



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.77—2019

铁矿石 砷含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

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

2019-08-30 发布

2020-07-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 6730《铁矿石》分为几十个部分。

本部分为 GB/T 6730 的第 77 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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:天津出入境检验检疫局化矿金属材料检测中心、冶金工业信息标准研究院、中国检验检疫科学研究院、中检国研(北京)科技有限公司、清华大学。

本部分主要起草人:谷松海、苏明跃、郭芬、吴倩倩、李权斌、陈自斌、邹明强、齐小花、王虹、王昊云、胡德新、杨金坤、赵屹、王升、周承宇、叶剑峰。



铁矿石 砷含量的测定

氢化物发生-原子荧光光谱法

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 的本部分规定了氢化物发生-原子荧光光谱法测定铁矿石中砷含量。

本部分适用于天然铁矿石、铁精矿和块矿,包括烧结产品中砷含量的测定。测定范围(质量分数): 0.001%~0.50%。

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 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 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

GB/T 21191 原子荧光光谱仪

3 原理

采用盐酸、硝酸在密闭微波消解仪中消解试样,或采用盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸在常规条件下直接消解试样。按试液中砷浓度稀释试液。在盐酸介质中,用硫脲-抗坏血酸将试液中的五价砷预还原为三价砷。在一定酸度条件下,以硼氢化钾为还原剂将试液中的砷还原为砷化氢,由载气带入原子化器中原子化,于原子荧光光谱仪上测定其荧光强度,按标准曲线法计算砷含量。

4 试剂和材料

分析中除另有说明外,仅使用认可的优级纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的二级水或与其纯度相当的水。

4.1 盐酸, $\rho \approx 1.19 \text{ g/mL}$ 。

4.2 硝酸, $\rho \approx 1.42 \text{ g/mL}$ 。

4.3 高氯酸, $\rho \approx 1.67 \text{ g/mL}$ 。

4.4 氢氟酸, $\rho \approx 1.13 \text{ g/mL}$ 。

4.5 硫酸, 1+9。

4.6 氢氧化钠溶液, 20 g/L。

称取 2 g 氢氧化钠溶于水中, 稀释至 100 mL, 保存于聚乙烯塑料瓶中。

4.7 饱和硼酸溶液, 由硼酸加水配制。

4.8 抗坏血酸溶液, 50 g/L。

称取 10 g 抗坏血酸, 用水溶解稀释至 200 mL, 现用现配。

4.9 硫脲-抗坏血酸混合溶液, 100 g/L。

称取 10 g 硫脲和 10 g 抗坏血酸, 用水溶解稀释至 200 mL, 现用现配。

4.10 盐酸溶液, 2+98。

4.11 硼氢化钾溶液, 10 g/L。

准确称取 10 g 硼氢化钾溶于含 5 g 氢氧化钾的 1 000 mL 水溶液中, 现用现配。

4.12 砷标准储备溶液, 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。

直接使用有证标准样品/标准物质, 或者称取 0.132 0 g 已在 105 °C 干燥 1 h 并在干燥器中冷却至室温的三氧化二砷(不低于 99.99%)于 100 mL 烧杯中, 加 4 mL 氢氧化钠溶液(见 4.6), 加入 30 mL 水, 溶解完全后, 以甲基橙为指示剂, 用硫酸(见 4.5)中和, 然后加 4 g 碳酸钠, 移于 100 mL 容量瓶中, 用于稀释至刻度, 混匀。

4.13 砷标准准备溶液, 10 $\mu\text{g/mL}$ 。

将砷标准储备溶液(见 4.12)逐级稀释至 10 $\mu\text{g/mL}$ 。

4.14 砷标准工作溶液, 1 $\mu\text{g/mL}$ 。

准确移取 10.00 mL 砷标准准备溶液(见 4.13)于 100 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 盐酸(见 4.1), 用水稀释至刻度, 摇匀。

4.15 氙气, 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5 仪器和设备

分析中除非特别说明, 使用常用实验室仪器。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。所用玻璃仪器及消化罐均用硝酸(1+9)浸泡 12 h 以上, 用去离子水冲洗、晾干, 备用。

5.1 氢化物发生-原子荧光光谱仪, 配有砷空心阴极灯, 其工作条件参见附录 A。氢化物发生-原子荧光光谱仪应符合 GB/T 21191 的规定, 砷检测限应不大于 0.07 $\mu\text{g/L}$, 标准工作曲线线性相关系数不应小于 0.996。

5.2 微波消解器仪, 配备 100 mL 聚四氟乙烯密封消解罐, 其工作条件参见附录 B。

5.3 分析天平, 精确至 0.000 1 g。

5.4 聚四氟乙烯(PTFE)烧杯, 250 mL。

6 取样和制样

6.1 实验室试样

按照 GB/T 10322.1 进行取制样, 一般试样粒度应小于 100 μm 。如试样中化合水或易氧化物含量较高时, 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 ℃±2 ℃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 C,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

按表 1 称取预干燥试样(见 6.2),精确至 0.000 2 g。试料称取应尽可能快以免再吸湿。

表 1 试料量

砷含量(质量分数)/%	试料质量/g
0.001~0.02	0.50
0.02~0.10	0.20
0.10~0.50	0.10

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,所用试剂需取自同一试剂瓶。

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

7.4.1.1 微波消解法

将试料(见 7.2)置于聚四氟乙烯消解罐(见 5.2)中,依次加入 10 mL 盐酸(见 4.1)、5 mL 硝酸(见 4.2)盖上消解罐,放入微波消解仪(见 5.2)中消解试料。将消解所得溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。对于硅含量较高的样品,可加入 2 mL 氢氟酸(见 4.4)进行消解。消解结束后,加入 12 ml 饱和硼酸溶液(见 4.7)在微波消解仪中络合多余的氢氟酸。

由于含氟溶液对玻璃器皿有腐蚀性,因此使用氢氟酸消解所得溶液应转移至塑料容量瓶中存放。

7.4.1.2 常规酸溶法

将试料(见 7.2)置于聚四氟乙烯烧杯(见 5.4)中,用适量水润湿,依次加入 20 mL 盐酸(见 4.1)、

10 mL硝酸(见 4.2)、10 mL 氢氟酸(见 4.4)、5 mL 高氯酸(见 4.3),加盖,于电热板上加热消解试料(电热板温度低于 150 ℃),待试料完全溶解,去盖,继续加热至高氯酸白烟冒尽,取下,冷却。加入 5 mL 盐酸(见 4.1)和少量水,温热溶解盐类,取下,冷却至室温。将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

7.4.2 试液的分取

按表 2 分取试液(见 7.4.1)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL,依次加入 5 mL 盐酸(见 4.1)、10 mL 抗坏血酸溶液(见 4.8)、10 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液(见 4.9),用水稀释至刻度,摇匀,静置 30 min。

表 2 试液的分取

砷含量(质量分数)/%	分取体积/mL
0.001~0.01	20.00
0.01~0.02	10.00
0.02~0.10	5.00
0.10~0.50	2.00

7.4.3 校准溶液的制备

分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 砷标准工作溶液(见 4.14)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL,依次加入 5 mL 盐酸(见 4.1)、10 mL 抗坏血酸溶液(见 4.8)、10 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液(见 4.9),用水稀释至刻度,摇匀,静置 30 min。

7.4.4 测量

调整仪器工作条件使仪器至最佳状态,按浓度从低到高的顺序吸入依次将砷标准溶液(见 7.4.3)导入氢化物发生系统,以盐酸溶液(见 4.10)作为载流,以硼氢化钾溶液(见 4.11)为还原剂,以砷空心阴极灯为激发光源,测定荧光强度。每个溶液测定 2 次,取平均值。以砷标准溶液质量浓度为横坐标,净荧光强度为纵坐标(减去“零浓度”标准溶液的荧光强度),绘制校准曲线。

在同样的仪器条件下导入空白试验溶液、试料溶液和验证用标准样品溶液,测量试液的荧光强度,在校准曲线上根据试液和空白试验溶液的荧光强度计算试样中砷含量。

8 结果计算及其表示

8.1 砷含量的计算

按式(1)计算试样砷含量(质量分数) $w(\text{As})$,其数值以百分数(%)表示。

$$w(\text{As}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times f \times V}{m} \times 10^{-7} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$w(\text{As})$ ——试样中砷的质量分数, %;

ρ_1 ——从校准曲线上查得的最终试液中砷的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 ——从校准曲线上查得的空白溶液中砷的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——试液总体积,单位为毫升(mL);

- f ——试液稀释倍数；
 m ——试料的质量，单位为克(g)。

8.2 分析结果的一般处理

8.2.1 精密度

本部分的精密度数据是 2018 年由 10 个实验室对 4 个水平的铁矿石样品进行共同分析试验结果，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。用于试验的试样参见附录 D。

表 3 精密度函数关系式

砷含量(质量分数)/ %	重复性限 r	再现性限 R
0.001~0.50	$r=0.053\ 2X+0.000\ 28$	$R=0.120X+0.001\ 60$
式中： X 是两个分析结果的平均值(质量分数)。		

8.2.2 分析结果的确定



按附录 C 中步骤，根据式(1)和式(2)计算独立重复测试的结果，与重复性限 r 进行比较，确定最终分析结果。

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(2)计算：

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

式中：

- μ_{12} ——最终结果的平均值；
 μ_1 ——实验室 1 报告的最终结果；
 μ_2 ——实验室 2 报告的最终结果。

如果 $|\mu_1 - \mu_2| \leq R$ ，两个实验室的最终结果是一致的。

8.2.4 正确度检查

正确度检查使用认证标准样品(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_c 比较，将出现两种可能：

- a) $|\mu_c - A_c| \leq C$ ，在这种情况下，测量值与标准值之间无显著差异。
b) $|\mu_c - A_c| > C$ ，在这种情况下，测量值与标准值之间有显著差异。

式中：

- μ_c ——CRM 或 RM 的测量值；
 A_c ——CRM 或 RM 的标准值；
 C ——其值取决于所使用 CRM/RM 的种类。

通过多个实验室间确定的认证标准样品(CRM)或标准样品(RM)的 C 值按式(3)计算：

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - \frac{n-1}{n} r^2 + 8u^2} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

R ——实验室间再现性限；

r ——实验室内重复性限；

n ——标准样品重复测定次数；

u ——CRM/RM 样品标准值的不确定度。

8.2.5 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，或者是按附录 C 中的规定进行操作测得的值。

分析结果按 GB/T 8170 的规定进行修约。当分析结果小于 0.1% 时，将数值修约到小数点后第四位。当分析结果大于或等于 0.1% 时，将数值修约到小数点后第三位。

8.3 氧化物换算系数

按式(4)计算试样中三氧化二砷含量(质量分数) $w(\text{As}_2\text{O}_3)$ ，其数值以百分数(%)表示。

$$w(\text{As}_2\text{O}_3) = 2.640\ 6 \times w_{\text{As}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

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) 本部分的标准编号；
- 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
(资料性附录)
原子荧光光谱仪工作条件

典型原子荧光光谱仪工作条件见表 A.1。

表 A.1 典型原子荧光光谱仪工作条件

元素	砷
灯电流/mA	60
辅助阴极电流/mA	30
负高压/V	260
载气流量/(mL/min)	400
屏蔽气流量/(mL/min)	800
读数方式	峰面积
检测方法	标准曲线法

附 录 B
(资料性附录)
微波消解仪工作条件

微波消解仪工作条件见表 B.1。

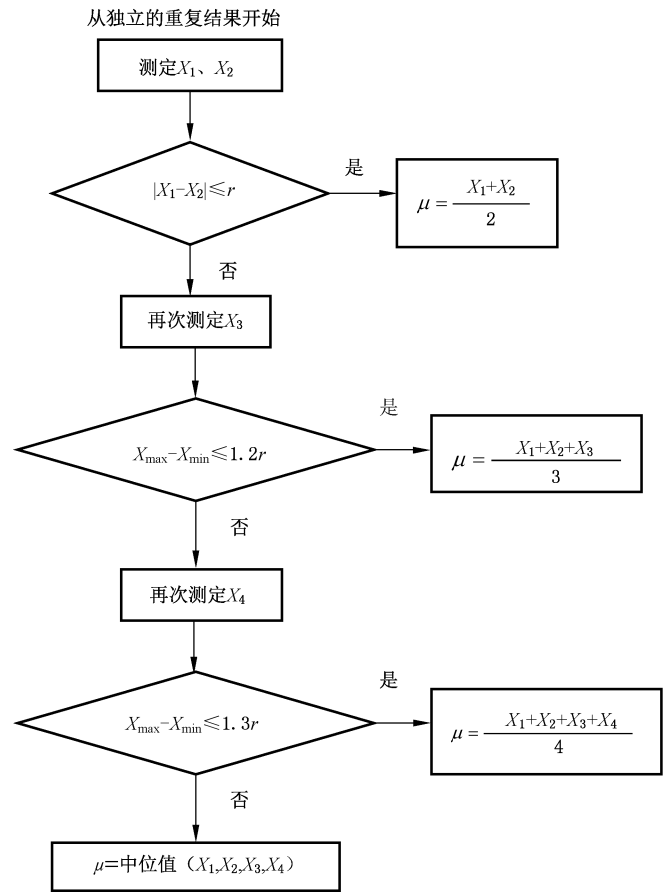
表 B.1 微波消解仪工作条件

程序	步骤	功率/W	温度设置/℃	时间/min
样品消解程序	升温	1 000	180	20
	消解	1 000	180	20
	降温	0	—	20



附录 C
(规范性附录)
试样分析结果验收流程

试样分析结果验收流程见图 C.1。



注：r 为重复性限，见表 3。

图 C.1 试样分析结果验收程序流程图



附 录 D
(资料性附录)
精密度实验用试样

8.2.1 中的精密度是 2018 年由 10 个实验室对 4 个铁矿石样品进行共同分析试验结果统计分析得到的,方法的精密度见表 3,用于试验的试样见表 D.1。

表 D.1 精密度试验用试样

试样	砷含量(质量分数)/%
试样 1	0.001 8
试样 2	0.059 2
试样 3	0.302
试样 4	0.685

