



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.79—2019

铁矿石 镉含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

Iron ores—Determination of cadmium 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 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 79 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:上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心、宁波检验检疫科学技术研究院、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人:刘曙、秦晔琼、王兵、闵红、付冉冉、朱志秀、李晨、陈自斌。



铁矿石 镉含量的测定

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。本部分并未提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 的本部分规定了原子荧光光谱法测定铁矿石中镉含量。

本部分适用于天然铁矿、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 02%~0.020%。

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 测量方法与测量结果的准确度(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实验方法

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

将试料用盐酸、硝酸、氢氟酸分解,加高氯酸发烟,用掩蔽剂掩蔽试液中的干扰元素,用氯化镍作为增敏剂,在一定酸度下,试液和硼氢化钠溶液通过氢化物发生器产生镉化学蒸气,随载气进入石英管原子化,于原子荧光光谱仪上测定其荧光强度,按标准曲线法计算镉的含量。

4 试剂

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。

4.1 盐酸, $\rho=1.19$ g/mL。

4.2 硝酸, $\rho=1.42$ g/mL。

4.3 氢氟酸, $\rho=1.15\text{ g/mL}$ 。

4.4 高氯酸, $\rho=1.67\text{ g/mL}$ 。

4.5 盐酸, 1+1。

4.6 盐酸, 1+199。

4.7 硝酸, 1+9。

4.8 硼氢化钠溶液, 20 g/L。

称取 10.0 g 硼氢化钠、1.0 g 氢氧化钠溶于 500 mL 水中, 使用时现配。

4.9 铁基体溶液, 25 g/L。

称取 60.4 g 六水合三氯化铁于烧杯中, 加水溶解后转移至 500 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 使用时现配。

4.10 氯化镍溶液, 0.27 g/L。

称取 0.050 g 六水合氯化镍于烧杯中, 加水溶解后转移至 100 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 使用时现配。

4.11 硫脲-抗坏血酸溶液, 100 g/L。

称取硫脲 10.0 g、抗坏血酸 10.0 g, 用水溶解后, 稀释至 100 mL, 使用时现配。

4.12 焦磷酸钠溶液, 20 g/L。

称取 3.355 g 十水合焦磷酸钠于烧杯中, 加蒸馏水溶解后转移至 100 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

4.13 镉标准储备溶液, 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

称取 0.100 0 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, 置于电热板上低温加热至完全溶解, 煮沸除去氮的氧化物, 冷至室温, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。或使用有证标准溶液。

4.14 镉标准中间液, 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

取 1 mL 镉标准溶液(见 4.13)于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

4.15 镉标准溶液 I, 100.0 ng/mL。

取 10 mL 镉标准中间液(见 4.14)于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

4.16 镉标准溶液 II, 10.0 ng/mL。

取 1 mL 镉标准中间液(见 4.14)于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

5 仪器

除非另有规定, 使用常用实验室仪器。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、GB/T 12808 的规定。实验所用聚四氟乙烯烧杯、容量瓶等均用硝酸溶液(见 4.7)浸泡 24 h 以上, 用水冲洗、晾干, 备用。

5.1 原子荧光光谱仪, 具有氢化物发生器及进样装置, 配备氩气、专用镉空心阴极灯, 符合 GB/T 21191 的规定, 镉元素检出限 $\leq 0.01\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

5.2 电热板, 可控温范围 $50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.3 分析天平: 精确至 0.1 mg。

5.4 聚四氟乙烯烧杯。

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 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。如试样中化合水或易氧化物含量

较高时,其粒度应小于 160 μm 。

注:化合水和易氧化物含量高的规定见 GB/T 6730.1。

6.2 预干燥试样的制备

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 A,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

称取约 0.50 g 预干燥试样(见 6.2),准确到 0.000 2 g。试样称量操作应尽量快,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

除不加样品外,加入 1.0 mL 铁基体溶液(见 4.9),随同试料做空白试验,所有试剂应取自同一试剂瓶。分析多个试料时,可使用一个空白值。

7.3.2 验证试验

随同试样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(见 7.2)置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水湿润,加入 15 mL 盐酸(见 4.1),盖上表面皿,缓慢加热,在微沸条件下至不再发生溶解反应。加入 5 mL 硝酸(见 4.2),加热 10 min,移去表面皿,加入 3 mL 氢氟酸(见 4.3),加热 10 min。用水冲洗杯壁,加入 5 mL 高氯酸(见 4.4)。缓慢加热至产生高氯酸至白烟刚冒完(此时样品呈湿盐状),取下。冷却后,加入 20 mL 水,缓慢加热溶解盐类,转移至 100 mL 塑料容量瓶中,稀释至刻度。

7.4.2 试液的分取

按表 1 分取试样溶液(见 7.4.1)、铁基体溶液(见 4.9)于 100 mL 容量瓶中,依次加入 1.0 mL 盐酸溶液(见 4.5)、10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(见 4.11)、2 mL 焦磷酸钠溶液(见 4.12)、0.6 mL 氯化镍溶液(见 4.10),用水稀释至刻度,混匀,放置 30 min,待测。

表 1 试液分取及校准曲线的选择

样品中镉含量(质量分数)/%	分取试样溶液体积/mL	铁基体溶液/mL	校准曲线
0.000 02~0.000 2	10	0.00	Ⅱ
0.000 2~0.002 0	10	0.00	I
0.002 0~0.020 0	1	0.90	I

7.4.3 校准曲线溶液的配制

移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 镉标准溶液 I(见 4.15)和 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 镉标准溶液 II(见 4.16)于 100 mL 容量瓶中,依次加入 1.0 mL 盐酸(见 4.5)、1.0 mL 铁基体溶液(见 4.9)、10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(见 4.11)、2 mL 焦磷酸钠溶液(见 4.12)、0.6 mL 氯化镍溶液(见 4.10),用水稀释至刻度,混匀,放置 30 min,待测。两组校准曲线分别为镉校准曲线 I 和镉校准曲线 II,镉工作曲线 I 标准溶液对应的镉的质量浓度为 0 ng/mL、1.00 ng/mL、2.00 ng/mL、4.00 ng/mL、8.00 ng/mL、10.00 ng/mL,镉工作曲线 II 标准溶液对应的镉的质量浓度为 0.00 ng/mL、0.10 ng/mL、0.20 ng/mL、0.40 ng/mL、0.80 ng/mL、1.00 ng/mL。以硼氢化钠溶液(见 4.8)为还原剂,盐酸溶液(见 4.6)为载流,以镉空心阴极灯为光源,选择合适的仪器条件(参见附录 B),测定标准溶液的荧光强度。以镉标准溶液与空白标准溶液的荧光强度差值为纵坐标,镉溶液的质量浓度为横坐标绘制校准曲线。

7.4.4 测量

根据表 1 选择合适的校准曲线。在原子荧光光谱仪上,用盐酸(见 4.6)作载流,用硼氢化钠溶液(见 4.8)作还原剂,以镉空心阴极灯为光源,选择合适的仪器条件(参见附录 B),依次测量样品空白、样品溶液的荧光强度。用样品溶液荧光强度减去样品空白溶液荧光强度,从校准曲线中查得相应的镉的浓度。

8 结果计算及其表示

8.1 镉含量的计算

按式(1)和式(2)计算试料中镉含量(质量分数) $w(\text{Cd})$,其数值以百分数(%)表示。

$$w(\text{Cd}) = \frac{\rho \times V_1}{m} \times f \times 10^{-7} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$f = \frac{V_2}{V_3} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ ——从校准曲线查得的试液中镉的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V_1 ——测试试液定容体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——试液定容体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——试液分取体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

f ——试液的稀释倍数。

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由 8 个实验室对 6 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 2。用于试验的试样参见附录 C。

表 2 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 02~0.020 0	$\lg r = 0.666\ 6 \lg x - 2.093\ 3$	$\lg R = 0.692\ 9 \lg x - 1.726\ 5$
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

按照附录 A 的步骤,根据式(1)和式(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。

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(3)计算:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \dots\dots\dots (3)$$

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(4)计算:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - \frac{n-1}{n} r^2 + 8u^2} \dots\dots\dots (4)$$

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 A 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,当镉的质量分数大于等于 0.000 1%时,最终结果保留三位有效数字,当镉的质量分数小于 0.000 1%时,将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(5)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:

$$w(\text{CdO}) = 1.142\ 3 \times w(\text{Cd}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

9 试验报告

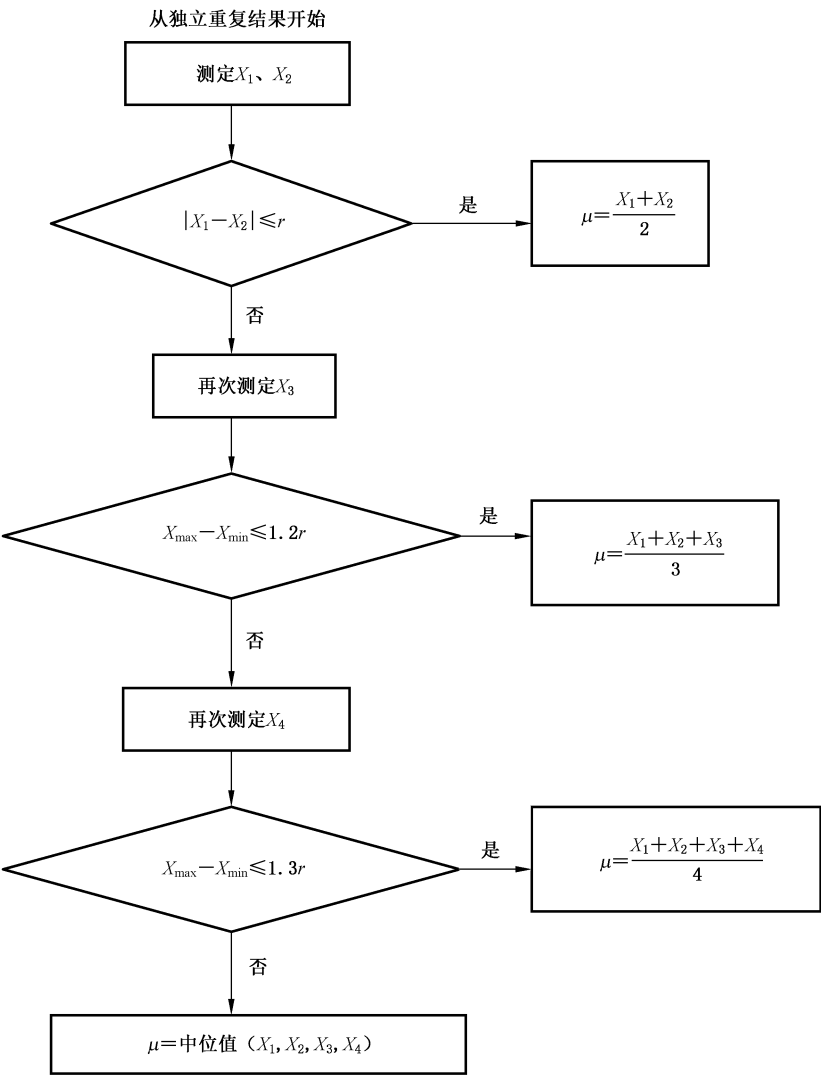
试验报告应包括下列信息:

- 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
(规范性附录)
试样分析结果验收程序

试样分析结果验收程序见图 A.1。



注：r 为重复性限，见表 2。

图 A.1 试样分析结果接受程序流程图

附 录 B
(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 B.1。

表 B.1 原子荧光光谱仪工作条件

校准曲线	I	II
负高压/V	230	250
灯电流/mA	25	40
原子化器高度/mm	8	
载气流速/(mL·min ⁻¹)	400	
屏蔽气流速/(mL·min ⁻¹)	1 000	



附 录 C
(资料性附录)
精密度试验用试样

8.2.1 中的精密度是由 8 个实验室对 6 个铁矿石样品进行共同分析试验结果统计得到的。用于试验的试样列于表 C.1 中。

表 C.1 精密度试验用试样

试样	镉含量(质量分数)/%
试样 1	0.000 014
试样 2	0.000 210
试样 3	0.000 508
试样 4	0.001 02
试样 5	0.003 01
试样 6	0.004 97

注：统计分析参照 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 的规定。

