



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.80—2019

---

## 铁矿石 汞含量的测定 冷原子吸收光谱法

Iron ores—Determination of mercury content—  
Cold atomic absorption 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 80 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 汞含量的测定

## 冷原子吸收光谱法

**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 的本部分规定了冷原子吸收光谱法测定铁矿石中汞含量。

本部分适用于天然铁矿石、铁精矿和块矿,包括烧结产品中汞含量的测定。测定范围(质量分数):  
0.000 05%~0.005 0%。

### 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。在酸性条件下,用氯化亚锡将溶液中的汞离子还原成汞蒸气,在冷原子吸收光谱仪上于波长 253.7 nm 处测定汞含量。

### 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, $\rho \approx 1.42$  g/mL。

4.3 氢氟酸, $\rho \approx 1.13$  g/mL。

4.4 盐酸,5+95。

4.5 饱和硼酸溶液,由硼酸加水配制。

4.6 重铬酸钾-硝酸溶液。

称取 0.5 g 重铬酸钾,用水溶解后加入 50 mL 硝酸(见 4.2),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

4.7 氯化亚锡溶液,150 g/L。

称取 150 g 氯化亚锡,加热溶解于 300 mL 盐酸溶液(1+1)中,冷却,用水稀释至 1 000 mL,现配现用。可在溶液中加入少许锡粒保证溶液的稳定。

4.8 汞标准贮存溶液,100  $\mu\text{g/mL}$ 。

直接使用有证标准溶液,或者称取 0.135 4 g 经过干燥处理的氯化汞,用重铬酸钾-硝酸溶液(见 4.6)溶解并转移至 1 000 mL 容量瓶中,用重铬酸钾-硝酸溶液(见 4.6)稀释至刻度,混匀。此溶液应避光保存于 4  $^{\circ}\text{C}$  冰箱中。

4.9 汞标准溶液,10  $\mu\text{g/mL}$ 。

移取 10.00 mL 汞标准贮存溶液(见 4.8)于 100 mL 容量瓶中,用重铬酸钾-硝酸溶液(见 4.6)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10  $\mu\text{g}$  汞。

4.10 汞标准工作溶液,0.1  $\mu\text{g/mL}$ 。

移取 2.00 mL 汞标准溶液(见 4.9)于 200 mL 容量瓶中,用重铬酸钾-硝酸溶液(见 4.6)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.1  $\mu\text{g}$  汞,用时现配。

4.11 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 冷原子吸收光谱仪,配备汞光源和汞蒸气发生系统,其工作条件参见附录 A。仪器应符合 GB/T 15337 关于冷原子吸收光谱仪的规定,仪器检出限应不大于 0.05  $\mu\text{g/L}$ ,仪器标准曲线的线性相关系数不应小于 0.997。

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 0.000 1 g。

## 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  $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  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

称取 0.2 g 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。

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

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 4.3)进行消解。消解结束后,加入 12 mL 饱和硼酸溶液(见 4.5)在微波消解仪中络合多余的氢氟酸。

注: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转移至塑料容量瓶中存放。

7.4.2 试液的分取

根据被测试样汞含量,按表 1 稀释样品,并补加盐酸溶液(见 4.1)和硝酸溶液(见 4.2)。用水稀释至刻度,混匀。

表 1 试液的分取

汞含量(质量分数)/%	分取体积/mL	补加盐酸体积 (见 4.1)/mL	补加硝酸溶液 体积(见 4.2)/mL	定容体积/mL
0.000 05~0.001 0	100.00	0	0	100
0.001 0~0.005 0	10.00	10	5	100

7.4.3 校准溶液的制备

分别移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL 汞标准校准溶液(见 4.10)于 100 mL 容量瓶中,依次加入 10 mL 盐酸(见 4.1)、5 mL 硝酸(见 4.2),用水稀释至刻

度,摇匀。

注:线性范围较宽的设备,在保证仪器线性的情况下,可适当调宽校准曲线的范围。

#### 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汞标准溶液(见 7.4.3)以盐酸溶液(见 4.4)作为载流,以氯化亚锡溶液(见 4.7)为还原剂,于波长 253.7 nm 处测量吸收光度。每个溶液测定两次,取平均值。以汞标准溶液浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,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,测量试液的吸光度,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汞含量。

### 8 结果计算及其表示

#### 8.1 汞含量的计算

按式(1)计算汞含量(质量分数) $w(\text{Hg})$ ,其数值以百分数(%)表示。

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

式中:

$w(\text{Hg})$ ——试样中汞的质量分数,%;

$\rho$ ——从校准曲线上查得最终试液中汞的质量浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );

$\rho_0$ ——从校准曲线上查得空白溶液中汞的质量浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );

$f$ ——样品溶液稀释倍数;

$V$ ——试液总体积,单位为毫升( $\text{mL}$ );

$m$ ——试料的质量,单位为克( $\text{g}$ )。

#### 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 5 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 D。

表 2 精密度函数关系式

汞含量(质量分数)/%	重复性限 $r$	再现性限 $R$
0.000 05~0.005 0	$r=0.071\ 4x+0.000\ 016$	$R=0.214x+0.000\ 036$
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:

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

式中:

$\mu_{12}$ ——最终结果的平均值;

$\mu_1$ ——实验室 1 报告的最终结果;

$\mu_2$ ——实验室 2 报告的最终结果。

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:

$\mu_c$ ——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:

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

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。当汞含量低于 0.000 1% 时,将数值修约到小数点后第七位。当汞含量大于或等于 0.000 1% 时,将数值修约到小数点后第六位。

### 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) 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)

冷原子吸收光谱仪参考工作条件

冷原子吸收光谱仪参考工作条件见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 连续进样型冷原子吸收光谱仪工作条件

元素	Hg
波长/nm	253.7
载气类型	氩气
载气流量/(mL/min)	500
溶液进样泵速/(mL/min)	8
还原剂进样泵速/(mL/min)	8
进样时间/s	50
读数时间/s	7
清洗时间/s	40
读数方式	峰高
检测方法	标准曲线法

表 A.2 定体积进样冷原子吸收光谱仪工作条件

元素	Hg
波长/nm	253.7
灯电流/mA	2.5
狭缝/nm	1.2
载气类型	氩气
载气流量/(mL/min)	100
样品溶液进样量/mL	5
还原剂进样量/mL	7
光室清理吹气时间/s	40
读数时间/s	50
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。

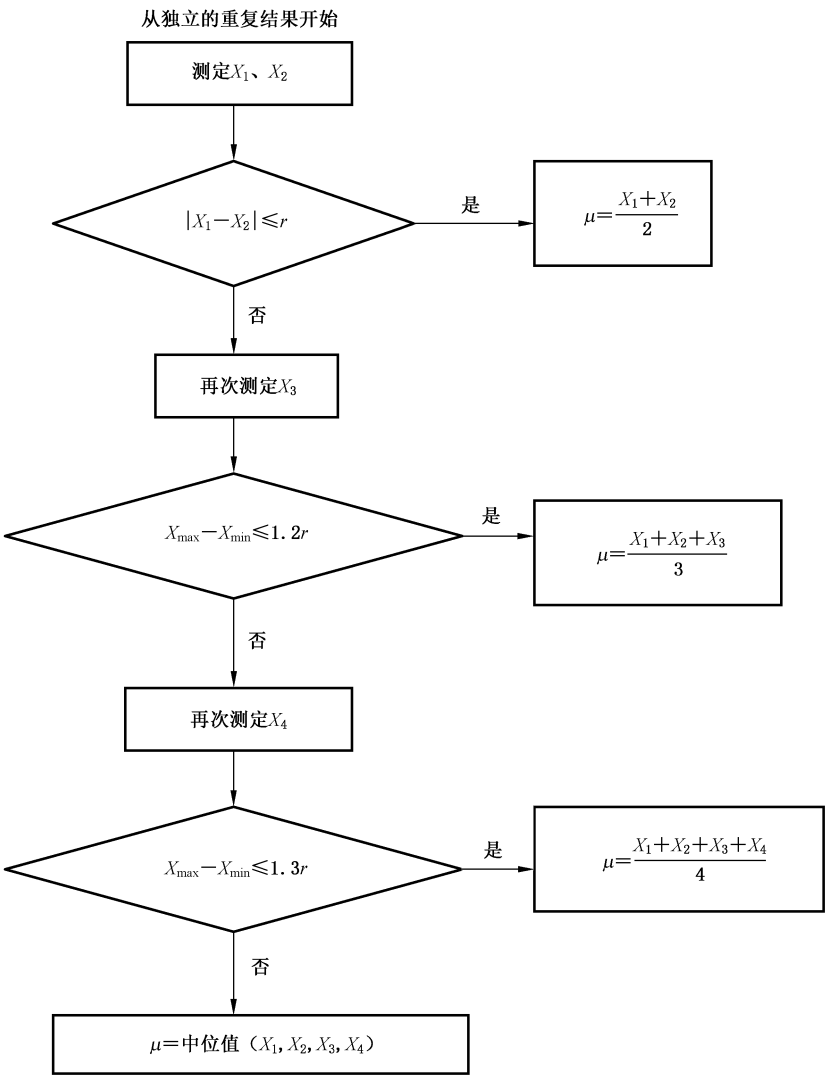
表 B.1 微波消解仪参考工作条件

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 2。

图 C.1 试样分析结果验收程序流程图

附 录 D  
(资料性附录)  
精密度试验用试样

8.2.1 中的精密度是 2018 年由 10 个实验室对 5 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 2。用于试验的试样见表 D.1。

表 D.1 精密度试验用试样

试样	汞含量(质量分数)/%
试样 1	0.000 085 5
试样 2	0.001 165
试样 3	0.000 415
试样 4	0.002 498
试样 5	0.005 342

