



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.72—2016

铁矿石 砷、铬、镉、铅和汞含量的测定 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

Iron ores—Determination of arsenic, chromium, cadmium, lead and mercury
content—Inductively coupled plasma-mass spectrometry method (ICP-MS)

2016-02-24 发布

2016-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本部分为 GB/T 6730 的第 72 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。

本部分主要起草单位:宁波检验检疫科学技术研究院、冶金工业信息标准研究院、防城港出入境检验检疫局、吉林出入境检验检疫局、武汉钢铁集团股份有限公司研究院、广东出入境检验检疫局、长沙矿冶研究院有限责任公司、上海宝钢工业技术服务有限公司。

本部分主要起草人:陈贺海、付冉冉、徐颖、黄世杰、任春生、应海松、陈自斌、罗明贵、芦春梅、闻向东、邵梅、钟志光、陈述、高静、陈海岚、张志勇。

铁矿石 砷、铬、镉、铅和汞含量的测定
电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

警告: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 的本部分规定了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定铁矿石中砷、铬、镉、铅和汞的方法。

本部分适用于天然铁矿石、铁精矿、烧结矿及球团矿,测定范围如表 1 所示。

表 1 本方法适用范围

待测元素	含量范围/(μg/g)
铬	1.8~244
砷	2.4~570
镉	0.05~10
汞	1.9~10
铅	0.3~3 170

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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

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 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

3 原理

试料采用高温密闭微波酸消解处理,处理后的溶液用稀硝酸稀释定容,采用⁴⁵Sc、⁷²Ge、¹¹⁵In 和²⁰⁹Bi 作内标,直接进行 ICP-MS 测定。

4 试剂

除另有规定外,分析用试剂应为优级纯或纯化至优级纯级别,水应符合 GB/T 6682 规定的二级水。

4.1 盐酸, $\rho=1.19$ g/mL。

4.2 氢氟酸, $\rho=1.13$ g/mL。

4.3 硝酸, $\rho=1.40$ g/mL。

4.4 硝酸,2+98。

4.5 铬、砷、镉、汞和铅标准储备液:均为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ (硝酸介质,介质体积浓度约为 5%),或使用有效期内有效标准物质配制。

4.6 ^{45}Sc 、 ^{72}Ge 、 ^{115}In 和 ^{209}Bi 标准溶液:1.0 $\mu\text{g/mL}$ (硝酸介质,介质体积浓度约为 5%)。

4.7 高纯氩气,纯度不小于 99.999 %。

5 仪器

5.1 常规设备器具

无特殊说明外,容量瓶和移液装置等实验室常规器具应符合 GB/T 12806 和 GB/T 12807 规定的 A 级。

5.2 电感耦合等离子体质谱仪

仪器参数及使用条件参照附录 A 要求,配耐氢氟酸进样系统。

5.3 高温压力微波消解炉

聚四氟乙烯(PTFE)耐高温压力密封消解罐(容积不大于 60 mL),其工作条件参照附录 A 要求。或其他具有同样功能的消解设备。

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高时,其粒度应小于 160 μm 。

6.2 预干燥试样的制备

充分混匀实验室试样,缩分法取样。按照 GB/T 6730.1 在 105 $^{\circ}\text{C} \pm 2$ $^{\circ}\text{C}$ 下干燥试样。

7 分析步骤

7.1 试料量

称取 0.1 g \pm 0.05 g 预干燥试样(见 6.2),精确至 0.000 1 g。

7.2 测定次数

参照附录 B 中的程序,对同一预干燥试样,至少独立测定 2 次,取其平均值。

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。

7.3 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 试料分解

将试料置于高温压力密封消解罐中，滴加几滴纯水预湿润，加入 2.5 mL 盐酸(见 4.1)，0.5 mL 氢氟酸(见 4.2)，1.0 mL 硝酸(见 4.3)，摇匀，待无明显气泡产生，将密封消解罐拧紧，放入高温压力微波消解炉(见 5.3)中。参照附录 A 的程序进行微波消解。消解程序结束后，冷却至室温，取出，打开消解罐，将消解后的溶液直接转移到 100 mL 聚四氟乙烯容量瓶中，用去离子水冲洗消解罐 3 次~5 次，合并至母液中，用硝酸(见 4.4)定容至刻度，混匀，作为待测液。

当试液中待测元素浓度超出校准曲线上限时，将试液稀释至校准曲线范围内(见表 2)。如样品中砷的质量百分含量在 0.010% ~ 0.057% 之间时，需稀释 10 倍。空白溶液同样处理，也稀释 10 倍。

7.5 校准曲线溶液的配制

按表 2 配制混合元素标准溶液系列，制备校准曲线，操作过程和试剂符合 GB/T 602 的规定。

表 2 混合校准曲线浓度 单位为微克每升

元素	标液											内标元素	内标元素浓度
	# 0	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7	# 8	# 9	# 10		
⁵² Cr	0	1	10	30	60	100	—	—	—	—	—	⁴⁵ Sc	10
⁷⁵ As	0	1	10	30	60	100	—	—	—	—	—	⁷² Ge	10
¹¹⁴ Cd	0	1	2	5	10	20	—	—	—	—	—	¹¹⁵ In	10
²⁰² Hg	0	—	—	—	—	—	2	5	10	15	20	²⁰⁹ Pb	10
²⁰⁸ Pb	0	1	10	30	60	100	—	—	—	—	—	²⁰⁹ Pb	10
注：介质为 2%(体积分数)硝酸。													

7.6 测定

按仪器说明书操作，待仪器稳定后，参照附录 A 中仪器条件参数优化，从内标进液管引入在线内标(⁴⁵Sc、⁷²Ge、¹¹⁵In、²⁰⁹Pb)，从进样管引入试剂空白液(见 7.3)、分析试液(见 7.4)和标准系列液(见 7.5)进行测定，不分先后。若测定结果超出校准曲线的浓度范围，应将试液稀释，再进行测定。

8 结果计算

8.1 待测元素含量的计算

试样中各元素的含量以质量分数 w 计，数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示，按式(1)计算：

$$w = \frac{(c - c_0)VK}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c —— 试料溶液中待测元素的浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

c_0 —— 空白溶液中待测元素的浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

V —— 试料溶液的体积，单位为毫升(mL)；

K —— 试料溶液的稀释倍数；

m —— 试料的质量，单位为克(g)。

计算结果大于或等于 10，以整数表示；小于 10，表示到小数点后 1 位；小于 1，保留 1 位有效数字。

8.2 结果的一般处理



8.2.1 精密度

本部分的精密度根据 GB/T 6379.2 对 8 个实验室和 5 个水平(参见附录 A)测试结果统计所得，由表 3 中回归方程式表示：

表 3 精密度

单位为微克每克

元素	重复性限 r	再现性限 R	重复性标准偏差 S_r	再现性标准偏差 S_R
Cr	$r=0.052 x_1+1.806 3$	$R=0.073 2 x_B+5.783 8$	$S_r=0.018 4 x_1+0.638 3$	$S_R=0.025 9 x_B+2.043 8$
As	$r=0.039 x_1+1.187 3$	$R=0.060 8 x_B+1.953 6$	$S_r=0.016 4 x_1+0.498 9$	$S_R=0.025 6 x_B+0.820 8$
Cd	$r=0.124 4 x_1+0.015 4$	$R=0.173 8 x_B+0.017 5$	$S_r=0.044 x_1+0.005 5$	$S_R=0.061 4 x_B+0.006 2$
Hg	$r=0.97 x_1-0.014 9$	$R=2.203 6 x_B-0.009 5$	$S_r=0.342 8 x_1-0.005 3$	$S_R=0.778 6 x_B-0.003 4$
Pb	$r=0.039 1 x_1+3.503 6$	$R=0.075 2 x_B+4.688 2$	$S_r=0.013 8 x_1+1.238$	$S_R=0.026 6 x_B+1.656 6$
注： x 是试样中待测元素质量分数。				

8.2.2 分析值的验收

分析方法的可靠性可使用认证标准样品(CRM)或标准样品(RM)进行验证。CRM/RM 的分析结果(μ_c)，并与标示值 A_c 比较。有两种可能：

a) $|\mu_c - A_c| \leq C$ 在这种情况下，报告结果与标示值之间在统计上无显著差异。

b) $|\mu_c - A_c| > C$ 在这种情况下，报告结果与标示值之间在统计上有显著差异。

式中：

μ_c —— CRM/RM 的最终分析结果；

A_c —— CRM/RM 的标示值；

C —— 取决于所使用 CRM/RM 类型而确定的值。

注 1：验证用认证标样的制备和认证，按 ISO 导则 35:2006 进行。

对于通过实验室间的试验项目认证的标准样品，按式(2)计算：

$$C = 2 \sqrt{S_R^2 + \frac{S_r^2}{n} + V(A_c)} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$V(A_c)$ —— 标示值 A_c 的方差(仅有一个实验室认证的 CRM，为 0)；

n —— 对 CRM/RM 进行重复测定的次数；

S_R 和 S_r 的定义见 8.2.1。

注 2：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。

每一个试验样分析结果的可接受性取决于相应 CRM 或 RM 的分析结果的可接受性。如果 CRM 或 RM 结果未通过正确度试验,相关试样结果就不能接受,应对该试样进行重新溶样测定。

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) 分析结果对应的编号;
- 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
(资料性附录)
仪器工作条件与试验样品

仪器工作条件与试验样品见表 A.1~表 A.3。

表 A.1 ICP-MS 工作条件

参数	参考范围
RF 功率/W	1 150
氩气流速/(L/min)	1.15
样品提升速度/(mL/min)	0.4
采样深度/mm	8.0
10 $\mu\text{g/L}$ 调谐液对应灵敏度/cps	$>8 \times 10^3 (^7\text{Li})$; $>2.0 \times 10^4 (^{89}\text{Y})$; $>1.2 \times 10^4 (^{205}\text{Tl})$
积分时间/s	Cr、As 和 Cd 为 0.1, Hg 和 Pb 为 0.3
扫描次数	3

表 A.2 微波消解样品的功率温度控制程序

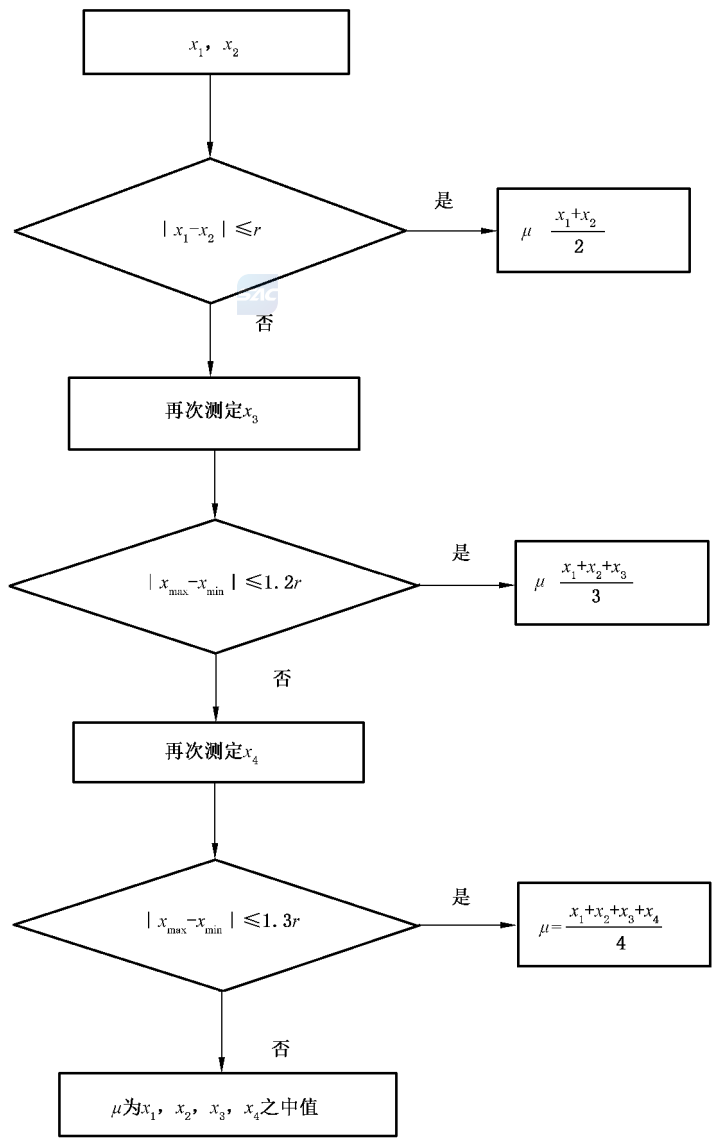
步骤	起始温度/℃	目标温度/℃	升/降温时间/min	温度保持时间/min
1	室温	155 \pm 5	约 5 *	2
2	155 \pm 5	190 \pm 10	约 5 *	约 20
3	190 \pm 10	室温	约 10 **	—
注: * ——不同类型设备取值有所不同; ** ——根据设备冷却功能不同,取值有所不同。				

表 A.3 试验用 5 个测试水平标准样品

编号	品名	生产国别	$w/\%$				
			Cr	As	Cd	Hg	Pb
JSS804-2	赤铁矿	日本	0.024 4	0.001 9	—	—	—
BS105	球团矿	英国	0.013 \pm 0.002	0.001 3 \pm 0.000 3	—	—	0.000 3
Euro680-1	铁矿	德国	0.005 \pm 0.001	0.057 \pm 0.003	—	—	0.317 \pm 0.008
ASCM-007	铁矿	澳大利亚	0.001 1 \pm 0.000 3	0.000 5 \pm 0.000 06	—	—	0.001 5 \pm 0.000 4
JK42	磁铁矿	瑞典	0.004 4	0.000 2	\leq 0.000 05	—	0.000 1

附录 B
(资料性附录)
试样分析值验收流程图

试样分析值验收流程图见图 B.1。从独立的重复结果开始。



注：r 见 8.2 中的定义。

图 B.1 试样分析值验收流程图