



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.67—2009

---

## 铁矿石 砷含量的测定 氢化物发生原子吸收光谱法

Iron ores—Determination of arsenic content—  
Hydride generation atomic absorption spectrometric method

2009-10-30 发布

2010-05-01 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 的本部分的附录 A 为规范性附录,附录 B、附录 C 和附录 D 为资料性附录。

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归口。

本部分主要起草单位:宁波检验检疫科学技术研究院、宁波钢铁有限公司、天津出入境检验检疫局、冶金工业信息标准研究院、深圳出入境检验检疫局、嵊泗出入境检验检疫局、铂金埃尔默上海公司、瓦里安中国公司。

本部分主要起草人:应海松、付冉冉、林力、王博、魏红兵、谷松海、陈自斌、王楼明、韩健。





# 铁矿石 砷含量的测定

## 氢化物发生原子吸收光谱法

**警告:**使用 GB/T 6730 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 的本部分规定了用氢化物发生-原子吸收分光光谱法测定铁矿石中砷含量的方法。

本部分适用于天然铁矿、铁精矿和造块,包括烧结产品中砷含量的测定。测定范围(质量分数):  
0.000 05%~0.1%。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 6730 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 6730.1 铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备(GB/T 6730.1—1986, idt ISO 7764:1998)

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 10322.1—2000, idt ISO 3082:1998)

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶(GB/T 12806—1991, neq ISO 1042:1983)

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管(GB/T 12808—1991, neq ISO 648:1977)

### 3 原理

试样用盐酸和硝酸溶解,蒸发至干,加入稀盐酸溶解,残渣用过氧化钠和碳酸钠碱熔处理,试液采用碘化钾作预还原剂,抗坏血酸做掩蔽剂,调节酸度并适当稀释,用硼氢化钠还原,通过氢化物发生器产生砷化氢,随载气进入石英管原子化,在波长 193.7 nm 处测定砷含量。

### 4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.1 过氧化钠。

4.2 无水碳酸钠。

4.3 氢氧化钠。

4.4 硼氢化钠。

4.5 盐酸,  $\rho_{1.19}$  g/mL, 优级纯。

4.6 硝酸,  $\rho_{1.42}$  g/mL。

4.7 盐酸, 1+1。

4.8 盐酸, 2+98。

4.9 盐酸, 12+88。

4.10 盐酸, 1+9。

4.11 碘化钾溶液,100 g/L。

称取 10 g 碘化钾溶于 100 mL 水。

4.12 抗坏血酸溶液,100 g/L。

称取 10 g 抗坏血酸溶于 100 mL 水,使用时配置。

4.13 铁基体溶液,10 g/L。

称取 5 g 光谱纯铁粉于 150 mL 烧杯中,加 30 mL 盐酸(4.5),盖上表面皿,低温下加热至大部分试样分解,升高温度(不沸腾),直至试样分解完全,蒸发至近干,取下冷却,加入 10 mL 盐酸(4.7)溶解盐类,转移至 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.14 砷标准溶液 A,100  $\mu\text{g/mL}$ 。

在 105  $^{\circ}\text{C}$  下将三氧化二砷(基准试剂)烘干 1 h,称取 0.132 0 g 溶解于 2 mL 40 g/L 的氢氧化钠溶液中,加 30 mL 水,3 滴甲基橙指示剂(4.17),用盐酸(4.8)中和至橙色变为红色,然后加 4 g 碳酸氢钠,转移至 1 000 mL 容量瓶中用水稀释至刻度,摇匀。

4.15 砷标准溶液 B,1  $\mu\text{g/mL}$ 。

用吸量管移取 10.00 mL 砷标准溶液 A(4.14)于 1 000 mL 容量瓶内用水稀释至刻度,摇匀。

4.16 砷标准溶液 C,0.1  $\mu\text{g/mL}$ 。

用吸量管移取 10.00 mL 砷标准溶液 B(4.15)于 100 mL 容量瓶内用水稀释至刻度,摇匀。

4.17 甲基橙指示剂溶液,1 mg/mL。

称 0.1 g 甲基橙指示剂溶于 100 mL 水中。

4.18 水,GB/T 6682,二级。

## 5 仪器与设备

5.1 原子吸收光谱仪,配备砷无极放电灯或空心阴极灯。仪器参数参见附录 B。

在仪器最佳条件下,使用的原子吸收光谱仪应达到下列指标:

- a) 最低灵敏度:砷校正溶液最高浓度的吸光度不小于 0.25;
- b) 校准曲线的线性:用同样的方法测定时,校准曲线顶部 20%与底部 20%浓度范围内的斜率值(表示为吸光度的变化)之比不应小于 0.7;
- c) 最低稳定性:最高浓度校正溶液与零浓度校正溶液,经多次重复测定,吸光度的标准偏差与最高浓度校正溶液吸光度平均值之比应分别小于 1.5%和 0.5%。

5.2 氢化物发生装置。

5.3 单刻度容量瓶,符合 GB/T 12806 的规定,A 级。

5.4 单刻度吸量管,符合 GB/T 12808 的规定,A 级。

5.5 高温炉。

5.6 镍坩埚,最小容量 30 mL。

5.7 载气供应系统,采用纯度为 99.99%的氮气。

## 6 取样与制样

### 6.1 实验室样品

按照 GB/T 10322.1 进行取制样。一般试样粒度应小于 100  $\mu\text{m}$ ,如试样中化合水或易氧化物含量高时,其粒度应小于 160  $\mu\text{m}$ 。

### 6.2 预干燥试样的制备

将实验室样品充分混合,采用份样缩分法取样。按照 GB/T 6730.1 的规定,将试样在 105  $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  的温度下进行干燥。

注:用非磁性材料充分混合试样,并用非磁性刮勺从整个容器中以份样法采取试样。

7 分析步骤

警告:为避免乙炔点火、熄火可能引起的爆炸性伤害,或避免电加热装置的灼伤,必须按照仪器说明书要求操作仪器,为减小产生的砷化氢的毒害,请保持良好排风。

7.1 测量次数

按照附录 A 中的程序,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

称取 0.2 g~1.0 g 预干燥试样(6.2),精确至 0.000 1 g。

注:称量试样应尽快,以免试样再吸湿。

7.3 空白试验和验证试验

7.3.1 空白试验:随同试料分析做空白试验。

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(7.2)置于 150 mL 烧杯中,用少量水湿润,加 30 mL 盐酸(4.5),1 mL 硝酸(4.6),盖上表面皿,加热至大部分试料分解(不沸腾),直至试料分解完全,蒸发近干,取下冷却,加入 10 mL 盐酸(4.7)溶解盐类,转移至 100 mL 单刻度容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

如溶液有可见残渣,则用滤纸将溶液滤入 150 mL 烧杯中,用带橡皮头的玻璃棒擦下烧杯中粘附的颗粒移至滤纸上,用盐酸(4.8)冲洗滤纸直至无铁斑,再用少量热水冲洗滤纸三次。保留残渣和滤液。将滤纸和残渣放入镍坩锅中,放电炉上加热灰化,放冷,加入 0.2 g 过氧化钠和 0.4 g 碳酸钠的混合物,在 700 ℃下熔融 10 min。冷却后加入 5 mL 盐酸(4.7),将此溶液与滤液合并,定容至 100 mL。

7.4.2 试液的分取

按表 1 分取试样溶液(7.4.1)于 100 mL 单刻度容量瓶中,加入 10 mL 碘化钾溶液(4.11),10 mL 抗坏血酸(4.12),用盐酸(4.9)稀释至刻度,摇匀,放置 20 min 至 30 min,用于氢化物发生原子吸收光谱仪测定。

表 1 分取试液量表

样品中砷含量(质量分数)/%	分取试样溶液体积/mL
0.000 05 ~ 0.000 1	40.00
0.000 1 ~ 0.001	20.00
0.001 ~ 0.01	10.00
0.01 ~ 0.1	2.000

7.5 校准曲线的绘制

按表 2 所示,移取不同体积的砷标准溶液(4.16)于 6 个 100 mL 单刻度容量瓶中,分别加入 6 mL 铁基体溶液(4.13),依次加入 10 mL 碘化钾溶液(4.11)、10 mL 抗坏血酸溶液(4.12),用盐酸(4.9)稀释至刻度,放置 20 min 至 30 min,测定。

7.6 测量

按照仪器操作说明书,连接氢化物发生器,调节仪器,待仪器稳定后,将硼氢化钠溶液(参见附录 B 的配制方法)、载流溶液(4.10)及校准系列溶液浓度从低到高的顺序导入氢化物发生器,将产生的氢化物气体导入石英管,在波长 193.7 nm 处测定吸光度,以砷校准溶液的净吸光度为纵坐标,以砷溶液的浓度为横坐标绘制校准曲线。

用同样的方法测定样品溶液。通过校准曲线计算得到砷的浓度值。

表 2 校准溶液

溶液编号	移取砷标准溶液(4.16) mL	砷浓度 ng/mL
0	0.000	0.000
1	0.100	0.100
2	0.500	0.500
3	1.00	1.00
4	5.00	5.00
5	20.00	20.00
6	30.00	30.00
7	40.00	40.00

8 结果计算

8.1 砷含量的计算

按式(1)计算试样中砷含量(质量分数) $X_{As}$ ,其数值以百分数表示。

$$X_{As} = \frac{C}{m \times R} \times 10^{-5} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$C$ ——校准曲线查得的砷含量,单位为纳克每毫升(ng/mL);

$m$ ——试料的质量,单位为克(g);

$R$ ——分取试样溶液的体积(见表 1)与 100 的比值。

计算结果表示到两位有效数字。

8.2 分析结果的一般处理

8.2.1 精密度

本方法的精密度由回归方程式(2)、式(3)表示:

$$S_r = -0.3326x^2 + 0.1238x - 0.00003 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$S_R = -1.2635x^2 + 0.2367x - 0.00005 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$x$ ——预干燥试样的砷含量,以质量分数表示,计算如下:

——实验室内,按式(2)计算,其为两次重复测定结果的算术平均值;

——实验室间,按式(3)计算,其为两个实验室最终结果的算术平均值;

$S_r$ ——实验室内重复测定的允许差(重复性);

$S_R$ ——实验室间的允许差(再现性)。

8.2.2 分析结果的确定

按照附录 A 中步骤,根据式(1)计算独立重复测量结果,与重复测定允许差( $R_d$ )进行比较,来确定分析结果。

8.2.3 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 8.2.2 中规定的相同步骤报告结果后,按式(4)计算:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \quad \dots\dots\dots (4)$$



式中：

- $\mu_1$ ——实验室 1 报告的最终结果；
- $\mu_2$ ——实验室 2 报告的最终结果；
- $\mu_{12}$ ——最终结果的平均值。

8.2.4 分析值的验收

分析值的验收使用认证标准样品进行验证。步骤与以上所述相同。确认精密度后,实验室最终结果与标准值  $A_C$  比较,如：

- a)  $|\mu_C - A_C| \leq C$ , 测量值与标准值之间无显著性差异；
- b)  $|\mu_C - A_C| > C$ , 测量值与标准值之间有显著性差异。

式中：

- $\mu_C$ ——标准样品的测量值；
- $A_C$ ——标准样品的标准值；
- $C$ ——该值取决于所使用标准样品的种类。

对通过实验室间确定的标准样品：

$$C = 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n} + V_{(A_C)}} \dots\dots\dots ( 5 )$$

式中：

- $V_{(A_C)}$ ——标准值  $A_C$  的方差。

对仅有一个实验室确定的标准样品：

$$C = 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n}} \dots\dots\dots ( 6 )$$

注：除非已确证该标准值没有偏差,否则不应采用此类标准样品。

8.2.5 最终结果的处理

试样的最终结果是可接受分析值的算术平均值,或按附录 A 中步骤计算。

8.3 氧化物换算系数

$$X_{As_2O_3}(\%) = 2.640\ 6 \times X_{As}(\%) \dots\dots\dots ( 7 )$$

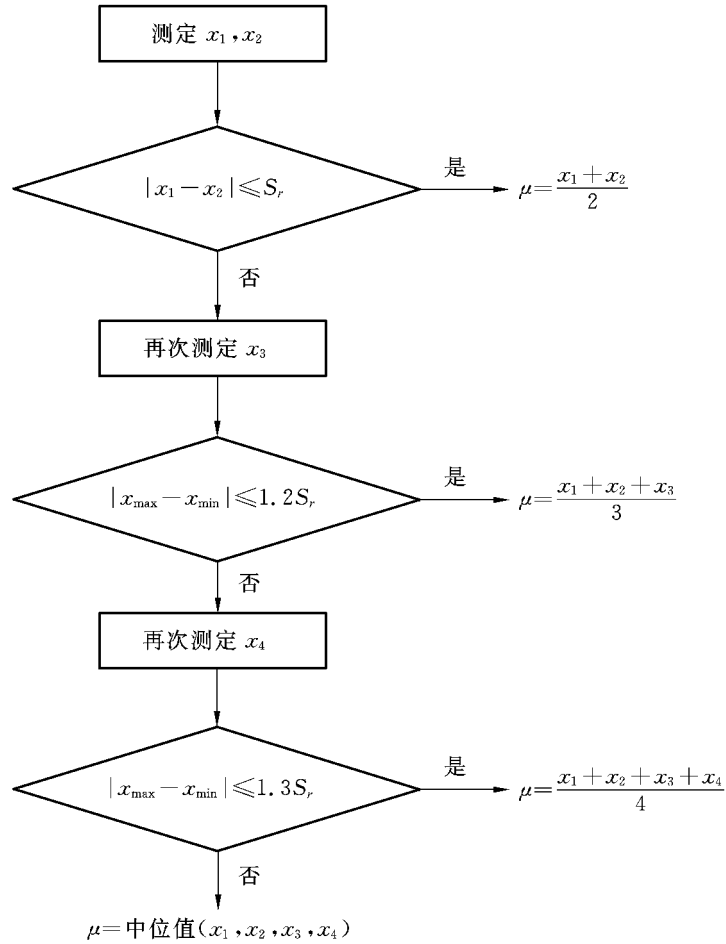
9 试验报告

试验报告应包括下列信息：

- a) 测试实验室名称和地址；
- b) 试验报告发布日期；
- c) 本部分的编号；
- d) 试样本身必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 标准样品名称和结果；
- g) 测定过程中存在的任何异常特性和在本部分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  
(规范性附录)  
试样分析值验收流程图

从独立的重复结果开始



注： $S_r$  见 8.2.1 中定义。

**附 录 B**  
(资料性附录)  
仪器的工作参数

仪器参数因仪器型号而异,一些实验室已成功地使用下列工作参数,列出供参考:

(1) 空气-乙炔焰和连续发生氢化物发生器联用的工作参数:

- 载气压力:325 kPa;
- 波长:193.7 nm;
- 光谱通带:0.5 nm;
- 灯电流(空心阴极灯):10 mA;
- $V_{\text{乙炔}} : V_{\text{空气}} = 1.5 : 6 \text{ L/min}$ ;
- 积分方式:峰高;
- 硼氢化钠提升量:2 mL/min;
- 测试溶液提升量:6 mL/min;
- 载流:1%(体积分数)的盐酸;
- 还原剂:8 g/L 的  $\text{NaBH}_4$  溶在 5 g/L 的 NaOH 溶液中。

(2) 空气-乙炔焰和间隙发生氢化物发生器联用的工作参数:

- 载气压力:250 kPa;
- 波长:193.7 nm;
- 光谱通带:0.7 nm(Low);
- 灯电流(空心阴极灯):8 mA,辅助电流:8 mA;
- $V_{\text{乙炔}} : V_{\text{空气}} = 2.5 : 11.0 \text{ L/min}$ ;
- 载流:1.5%(体积分数)的盐酸;
- 还原剂:30 g/L 的  $\text{NaBH}_4$  溶在 10 g/L 的 NaOH 溶液中;
- 积分方式:峰高;
- 反应试样量:10 mL。

(3) 电加热和连续发生氢化物发生器联用的工作参数:

- 载气压力:325 kPa;载气流速:50 mL/min;
- 波长:193.7 nm;
- 光谱通带:0.7 nm(Low);
- 灯电流:380 mA(无极放电灯);
- 石英管温度:900 ℃;
- 载流:10%(体积分数)的盐酸;
- 还原剂:2 g/L 的  $\text{NaBH}_4$  溶在 0.5 g/L 的 NaOH 溶液中;
- 积分方式:峰高。

注:2 g/L 的硼氢化钠溶液配制方法,称取 1 g 硼氢化钠(纯度大于 96%)溶于 50 mL 含有 0.25 g 氢氧化钠溶液的烧杯中,转移至 500 mL 容量瓶中,用水定容,使用时配制。



附 录 C  
(资料性附录)

重复性和允许差方程式的推导

8.2.1 中的回归方程是于 2008 年,由 8 个实验室对 5 个铁矿石样品进行共同分析的试验结果统计得到的。

附录 D 中给出了精密度数据的处理图。

用于试验的试样列于表 C.1 中。

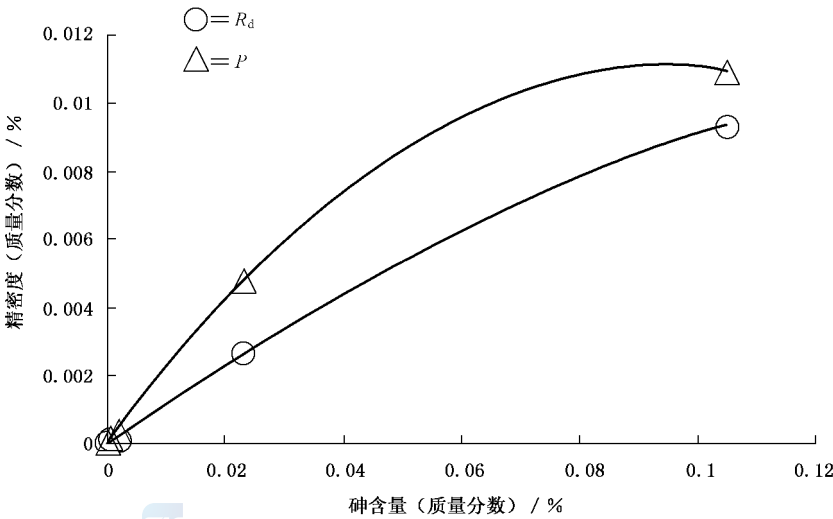
表 C.1 试样的砷含量

试 样	砷含量(质量分数) %
铁矿石 1#	0.000 05
AsCRM007	0.000 5
JSS804-2	0.001 9
629-1	0.023
YSB14722-98	0.105

注:统计分析按照 GB/T 6379.2—2004 的原理进行(GB/T 6379—2004 为一个系列标准)。



附 录 D  
(资料性附录)  
共同分析试验得到的精密度数据



注：本图是 8.2.1 的方程式图。

图 D.1 精密度对砷含量 X 的最小二乘法拟合图







中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
铁矿石 砷含量的测定  
氢化物发生原子吸收光谱法  
GB/T 6730.67—2009

\*

中国标准出版社出版发行  
北京复兴门外三里河北街16号  
邮政编码:100045

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 18 千字  
2009年12月第一版 2009年12月第一次印刷

\*

书号: 155066·1-39439

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 6730.67—2009