



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.78—2019

铁矿石 镉含量的测定 石墨炉原子吸收光谱法

Iron ores—Determination of cadmium content—
Graphite furnace atomic absorption spectrophotometric method

2019-08-30 发布

2020-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 6730《铁矿石》分为几十个部分。

本部分为 GB/T 6730 的第 78 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 镉含量的测定

石墨炉原子吸收光谱法

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安全和健康措施,并保证符合国家有关法律法规规定的条件。

1 范围

GB/T 6730 的本部分规定了石墨炉原子吸收光谱法测定铁矿石中镉含量。

本部分适用于天然铁矿石、铁精矿和块矿,包括烧结产品中镉含量的测定。测定范围(质量分数):
0.000 1%~0.010%。

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 15337 原子吸收光谱分析法通则

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。按试液中镉的浓度稀释试液。以磷酸二氢铵溶液为基体改进剂,在石墨炉中加热原子化镉,于原子吸收光谱仪上测定其吸光度,按标准曲线法计算镉含量。

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, $\rho \approx 1.19$ 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 磷酸二氢铵溶液, 100 g/L 。

称取 10.0 g 磷酸二氢铵, 用水溶液稀释至 100 mL 。

4.6 盐酸溶液, $1+9$ 。

4.7 硝酸溶液, $1+9$ 。

4.8 镉标准储备溶液, $100 \mu\text{g/mL}$ 。

直接使用有证标准样品/标准物质, 或者称取 0.1000 g 金属镉(质量分数 $\geq 99.99\%$)于 200 mL 烧杯中, 加 10 mL 硝酸(见 4.2), 盖上表面皿, 置于电热板上加热至完全溶解, 煮沸除去氮的氧化物, 冷却至室温。移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

4.9 镉标准溶液, $0.1 \mu\text{g/mL}$ 。

将镉标准储备溶液(见 4.8)用水逐级稀释至 $0.1 \mu\text{g/mL}$ 。

4.10 铁溶液, 10 mg/mL 。

称取 1.00 g 高纯铁(纯度 $> 99.99\%$)于 150 mL 烧杯中, 加入 10 mL 盐酸(见 4.1), 加热溶液解, 滴加硝酸(见 4.2)至溶液澄清, 再加入 20 mL 硝酸(见 4.2), 加热驱除棕色氮氧化物, 转移至 100 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。

4.11 氩气, 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5 仪器和设备

分析中除非特别说明, 使用通常实验室仪器。单标线容量瓶、分度吸量管和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 石墨炉原子吸收光谱仪, 配置石墨炉、石墨管、镉元素空心阴极灯和扣背景装置, 其工作条件参见附录 A。石墨炉原子吸收光谱仪应符合 GB/T 15337 的规定, 镉检出限应不大于 4 pg 。

5.2 微波消解仪, 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, 感量为 0.0001 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 $100 \mu\text{m}$ 。如试样中化合水或易氧化物含量较高时, 其粒度应小于 $160 \mu\text{m}$ 。

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 $105 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 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。试样称量操作应尽量快,以免试样再吸湿。

表 1 试料量

镉的质量分数/%	试料量/g
0.000 1~0.005 0	0.300 0
0.005 0~0.010 0	0.200 0

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,所有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 5 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,补加 10 mL 硝酸(见 4.2),用水稀释至刻度,混匀。

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)、5 mL 硝酸(见 4.2)、5 mL 氢氟酸(见 4.4)、3 mL 高氯酸(见 4.3),加盖,于电热板上加热溶解试料(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)、15 mL 硝酸(见 4.2)和少量水,温热溶解盐类,取下,冷却至室温后,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

根据被测试样镉含量,按表 2 稀释样品,并补加磷酸二氢铵溶液(见 4.5)、盐酸溶液(见 4.6)和硝酸

溶液(见 4.7)。用水稀释至刻度,混匀。

表 2 试液的分取

镉的质量分数/ %	分取体积/ mL	补加磷酸二氢铵 溶液(见 4.5)体积/ mL	补加盐酸溶液 (见 4.6)体积/ mL	补加硝酸溶液 (见 4.7)体积/ mL	定容体积/ mL
0.000 1~0.005 0	10.00	2	0	0	100
0.005 0~0.010 0	5.00	2	2.5	7.5	100

7.4.3 标准溶液的制备

分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、15.00 mL 镉标准溶液(见 4.9)于 100 mL 容量瓶中,加 2 mL 磷酸二氢铵溶液(见 4.5)、1.5 mL 硝酸(见 4.2)、0.5 mL 盐酸(见 4.1)、1.2 mL 铁溶液(见 4.10),用水稀释至刻度,摇匀。

7.4.4 测量

调整仪器工作条件至最佳状态,按浓度由低到高依次将标准溶液(7.4.3)导入石墨炉系统中原子化,在波长 228.8 nm 处测量吸光度。每个溶液测定两次,取平均值。以镉浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。当试液中铁浓度低于 30 mg/L 时,需要补加 1 mL 铁溶液(见 4.10)。

在同样的仪器条件下吸入空白试验溶液、试料溶液和验证用标准样品溶液,测量试液的吸光度。在校准曲线上根据试液和空白的吸光度值计算试样中镉含量。

8 结果计算及其表示

8.1 镉含量的计算

按式(1)计算试样中镉含量(质量分数), $w(\text{Cd})$ 其数值以百分数(%)表示。

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

式中:

$w(\text{Cd})$ ——试样中镉的质量分数, %;

ρ ——从标准曲线上查得的最终试液中镉的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 ——从标准曲线上查得的空白溶液中镉的质量浓度,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 个铁矿石样品进行共同分析的试验结果,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

镉含量(质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
0.000 1~0.010	$r=0.128x+0.000\ 01$	$R=0.194x+0.000\ 358$
注：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 作比较,确定最终分析结果。

8.2.3 实验室间精密度

实验室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:

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

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性差异;

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 样品的种类。

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

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

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/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,最终结果修约到小数点后第六位。


8.3 氧化物换算系数

按式(4)计算试样中氧化镉含量(质量分数) $w(\text{CdO})$,其数值以百分数(%)表示。

$$w(\text{CdO}) = 1.142\ 3 \times w(\text{Cd}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

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标准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)

石墨炉原子吸收光谱仪参考工作条件

石墨炉原子吸收光谱仪原子吸收参考工作条件见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 石墨炉原子吸收光谱仪参考工作条件

元素	Cd
波长/nm	228.8
灯电流/mA	2.0
狭缝/nm	0.8
塞曼磁场强度/T	0.8
积分时间/s	1.5
保护气	氩气
读数方式	峰面积
扣背景方式	塞曼扣背景
进样体积/ μL	25

表 A.2 石墨炉原子吸收光谱仪程序升温工作条件

步骤	程序	温度/ $^{\circ}\text{C}$	升温速率/ ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	保持时间/s	氩气保护
1	干燥	80	6	20	最大
2	干燥	90	3	20	最大
3	干燥	110	5	10	最大
4	灰化	350	50	20	最大
5	灰化	750	30	15	最大
6	自动归零	750	0	6	停止
7	原子化	1 550	1 450	3	停止
8	除残	2 450	500	4	最大

附 录 B
(资料性附录)
微波消解仪参考工作条件

微波消解仪参考工作条件见表 B.1。

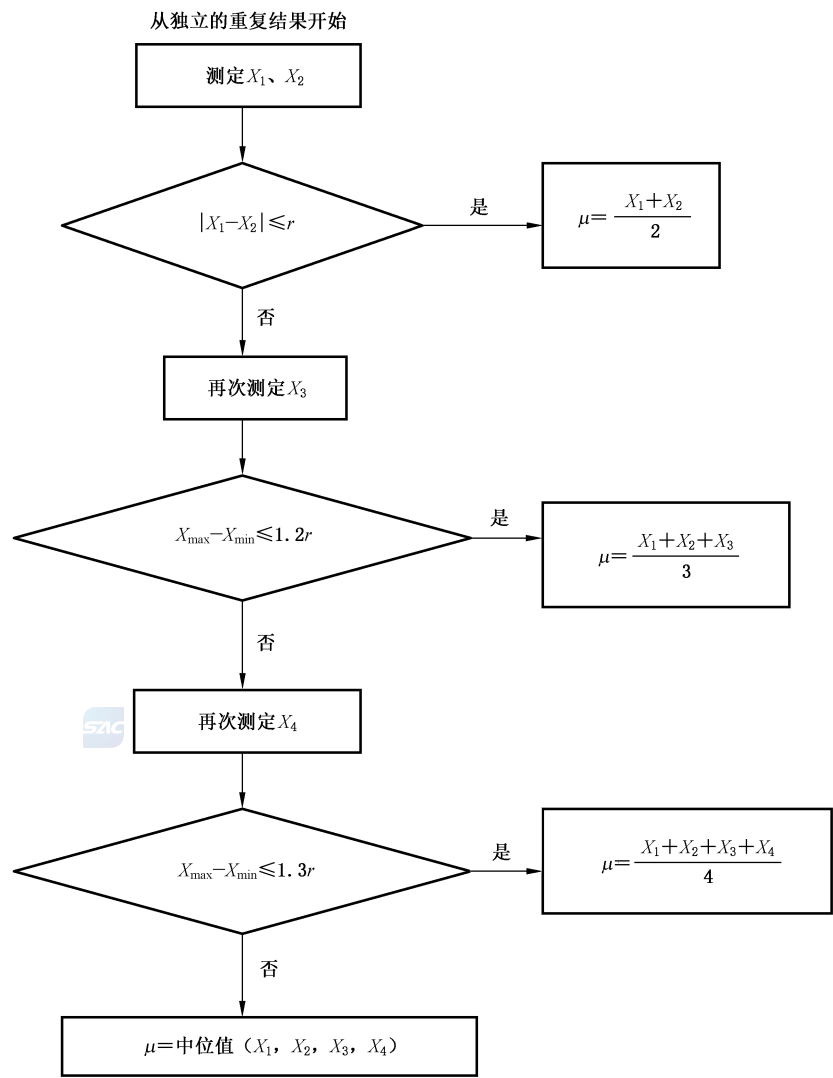
表 B.1 微波消解仪参考工作条件

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	镉含量(质量分数)/%
试样 1	0.000 669
试样 2	0.003 189
试样 3	0.006 625
试样 4	0.011 970