g
≤0.10	0.200
>0.10	0.100

8.3 空白试验

随同试样分析做空白试验，所有试剂应取自同一试剂瓶。

8.4 测定

**警告——使用浓酸溶解样品时建议配带安全眼镜和手套，溶解样品时应小心。**

8.4.1 样品的分解

将试样(见8.2)置于100 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入10 mL 盐酸(5.2)、5 mL 氢氟酸(5.3), 置于低温电炉盘上加热溶解至约10 mL 左右，取下，稍冷，加入2 mL 高氯酸(5.4)于电炉盘上加热溶解至高氯酸大烟冒尽至湿盐状，取下，冷却至室温后，加入10 mL 盐酸(5.6)加热溶解盐类，移入100 mL 容量瓶中，用盐酸(5.6)稀释至刻度，摇匀。

8.4.2 萃取分离

按表2分取上述溶液于60 mL 分液漏斗中，取液不够20 mL 时以盐酸(5.6)补足体积20 mL 后，加入10 mL PMBP-乙酸丁酯溶液(5.9), 振荡2 min。分相后弃去水相，加10 mL 盐酸(5.6)于分液漏斗中，振荡2 min, 静置分层，弃去水相，重复操作一次。加盐酸(5.5)10 mL 于分液漏斗中反萃，振荡2 min,静置分层，反萃水相收集于50 mL 容量瓶中，再加盐酸(5.5)5 mL 于分液漏斗中，振荡2 min, 静置分层，水相合并到50 mL 容量瓶中。

表 2 不同钍含量分取试液体积表

钍含量(质量分数) %	分取试液体积V mL
0.0050~0.0500	20.00
>0.0500~0.1000	10.00
>0.1000~0.6000	5.00

8.4.3 显色测量

在反萃水相中加入少量抗坏血酸(5.1), 10 mL 草盐混酸(5.8), 14 mL 盐酸(5.2), 混匀后加2 mL 偶氮胂III溶液(5.10), 用水稀释至刻度, 混匀。于波长为660 nm 处以试剂空白为参比, 用2 cm 比色皿在分光光度计上进行吸光度测定, 并从校准曲线上查得相应钍的含量。

8.4.4 校准曲线

准确移取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL钍标准溶液(5.11.2)于50 mL 容量瓶中, 各加1 mL 三氯化铁(5.7)、少量抗坏血酸(5.1)、10 mL 草盐混酸(5.8), 14 mL 盐酸(5.2), 混匀后加2 mL 偶氮胂III溶液(5.10), 用水稀释至刻度, 混匀。于波长为660 nm 处以试剂空白为参比, 用2 cm 吸收皿测定其吸光度, 绘制校准曲线。

9 结果计算及其表示

9.1 钍含量的计算

按公式(1)计算试样中钍的含量wTh(质量分数)。

$$w_{th} = \frac{m_1 \times 10^{-6} \times V}{m \times V_1} \times 100\%$$

..... (1)

式中:

WTh——试样中钍的含量, 以%表示;

m<sub>1</sub> —— 分取试液中钍的质量, 单位为微克(μg); V ——试液总体积, 单位为毫升(mL);

m ——试料量, 单位为克(g);

V<sub>1</sub> —— 分取试液的体积, 单位为毫升(mL)

。 9.2 二氧化钍含量的计算

按公式(2)计算样品中二氧化钍的含量。

$$WThO_2 = WTh \times 1.1379$$

..... (2)

式中:

WThO<sub>2</sub> —— 试样中二氧化钍的含量, 以%表示

; wTh —— 试样中钍的含量, 以%表示;

1.1379——钍元素含量换算为二氧化钍含量的系数。



9.3 分析结果的一般处理

9.3.1 精密度

本文件的精密度数据是由8个实验室对5个水平的铁矿石中的氟含量进行共同分析的结果，根据GB/T 6379.1和GB/T 6379.2进行统计分析得到的，方法的精密度见表3。精密度试验原始数据见附录C。

表 3 精密度函数关系式

钍含量(质量分数)/%	重复性限r	再现性限R
0.0050~0.6000	$r=0.0619m+0.0004$	$R=0.1489m+0.0004$
注：式中m是两个分析结果的平均值。		

9.3.2 分析结果的确定

按照附录B的步骤，根据式(1)或式(2)计算独立重复测量的结果，与重复性限r作比较，确定最终分析结果。

9.3.3 实验室间精密度

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。两个实验室按照9.2.2中规定的相同步骤报告结果后，按公式(3)计算：

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2}$$

..... (3)

式中：

μ<sub>12</sub>——最终结果的平均值；

μ<sub>1</sub>——实验室1报告的最终结果；

μ<sub>2</sub>——实验室2报告的最终结果

如果| μ<sub>1</sub> - μ<sub>2</sub> | ≤ R, 两个实验室的最终结果是一致的。

9.3.4 正确度检查

正确度检查使用有证标准样品(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的标准值A<sub>s</sub>比较，将出现两种可能。

- a) | μ<sub>s</sub> - A<sub>s</sub> | ≤ C, 在这种情况下，测量值与标准值之间无显著差异。
- b) | μ<sub>s</sub> - A<sub>s</sub> | > C, 在这种情况下，测量值与标准值之间有显著差异。

其中：μ<sub>s</sub>为CRM或RM的测量值，A<sub>s</sub>为CRM或RM的标准值，C的值取决于所使用CRM或RM的种类。

通过多个实验室间确定的CRM或RM的C值按公式(4)计算：

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - \frac{n-1}{n}r^2 + 8u^2}$$

..... (4)

式中：

R ——实验室间再现性限；

n ——标准样品重复测定次数；

r ——实验室内重复性限；



u——CRM或 RM 样品标准值的不确定度。

9.3.5 最终结果的计算

试样的最终结果是可接受分析值的算术平均值，或者是按照附录 B 中的规定进行操作测得的值，并按照CB/T 8170的规定修约到小数点后第四位。

10 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) 本文件的编号；
- d) 试样本身必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 测定过程中存在的任何异常特性和在本文件中没有规定的可能对试样或标准样品的分析结果产生影响的任何操作。



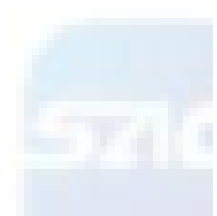
附 录 A  
(资料性)  
GB/T 6730的组成部分

GB/T 6730的组成部分如下:

- 第1部分: 分析用预干燥试样的制备;
- 第2部分: 水分含量的测定 重量法;
- 第3部分: 分析样中吸湿水分的测定 重量法、卡尔费休法和质量损失法;
- 第5部分: 全铁含量的测定 三氯化钛还原后滴定法;
- 第6部分: 金属铁含量的测定 三氯化铁-乙酸钠滴定法;
- 第7部分: 金属铁含量的测定 磺基水杨酸分光光度法;
- 第8部分: 亚铁含量的测定 重铬酸钾滴定法;
- 第9部分: 硅含量的测定 硫酸亚铁铵还原-硅钼蓝分光光度法;
- 第10部分: 硅含量的测定 重量法;
- 第11部分: 铝含量的测定 EDTA 滴定法;
- 第12部分: 铝含量的测定 铬天青S 分光光度法;
- 第13部分: 钙和镁含量的测定 EGTA-CyDTA 滴定法;
- 第14部分: 钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法;
- 第16部分: 硫含量的测定 硫酸钡重量法;
- 第17部分: 硫含量的测定 燃烧碘量法;
- 第18部分: 磷含量的测定 钼蓝分光光度法;
- 第19部分: 磷含量的测定 钼磷钼蓝分光光度法;
- 第20部分: 磷含量的测定 滴定法;
- 第21部分: 锰含量的测定 高碘酸钾分光光度法;
- 第22部分: 钛含量的测定 二安替吡啉甲烷分光光度法;
- 第23部分: 钛含量的测定 硫酸铁铵滴定法;
- 第24部分: 稀土总量的测定 萃取分离-偶氮氯膦 mA 分光光度法;
- 第25部分: 稀土总量的测定 草酸盐重量法;
- 第26部分: 氟含量的测定 硝酸钍滴定法;
- 第27部分: 氟含量的测定 镧-茜素络合脘分光光度法;
- 第28部分: 氟含量的测定 离子选择电极法;
- 第29部分: 钡含量的测定 硫酸钡重量法;
- 第30部分: 铬含量的测定 二苯基碳酰二肼分光光度法;
- 第31部分: 钒含量的测定 N-苯甲酰苯肼萃取分光光度法;
- 第32部分: 钒含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法;
- 第34部分: 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;
- 第35部分: 铜含量的测定 双环己酮草酰二脘分光光度法;
- 第36部分: 铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法;
- 第37部分: 钴含量的测定 4-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-1,3-二氨基苯分光光度法;
- 第38部分: 钴含量的测定 亚硝基-R 盐分光光度法;
- 第39部分: 镍含量的测定 丁二酮肟分光光度法;
- 第42部分: 铅含量的测定 双硫脘分光光度法;

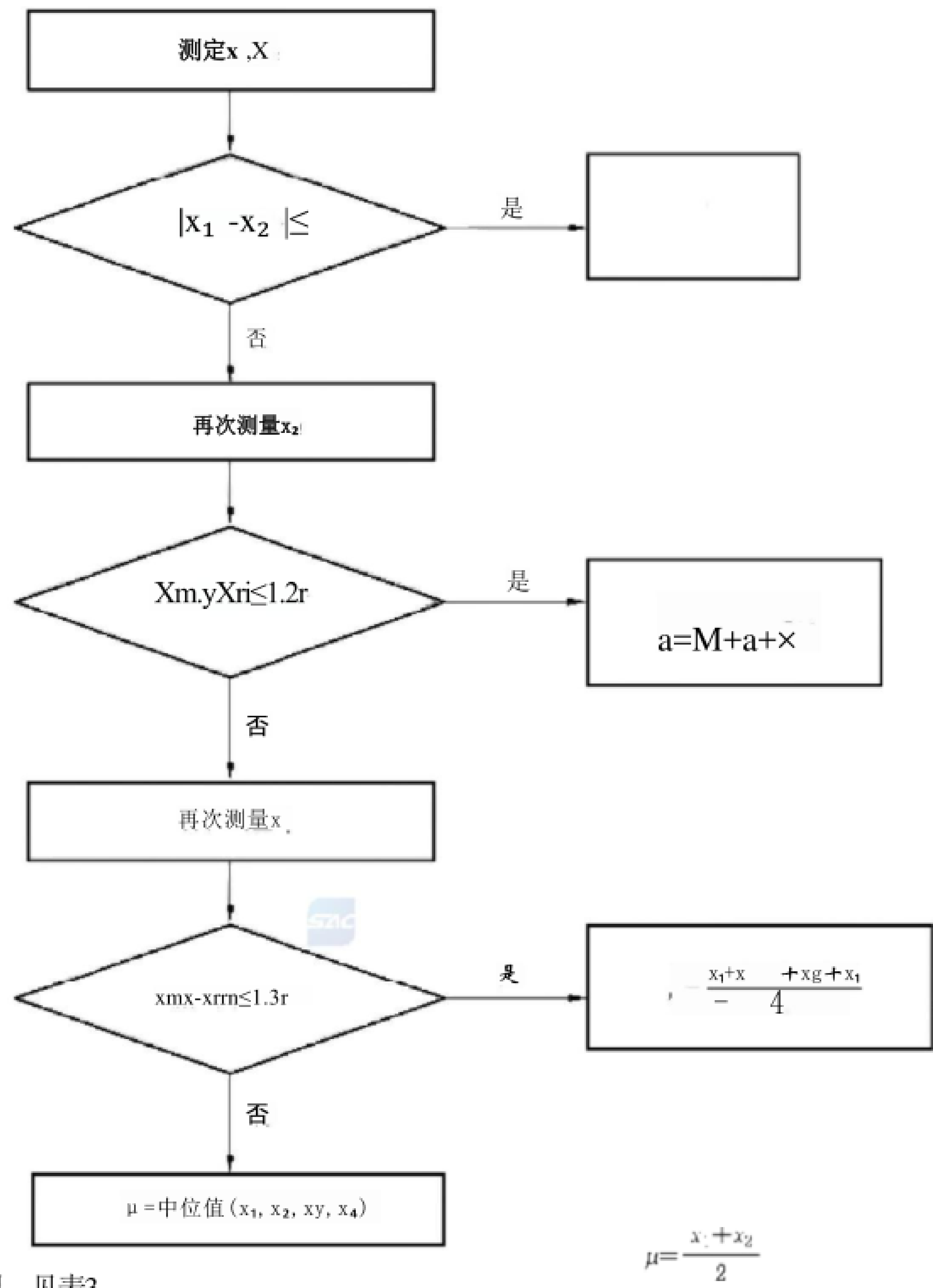
- 第44部分：锌含量的测定 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚分光光度法；
- 第45部分：砷含量的测定 砷化氢分离-砷钼蓝分光光度法；
- 第46部分：砷含量的测定 蒸馏分离-砷钼蓝分光光度法；
- 第47部分：铋含量的测定 氯代磺酚S 分光光度法；
- 第48部分：铋含量的测定 二硫代二安替吡啶甲烷分光光度法；
- 第49部分：钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第50部分：碳含量的测定 气体容量法；
- 第51部分：碳酸盐中碳含量的测定 烧碱石棉吸收重量法；
- 第52部分：钴含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第53部分：锌含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第54部分：铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第55部分：锡含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第56部分：铝含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第57部分：铬含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第58部分：钒含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第59部分：锰含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第60部分：镍含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第61部分：碳和硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法；
- 第62部分：钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡含量的测定 波长色散X射线荧光光谱法；
- 第63部分：铝、钙、镁、锰、磷、硅和钛含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；
- 第64部分：水溶性氯化物含量的测定 离子选择电极法；
- 第65部分：全铁含量的测定 三氯化钛还原重铬酸钾滴定法(常规方法)；
- 第66部分：全铁含量的测定 自动电位滴定法；
- 第67部分：砷含量的测定 氢化物发生原子吸收光谱法；
- 第68部分：灼烧减量的测定 重量法；
- 第69部分：氟和氯含量的测定 离子色谱法；
- 第70部分：全铁含量的测定 氯化亚锡还原滴定法；
- 第71部分：酸溶亚铁含量的测定 滴定法；
- 第72部分：砷、铬、镉、铅和汞含量的测定 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)；
- 第73部分：全铁含量的测定 EDTA 光度滴定法；
- 第74部分：镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第75部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第76部分：钾、钠、钒、铜、锌、铅、铬、镍、钴含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；
- 第77部分：砷含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法；
- 第78部分：镉含量的测定 石墨炉原子吸收光谱法；
- 第79部分：镉含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法；
- 第80部分：汞含量的测定 冷原子吸收光谱法；
- 第81部分：多种微量元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第82部分：钡含量的测定 EDTA 滴定法；
- 第83部分：灼烧减量的测定 吸湿水校正重量法；
- 第84部分：稀土总量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法
- 第85部分：化学分析用有证标准样品的制备和定值；
- 第86部分：放射性核素的测定 电感耦合等离子体质谱法；

- 第87部分：全铁及其他多元素含量的测定 波长色散X 射线荧光光谱法(钴内标法)；
- 第88部分：氯含量的测定 X 射线荧光光谱法；
- 第89部分：钍含量的测定 偶氮肿III分光光度法。



附录 B  
(规范性)  
试样分析结果验收程序

试样分析结果验收程序见图B.1。



注：r 为重复性限，见表3。

图 B.1 试样分析结果验收程序流程图

附 录 C  
(资料性)  
精密度试验原始数据

精密度数据是在2023年由8个实验室，对5个不同水平的钍含量试样进行共同实验确定的，每个实验室对每个水平的氟含量在重复性条件下独立测定3次，测量的原始数据见表C.1。

表 C.1 精密度实验原始数据

实验室编号	钍含量(质量分数)/%				
	水平1	水平2	水平3	水平4	水平5
1	0.0058	0.0241	0.0886	0.1798	0.6358
	0.0066	0.0249	0.0848	0.179	0.6348
	0.0064	0.0245	0.0866	0.1788	0.6342
2	0.0054	0.0252	0.0846	0.1496	0.6332
	0.0049	0.0231	0.0847	0.1641	0.6413
	0.0051	0.0242	0.0846	0.1568	0.6372
3	0.0068	0.0263	0.0901	0.1445	0.6712
	0.0067	0.0265	0.0901	0.1447	0.6709
	0.0069	0.0264	0.09	0.1441	0.6715
4	0.0045	0.0212	0.0818	0.1565	0.5497
	0.0048	0.0238	0.0776	0.1579	0.6015
	0.0049	0.0231	0.0797	0.1583	0.5752
5	0.0044	0.0256	0.0854	0.1522	0.658
	0.0044	0.0258	0.0866	0.17	0.6531
	0.0044	0.0276	0.0851	0.159	0.6549
6	0.004	0.0251	0.0851	0.1701	0.5923
	0.0043	0.0243	0.0862	0.1652	0.5914
	0.0041	0.0236	0.0868	0.1598	0.6129
7	0.0045	0.0256	0.0856	0.1702	0.5925
	0.0047	0.0231	0.0866	0.1571	0.5896
	0.0044	0.0242	0.0875	0.1601	0.6343
8	0.005	0.0243	0.0846	0.1662	0.6341
	0.0052	0.0238	0.0838	0.1601	0.6215
	0.0048	0.0241	0.0841	0.1623	0.6302