



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.81—2020

铁矿石 多种微量元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

Iron ores—Determination of multiple trace elements—
Inductively coupled plasma mass spectrometric method

2020-06-02 发布

2020-12-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
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 81 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:中华人民共和国青岛海关、青岛博正检验技术有限公司、中华人民共和国日照海关、广西柳州钢铁集团有限公司、中华人民共和国淄博海关、冶金工业标准信息研究院。

本部分主要起草人:孙灿、丁仕兵、管嵩、范玉、阮志勇、王子宏、余铁峰、陈自斌、许健、林令海、张永春、李健、许美玲、金伟、刘冰、袁晓鹰、胡首鹏、张彩丽。

表 2 (续)

单位为微克每升

检测元素	标准空白	标准溶液 1	标准溶液 2	标准溶液 3	标准溶液 4	标准溶液 5	标准溶液 6
Mo	0	0.5	5	15	30	60	100
Y	0	0.5	5	15	30	60	100
La	0	0.5	5	15	30	60	100
Ce	0	0.5	5	15	30	60	100
Pr	0	0.5	5	15	30	60	100
Nd	0	0.5	5	15	30	60	100
Sm	0	0.5	5	15	30	60	100
Eu	0	0.5	5	15	30	60	100
Gd	0	0.5	5	15	30	60	100
Dy	0	0.5	5	15	30	60	100
Ho	0	0.5	5	15	30	60	100
Er	0	0.5	5	15	30	60	100
Tm	0	0.5	5	15	30	60	100
Yb	0	0.5	5	15	30	60	100

4.7 质谱调谐液:1 $\mu\text{g/L}$ 锂、钇、铈、铈、铈的混合标准溶液,按 GB/T 602 配制或使用有证标准溶液。

4.8 混合内标溶液:10 mg/L 镧、铈、铈、铈、铈的混合标准溶液,按 GB/T 602 配制或使用有证标准溶液。

4.9 内标使用液(在线内标溶液):取 2.5 mL 混合内标溶液(见 4.8),用硝酸(见 4.4)定容至 50 mL,得到浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的标准内标使用液。

4.10 氩气:纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.11 氮气:纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5 仪器

分析中除非特别说明,使用通常实验室仪器。单标线容量瓶应符合 GB/T 12806 的规定。

5.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS):配备耐氢氟酸溶液雾化进样系统。仪器工作参数参见附录 A。

5.2 微波消解仪:工作参数参见附录 B。

5.3 分析天平:感量 0.1 mg 。

5.4 移液器:移液器量程 100 μL ,1 000 μL ,10 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 。

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,结果取其测定的平均值。

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 0.10 g 的预干燥试样(见 6.2),精确至 0.000 1 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

除不加待测样品外,其他均按照 7.4 进行空白试验,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 试样的消解

于试料中加入 7 mL 盐酸(见 4.1)、1 mL 氢氟酸(见 4.2)、2.5 mL 硝酸(见 4.3),摇匀,将密封消解罐拧紧,放入微波消解仪中。参照附录 B 中的微波消解工作条件进行微波消解。取出,冷却至室温,打开消解罐,将消解后的溶液直接转移到 100 mL 塑料容量瓶中,用水冲洗消解罐及盖 3 次~5 次,洗液合并至母液中,用硝酸(见 4.4)定容至刻度,混匀,静置待测。

7.5 定量测定

7.5.1 校准曲线的绘制

使用调谐液(见 4.7)调谐电感耦合等离子体质谱仪各项指标达到测定要求,依据仪器说明书建立分析程序,参见 A.1 建立电感耦合等离子体质谱仪工作参数,参见 A.2 选择测定元素及对应的内标元素,按浓度由低到高顺序对标准系列溶液进行测定,各被测元素信号强度与其内标元素信号强度值之比为该元素的响应值,以该响应值为纵坐标、浓度为横坐标绘制校准曲线。

7.5.2 样品溶液测定

按顺序依次对空白溶液、试样待测液进行测定,从校准曲线上查得的浓度即为试液中各元素的浓度。

8 结果计算及其表示

8.1 被测元素含量的计算

按式(1)计算被测元素的含量:

$$w_i = \frac{(c_i - c_0) \times V}{m} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- w_i ——试样中被测元素的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c_i ——试料溶液中被测元素的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- c_0 ——空白溶液中被测元素的浓度,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);
- m ——试样的称样质量,单位为克(g)。

当计算结果不小于 10 时,以整数表示;小于 10 时,表示到小数点后 2 位;小于 1 时,保留 2 位有效数字。数值修约按照 GB/T 8170 规则进行。

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 2019 年由 8 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 3。

表 3 方法的精密度 单位为毫克每千克

测定元素	含量	重复性限 r	再现性限 R
Pb	0.10~100	$r=0.049X+0.026$	$R=0.115X+0.037$
Cd	0.05~100	$r=0.057X+0.003$	$R=0.122X+0.006$
As	1.0~1 000	$r=0.038X+0.027$	$R=0.105X+0.217$
Hg	0.50~20	$r=0.056X+0.005$	$R=0.131X+0.002$
Ba	5.0~1 000	$r=0.063X+0.357$	$R=0.186X-0.417$
Co	0.15~100	$r=0.037X+0.134$	$R=0.141X-0.209$
Tl	0.10~100	$r=0.042X-0.001$	$R=0.107X+0.002$
Mo	2.0~100	$r=0.063X+0.016$	$R=0.161X-0.059$
Y	0.30~100	$r=0.049X+0.091$	$R=0.143X+0.067$
La	0.30~100	$r=0.052X+0.165$	$R=0.147X+0.232$
Ce	0.30~100	$r=0.048X+0.651$	$R=0.167X-0.934$
Pr	0.30~100	$r=0.063X+0.033$	$R=0.162X-0.097$
Nd	0.30~100	$r=0.061X+0.132$	$R=0.158X+0.337$
Sm	0.30~100	$r=0.057X+0.011$	$R=0.153X+0.017$
Eu	0.20~100	$r=0.075X+0.002$	$R=0.161X+0.003$
Gd	0.30~100	$r=0.057X+0.019$	$R=0.166X-0.057$

表 3 (续)

单位为毫克每千克

测定元素	含量	重复性限 r	再现性限 R
Dy	0.20~100	$r=0.067X+0.009$	$R=0.143X+0.011$
Ho	0.20~100	$r=0.081X+0.001$	$R=0.159X+0.003$
Er	0.30~100	$r=0.062X+0.012$	$R=0.137X+0.018$
Tm	0.30~100	$r=0.076X+0.002$	$R=0.163X-0.003$
Yb	0.30~100	$r=0.063X+0.003$	$R=0.138X+0.009$
注: X 为测试结果的平均值。			

8.2.2 分析结果的确定

按照附录 C 的步骤,根据式(1)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(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:

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

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。

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)

电感耦合等离子体质谱仪工作参数与待测元素及内标元素测定质量数

A.1 电感耦合等离子体质谱仪的工作参数见表 A.1。

表 A.1 电感耦合等离子体质谱仪工作参数

项目	工作参数	项目	工作参数
RF 发射功率	1 300 W	采样模式	全定量
雾化器	Mistflow	扫描方式	跳峰
雾化室温度	2 ℃	每点停留时间	0.1 s
炬管	2.5 mm 中心通道	测量点/峰	3
采样锥/截取锥	1.0/0.4 mmNi 锥	重复次数	3
蠕动泵转速	0.1 rps	元素积分时间	0.3 s
分析室真空度	2×10^{-4}	质谱计数模式	脉冲/模拟(P/R)
冷却器氩气流速	12 L/min	质量分辨率	0.65~0.8 amu
载气氩气流速	1.18 L/min	氧化物	<1.5%
采样深度	7.9 mm	双电荷	<2%
碰撞模式	He 模式	He 气流量	4.8 mL/min

A.2 待测元素及对应内标元素测定质量数见表 A.2。

表 A.2 待测元素及对应内标元素测定质量数

待测元素	²⁰⁸ Pb	¹¹¹ Cd	⁷⁵ As	²⁰¹ Hg	¹³⁷ Ba	⁵⁹ Co	²⁰⁵ Tl
内标元素	²⁰⁹ Bi	¹¹⁵ In	⁷² Ge	²⁰⁹ Bi	¹¹⁵ In	⁷² Ge	²⁰⁹ Bi
待测元素	⁹⁵ Mo	⁸⁹ Y	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm
内标元素	¹⁰³ Rh	¹⁰³ Rh	¹⁵⁹ Tb	¹⁵⁹ Tb	¹⁵⁹ Tb	¹⁵⁹ Tb	¹⁵⁹ Tb
待测元素	¹⁵³ Eu	¹⁵⁷ Gd	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb
内标元素	¹⁵⁹ Tb	¹⁵⁹ Tb	¹⁵⁹ Tb	¹⁵⁹ Tb	¹⁵⁹ Tb	¹⁷⁵ Lu	¹⁷⁵ Lu

附 录 B
(资料性附录)
微波消解仪的工作参数

微波消解仪的工作参数见表 B.1。

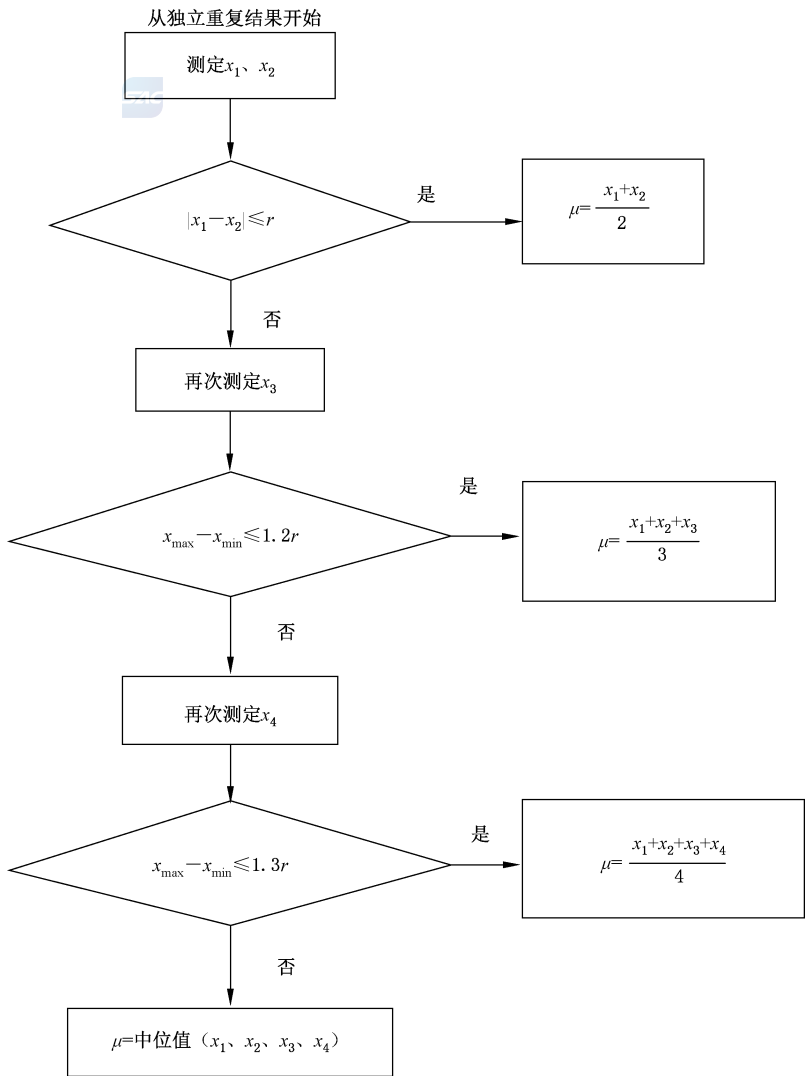
表 B.1 微波消解仪的工作参数

步骤	温度/℃	保持时间/ min	升温斜率/ (℃/min)	保护压力/kPa
1	120	3	20	1 500
2	150	10	10	1 500
3	180	10	10	1 500
4	200	30	10	1 500



附 录 C
(规范性附录)
试样分析结果接受程序流程图

试样分析结果接受程序流程图见图 C.1。



注：r 为重复性限，见表 3。

图 C.1 试样分析结果接受程序流程图