



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.63—××××
代替 GB/T 14949.2-1994

铁矿石 铝、钙、镁、锰、磷、硅和钛含量 的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

Iron ores — Determination of aluminum, calcium, magnesium, manganese, phosphorus, silicon and titanium content — Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method

(ISO 11535:2006, MOD)

(征求意见稿)

(草案)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 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

本标准按照 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准代替 GB /T 6730.63—2006《铁矿石 铝、钙、镁、锰、磷、硅和钛含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》。与 GB /T 6730.63—2006 相比较，除编辑性修改外，主要技术内容变化如下：

- 1 范围中测定范围变化；
- 5.6 增加亦可直接使用市售有证标准溶液；
- 7.2 中预干燥试样的制备温度范围由 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 变更为 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ；
- 8.4.1 中预熔步骤进一步细化；
- 9.4.1 重复性和允许偏差回归方程式变化；
- 对附录 A、C 进行了修改。

本标准修改采用重新起草法修改采用 ISO 11535: 2006《Iron ores—Determination of various elements—Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method》。与 ISO 11535:2006 的技术内容变化如下：

——5.6 中的 Si、Al、Mg、Ti 标准溶液的配制方法有变化：硅标准溶液的配制中加 20mL 盐酸酸化，本标准不加盐酸酸化；铝标准溶液的配制用酸溶，本标准加 25mL 的氢氧化钠溶液（200g/L）溶解金属铝完全后，用盐酸酸化；镁标准溶液的配制用高纯度金属镁，本标准用高纯氧化镁；钛标准溶液的配制用盐酸溶解高纯度金属钛，本标准用硫酸溶解高纯度金属钛，并用硫酸（1+9）稀释；

- 5.6 增加亦可直接使用市售有证标准溶液；
- 6.3 中分析用铂或铂合金坩埚的容积有变化：最小容积为 40mL，本标准中最小容积为 30mL；
- 5.8 中元素的分析推荐谱线有增加：增加了钙元素的 315.89nm、镁元素的 285.21nm、锰元素的 293.93nm、磷元素的 185.89nm 和 213.62^bnm、钛元素的 323.45nm 的分析谱线；
- 8.4.1 中预熔步骤进一步细化；
- 9.4.4 中有效数字的修约 a)、b)、c) 中第五位改为第四位，第四位改为第三位，第六位改为第五位。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由冶金工业信息标准研究院归口。

本标准起草单位：

本标准起草人：

本标准主要起草人：

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB /T 6730.63-2006

铁矿石 铝、钙、镁、锰、磷、硅和钛含量的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

警示——使用本文件的人员应具有正规实验室工作实践经验。本文件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规规定的条件。

1 范围

本文件规定了电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）测定铝、钙、镁、锰、磷、硅和钛含量。本文件适用于天然铁矿石、铁精矿和块矿，以及烧结矿产品下列元素的测定，各元素测量范围见表1。

表 1 元素及测定范围

分析元素	测定范围（质量分数）/%
Al	0.07~3.30
Ca	0.012~6.80
Mg	0.008~1.90
Mn	0.012~1.70
P	0.011~1.60
Si	0.44~9.40
Ti	0.018~0.17

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6682 分析实验室用水规范和试验方法

GB/T 6730.1 铁矿石化学分析方法 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 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试料用碳酸钠-四硼酸钠混合熔剂熔融，用盐酸溶解浸出冷却后的熔块，低温加热使之分解，稀释到规定体积。用 ICP 光谱仪测量溶液中待测元素的强度，根据标准溶液制作的校准曲线计算出元素最终含量。

5 试剂

除另有说明，在分析中仅使用认可的分析纯及以上试剂和符合 GB/T 6682 规定的二级及二级以上蒸馏水或纯度相当的水。

5.1 氧化铁粉 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 99.99\%$)。

5.2 无水碳酸钠，优级纯。

5.3 无水四硼酸钠，优级纯。

5.4 盐酸， ρ 约为 1.19 g/mL，优级纯。

5.5 盐酸，1+1。

5.6 标准储存溶液

5.6.1 磷标准储存溶液，1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

称取 4.3936 g 于 110°C 干燥至恒量的基准磷酸二氢钾于 400mL 烧杯中，加 200 mL 的水，溶解完全后移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.6.2 锰标准储存溶液，1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

称取 1.0000g 已除去表面氧化物的金属锰 (>99.9%) 于 250mL 烧杯中，加 20 mL 盐酸 (5.5)，加热至溶解完全，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.6.3 镁标准储存溶液，1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

称取 1.6582 g 经 850°C 灼烧 30 min 并在干燥器中冷却至室温的氧化镁 (>99.9%)，置于 250mL 烧杯中，加入 20 mL 盐酸 (5.5)，加热溶解完全，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至

刻度，混匀。

5.6.4 硅标准储存溶液，1000 µg/mL。

称取 2.1393 g 预先经 1000°C 灼烧 45 min，并于干燥器中冷却至室温的二氧化硅 (>99.9%)，置于加有 5g 无水碳酸钠的铂坩埚中，混匀，在 1000°C 的高温炉中熔融 15min。用 100mL 的温水在聚四氟乙烯烧杯中加热溶解熔融物，冷却至室温，移入 1000mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，贮于聚乙烯瓶中。

5.6.5 铝标准储存溶液，1000 µg/mL。

称取 1.0000 g 金属铝 (99.99 %) 置于 250mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 25mL 的氢氧化钠溶液 (200g/L)，加热溶解完全后，用盐酸 (5.5) 中和并过量 20mL，煮沸至溶液清亮，冷却至室温，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.6.6 钛标准储存溶液，1000 µg/mL。

称取 1.0000 g 的高纯金属钛 (>99.95%) 于 400mL 的烧杯中，加 100mL 硫酸 (1+9)，盖上表面皿，加热溶解。待溶解完全后，加几滴过氧化氢，煮沸分解过量的过氧化氢。冷却至室温，移入 1000 mL 容量瓶中，用硫酸 (1+9) 稀释至刻度，混匀。

5.6.7 钙标准储存溶液，1000 µg/mL。

称取 2.4972 g 在 110°C 下干燥至恒量的碳酸钙 (>99.99%) 于 250mL 烧杯中，盖上表面皿，缓慢加 20mL 盐酸 (5.5)，加热至溶解完全，煮沸驱尽二氧化碳，冷却至室温，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

注 1：为了方便配制校准曲线，可将铝、钙、镁、锰、磷、硅、钛元素的标准储存液稀释为 100 µg/mL 的标准溶液。

亦可直接使用市售有证标准溶液。

5.7 校准和校准溶液

校准溶液被定义为绘制分析元素校准曲线所要求的溶液，其在溶液中的浓度范围，以微克每毫升来表示，它取决于仪器的性能参数和线性灵敏度。要覆盖表 1 所示的浓度范围至少需要 8 种溶液。对于浓度范围窄的试样，校准溶液必须包括有效区，如果溶液中元素浓度超过 $5000 \times DL$ ，必须另外绘制校准

曲线以包括该范围。

在非线性情况下，使用次灵敏线或者使用适当稀释的试样溶液和校准溶液。

注 2：对于表 2 所示推荐谱线，按附录 A 推荐方法制备的校准溶液应与性能试验值相一致。

为了符合试样与校准溶液之间相类似的要求，校准溶液必须加相应量的铁、助熔剂和酸。对于每个校准溶液，遵循 8.4.1 中推荐的步骤，用相当于试样中铁量的氧化铁（5.1）代替试料。在最终稀释到 200 mL 以前，加入校准溶液浓度所需的标准溶液和盐酸（5.5）以获得最终比较一致的酸浓度（40mL 1+1 稀释的盐酸）。

另外，为了符合试验的一致性，制备校准溶液和试料时应使用同一瓶试剂，以使它们的试剂差别减小到最小。

6 仪器

6.1 单刻度移液管和单刻度容量瓶，符合 GB/T 12808 和 GB/T 12806 的规定。

6.2 分析天平，能够精确地称至 0.0001 g。

6.3 铂或铂合金坩埚，最小容量为 30 mL。

6.4 煤气喷灯，具有合适的燃料 / 氧化流比，可提供最低温度为 500℃。

6.5 高温炉，可提供不低于温度为 1020℃ 的工作温度。

6.6 电热磁力搅拌器。

6.7 搅拌磁子，10 mm 长，涂有聚四氟乙烯。

6.8 电感耦合等离子体光谱仪

可以使用任何型号的 ICP 光谱分析仪，只要在测定之前，按制造商的说明进行初始设定，并按 8.4.2.2 进行性能试验。

表 2 列出推荐的分析谱线。这些谱线不受基体元素明显干扰，但是在采用之前，应仔细评价光谱干扰、背景和离子化，如果得不到建议的性能参数表明可能有干扰。

如表 3 显示了背景等效浓度（BEC），对于浓度小于或等于该浓度的试料的分析，在校准和分析

之前，应先仔细评价所选择的具体谱线的背景校准。

表 2 推荐的分析谱线

分析元素	波长/nm
Al	396.15 或 308.22
Ca	393.36 或 317.93 或 315.89
Mg	279.55 或 279.08 或 285.21
Mn	257.61 或 293.93
P	178.29 ^a 或 185.89 或 213.62 ^b
Si	251.61 或 288.16
Ti	334.94 或 336.12 或 323.45

a 必要时检查和校准 Mn 干扰。

7 取样和制样

7.1 实验室样品

用于分析的实验室试样，应按 GB /T 10322.1 取样后制备成粒度小于 100 μm 的样品。对于化合水或易氧化物的含量高的矿石，应采用粒度小于 160 μm 的样品。

注 3：关于化合水和易氧化物的含量较高的规定见 GB/T 6730.1。

7.2 预干燥试样的制备

将实验室样品充分混匀，采用份样缩分法采取试样。按 GB/T 6730.1 中规定在 105 °C ± 2 °C 下干燥试样（这就是预干燥试样）。

8 分析步骤

8.1 测定次数

对一个预干燥试样，按附录 C 至少独立分析二次。

注 4：“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。

8.2 试料量

称取 0.50 g（准确到 0.0002 g）按 7.2 制备的预干燥试样。

注 5：试样应迅速称取，以免重新吸湿。

8.3 空白试验和验证试验

每次操作,都应在相同条件下与试样一起平行分析一个同类型矿石认证标准样品和进行一个空白试验。认证标准样品的预干燥试样应按 7.2 的规定制备。

关于空白试验,应使用与试样相同量的氧化铁(5.1)代替试样。

注 6: 认证标准样品和试样应属于同一类型,两种物质的性质应充分相似以确保在分析过程中不出现明显的变化。当没有认证标准样品时,可使用其他标准样品。

同时分析几个试样时,如果分析步骤相同,所用试剂来自同一试剂瓶,可做一个空白试验。

同时分析几个相同类型的矿石试样时,可使用一个认证标准样品。

8.4 测定

8.4.1 试料分解

预置 0.80g 碳酸钠(5.2)于铂或合适的铂合金坩埚(6.3)中,将试料(8.2)置于坩埚中,用铂丝或不锈钢丝充分混匀。加入 0.40 g 四硼酸钠(5.3),用金属棒再次混匀。预熔混合物使之均匀。

可以使用带有金属夹持器进行手工搅拌的煤气喷灯或高温炉来进行预熔操作,首先使坩埚温度达到 350 °C 至 400 °C (稍暗红火色),加热 2 min~3 min 后,将温度升至 800°C~900°C,预熔至混合物完全变成液体,无气泡。在 5min 内进行高温熔融。

预熔后,将坩埚放入 1020 °C 的高温炉中熔融 15min。取出坩埚,轻轻转动坩埚以使熔融物凝固。冷却,将搅拌磁子(6.7)放入坩埚中,将坩埚置于 250 mL 低壁烧杯中,于坩埚中加入 40 mL 盐酸(5.5),加入 30mL 水;盖上表面皿,在磁搅拌器-电热板上边搅拌边加热,浸取溶液的温度应保持在约 70°C,直至熔融物完全溶解。

注 7: 如果不用磁力搅拌器,应采用手工搅拌在玻璃烧杯中浸取。

取出坩埚和搅拌磁子,用水冲洗干净。溶液冷却后立即移入 200mL 单刻度容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

注 8: 应立即将浸取溶液移入 200mL 容量瓶中,加水至近刻度以避免产生沉淀。

注 9: 建议稀释至 200mL,使溶液中元素浓度与表 3 中规定的性能试验数字相一致。高浓度试验溶液也可能需要再

稀释以满足高浓度范围内仪器的线性响应。在这种情况下，校准溶液的稀释比例与此相同。

注 10：如果仪器与性能测试值相符，没有必要采用内标如钇或钪来改善性能。

8.4.2 光谱仪的调节

8.4.2.1 一般要求

首先应按制造商的建议和实验室定量分析操作来初始调节 ICP 光谱仪（6.8）。

8.4.2.2 性能试验

性能试验的目的是评价 ICP 光谱仪性能参数，使所有型号的光谱仪都能在相等条件下操作，以便比较产生的数据。

试验基于以下三个参数的确定：

—检测限（DL）；

—背景等效浓度（BEC）；

—短期精度（RSDN_{min}）。

关于这些术语的定义和评价的程序给出在附录 B 中。

尽量完善优化每一轮的仪器参数，如有必要应尽可能多地进行仪器操作次数，直至所得数值低于表 3 中数字为止。试样溶液中元素浓度高于 $5000 \times DL$ 时，RSDN 是唯一需要评价的性能参数，测量值应低于表 3 中 RSDN_{min} 值。

表 3 建议的性能参数

元素	DL/ ($\mu\text{g/mL}$)	BEC/ ($\mu\text{g/mL}$)	RSDN _{min} /%
Al	0.04	2.46	0.87
Ca	0.02	1.04	1.04
Mg	0.03	0.38	0.75
Mn	0.01	0.29	0.89
P	0.07	2.15	1.04
Si	0.07	2.67	0.95
Ti	0.01	0.24	0.78

8.4.3 测量

8.4.3.1 校准溶液

先使用零校准溶液，并按浓度增大的顺序吸入校准溶液，在每次吸入溶液之间吸入去离子水。至少重复测定二次，取两个读数的平均值。

注 11：最初校准建立后，使用两点再校正程序进行常规分析。此种情况下，按 9.3 规定进行。

8.4.3.2 试验溶液

吸入校准溶液测量后，立即进行第一个试验溶液的操作，然后是认证标准样品（CRM）。然后再次吸入试验溶液和标准样品。每次测定之间吸入去离子水。试验溶液和标准样品至少应重复进行两次。

9 结果计算

9.1 校准曲线

从校准溶液测出的强度值对其元素的相应浓度绘制校准曲线。

根据读出试验溶液的强度值从校准曲线中分别计算各自的浓度值。

如果发现存在光谱干扰，应按 9.2 规定进行修正。

使用统计程序（例如最小二乘法）得出校准曲线，计算机控制的光谱仪一般都有此程序，相关系数和所得均方根（RMS）值应在实验室验证指标之内。

注 12：如果使用校准曲线漂移校正程序后立即进行试样的分析，可以按 9.3 规定操作。

9.2 光谱干扰的修正

建议使用合成标准溶液作为对光谱干扰的修正方法，程序如下：

使用二元（铁加助熔剂和分析物）合成溶液系列对分析物元素（“i”）绘制校准曲线。只要校准溶液（附录 C）的制备是独立二元的，可以使用该溶液。

使用分析物的校准曲线，用测量二元（铁加助熔剂）和干扰元素（“j”）合成溶液系列的强度来测定分析物（“i”）的可能干扰元素（“j”）的表观含量。

干扰元素的实际含量（ X_j ）和干扰元素的表观含量（ X_{ij} ）两者之间的关系用最小二乘法按式（1）计算。

$$X_{ij} = I_{ij} \cdot X_j + b \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

I_{ij} —分析物（i）中元素（j）的光谱干扰系数；

b—常数（非常小）。

I_{ij} 值是通过各个干扰元素对 i 元素的分别干扰测定来确定的。

有干扰元素修正时，每一元素含量，应按式（2）计算，用质量分数表示。

$$X_i = \frac{(\rho_1 - \rho_0)V}{m \times 10^6} \times 100 - \sum W_j I_{ij} \quad \dots\dots\dots (2)$$

当 $V=200\text{mL}$ 时，按式（3）计算，用质量分数表示。

$$X_i = \frac{(\rho_1 - \rho_0)200}{m \times 10^6} \times 100 - \sum W_j I_{ij} = \frac{(\rho_1 - \rho_0)}{50m} - \sum W_j I_{ij} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

X_i —元素（分析物）含量（质量分数数值以 %）表示；

m —试料质量，单位为克（g）；

ρ_1 —试样溶液中分析物的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；

ρ_0 —空白试验溶液中分析的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；

W_j —试样中干扰元素的质量分数，%；

I_{ij} —干扰元素（j）对试样分析物（i）的光谱干扰系数，相当于干扰元素 1% 时分析物的质量分数，%；

V —校正和试验溶液的最终体积（建议 200 mL，见 7.4），单位为毫升（mL）。

光谱干扰的过度修正是不可取的。允许最大的修正值大约为验证中分析物含量重复性误差的 10 倍。如果修正值大于此数，该修正不适用于 ICP 分析。

注 12：如果没有元素干扰，包括在公式（2）中干扰元素的质量分数 W_j 项等于零。

注 13：当建议的最终校准溶液体积 $V=200\text{mL}$ 和不存在干扰元素时，公式（2）可简化为：

$$X_i = \frac{\rho_1 - \rho_0}{50m}$$

9.3 校准曲线（漂移校正）的标准化

校准曲线的定期检查和校正，按如下操作进行：

取两份校准溶液，即分析物含量最低和最高的。

在绘制的校准曲线中，测定这两种校准溶液的强度，按公式（4）和（5）计算校正系数 α 和 β 。

$$\alpha = \frac{I_{H0} - I_{L0}}{I_H - I_L} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\beta = I_{L0} - \alpha I_L \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

I_{H0} —高含量校准溶液的初始测量强度；

I_{L0} —低含量校准溶液的初始测量强度；

I_H —高含量校准溶液在一定间隔后的测量强度；

I_L —低含量校准溶液在一定间隔后的测量强度。

测定的试样溶液强度应使用校正系数 α 和 β 校正，公式如下：

$$I_C = \alpha \cdot I + \beta \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

I_C —经校正后的强度值；

I —测定强度值。

在下次校正前，同一批分析中应使用相同的 α 和 β 值。

注 14：标准化频率取决于仪器的特性。一般，30min 或每隔 10~20 个试样，用相同的校准溶液校正校准曲线。

注 15：校正后的强度值 (I_C) 用来计算分析物含量，该计算通常由计算机来完成。

9.4 结果的一般处理

9.4.1 精密度

本分析方法的精密度由表 4 中回归方程式表示（见附录 D 和附录 E）。

表 4 精密度函数关系式

元素	r	R
Al	0.0227X+0.0042	0.0581X+0.0057
Ca	0.0613X ^{0.6272}	0.0862X ^{0.5968}
Mg	0.0643X+0.0001	0.0908X ^{0.8682}
Mn	0.0539X+0.0008	0.0596X+0.0039
P	0.0286X ^{0.6185}	0.1809X ^{0.00649}
Si	0.0434X ^{0.4234}	0.0001X+0.0681
Ti	0.01251X ^{0.4069}	0.00931

9.4.2 分析结果的确定

使用附录 C 中步骤，根据式(6)计算独立的重复结果，与重复性限 r 作比较，确定最终分析结果。

9.4.3 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 9.4.2 中规定的相同步骤报告结果后，按式（3）计算：

$$\mu_{1,2} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

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；

$\mu_{1,2}$ —最终结果的平均值。

如果 $|\mu_1 - \mu_2| \leq R$ ，最终结果是一致的。

9.4.4 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）进行验证。RM/CRM 的分析结果（ μ_c ），与标准值（ A_c ）比较，有两种可能：

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

b) $|\mu_c - A_c| > C$ 在这种情况下，报告结果与标准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 的标准值；

C —其值取决于所使用 CRM 或 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（8）计算：

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

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 或 RM 样品标准值的不确定度。

9.4.5 最终结果的计算

最终结果是试样可接受分析值的算术平均值，或者是按照附录 C 中规定进行操作测得的值，按照

GB/T 8170 的规定修约。质量分数低于 1%，最终结果修约到小数点后第三位。对于含量高于 1%，将最终结果修约至小数点后第二位。

9.5 氧化物换算系数

元素质量分数和氧化物浓度的换算系数如表 5 所示。

表 5 转换元素含量为氧化物含量系数

元素	氧化物	转化系数
Al	Al ₂ O ₃	1.8895
Ca	CaO	1.3992
Mg	MgO	1.6583
Mn	MnO	1.2912
P	P ₂ O ₅	2.2914
Si	SiO ₂	2.1393
Ti	TiO ₂	1.6683

10 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 样品标识、实验室名称和试验日期；
- b) 引用标准；
- c) 结果与表示形式；
- d) 测定中发现的异常现象；
- e) 在测定过程中注意到的任何特性和本文件中没有规定的可能对试样和认证标准物质的结果产生影响的任何操作。

附录 A
(资料性附录)
建议的校准曲线的溶液浓度

	Ca			Mg			Mn			Al			Si			Ti			P			HCl 体积 /mL
	1000μg/mL溶液体积/mL	μg/mL	g%	1000μg/mL溶液体积/mL	μg/mL	g%	1000μg/mL溶液体积/mL	μg/mL	g%	1000μg/mL溶液体积/mL	μg/mL	g%	1000μg/mL溶液体积/mL	μg/mL	g%	1000μg/mL溶液体积/mL	μg/mL	g%	1000μg/mL溶液体积/mL	μg/mL	g%	
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	40
2	0.05	0.25	0.01	0.05	0.25	0.01	0.10	0.50	0.02	0.50	0.10	0.05	2.50	0.01	0.05	0.05	0.25	0.01	0.05	0.25	0.01	39.9
3	15.00	75.00	3.00	0.25	1.25	0.05	5.00	7.50	1.00	5.00	1.00	10.00	50.00	2.00	2.00	0.20	1.00	0.40	0.25	1.25	0.05	39.1
4	25.00	125.00	5.00	2.50	12.50	0.50	7.50	37.50	1.50	10.00	2.00	1.00	5.00	0.20	2.00	0.40	2.00	0.08	1.00	5.00	0.20	38.7
5	5.00	25.00	1.00	5.00	25.00	1.00	2.50	12.50	0.50	0.25	1.25	0.05	7.50	37.50	1.50	0.10	0.50	0.02	0.50	2.50	0.10	39.5
6	1.00	5.00	0.20	10.00	50.00	2.00	0.20	1.00	0.04	15.00	75.00	3.00	5.00	25.00	1.00	0.75	3.75	0.15	7.50	37.50	1.50	38.6
7	0.15	0.75	0.03	0.50	2.50	0.10	0.50	2.50	0.10	0.50	2.50	0.10	30.00	150.00	6.00	2.50	0.50	0.10	0.10	0.50	0.02	38.9
8	0.25	1.25	0.05	1.00	5.00	0.20	12.50	62.50	2.50	20.00	100.00	4.00	2.50	12.50	0.50	0.15	0.75	0.03	2.50	12.50	0.50	39.1
9	0.50	2.50	0.10	0.15	0.75	0.03	10.00	50.00	2.00	2.50	12.50	0.50	20.00	100.00	4.00	0.25	1.25	0.05	5.00	25.00	1.00	39.1
10	40.00	200.00	8.00	15.00	75.00	3.00	15.00	75.00	3.00	25.00	125.00	5.00	40.00	200.00	8.00	1.00	5.00	0.20	10.00	50.00	2.00	36.3

注1 所有溶液需包含0.5g的Fe₂O₃ (1750 μg/mL), 1.2g的助熔剂及足量的HCl(5.5)以确保最终酸溶液为40mL。

注2 溶液容量为200mL

注3 为保证操作方便且准确, 可以从1000 μg/mL的从被溶液中制备100 μg/mL或10 μg/mL的溶液。

a. 样品等效浓度

附录 B
(规范性附录)
等离子体光谱仪性能试验

B.1 目的

本附录中给出的性能试验目的在于使用不同类型的仪器对等离子体光谱仪的性能进行适当的测定，允许不同的仪器使用不同的操作条件，但等离子体光谱仪最终能产生一致的结果。

整个性能试验步骤用三个基本参数考核：检测限(DL)，背景等效浓度(BEC)和短期精密度(RSDN)。

对于试样溶液中元素浓度高于 5000×DL，RSDN 是唯一的需要评价的性能参数。

需要试验的元素列入表 B.1。

表 B.1 建议分析线和评价的检测限

元素	波长/nm	DL/ (μg/mL)
Al	396.15/308.22	0.03
Ca	393.36	0.001
Ca	317.93 ^a	0.04
Mg	279.08 ^a	0.1
Mg	279.55	0.008
Mn	257.61	0.01
P	178.29	0.1
Si	251.61/288.16	0.07
Ti	336.1	0.006

a 用于高含量的次灵敏线

B.2 术语和定义

B.2.1 检测限 (DL)：当元素产生最小浓度信号时，可以认为超出了任何带有一定规定等级的伪背景信号；另一方面，元素浓度产生信号是背景水平值标准偏差的三倍。

B.2.2 背景等效浓度 (BEC)：是产生与背景强度值相等的净强度相当于分析物的浓度；是对给定波长灵敏度的度量。

B.2.3 短期精密度 (RSDN)：在测定条件下所得仪器的一系列读数的相对标准偏差。

B.3 参比溶液

应制备三个含有 4000 μg/mL 碳酸钠，2000 μg/mL 四硼酸钠，1504 μg/mL 铁，在体积分数为 10% 盐酸和所有需要试验的元素浓度等级为 0×DL (空白)，10×DL，和 1000×DL。

制备参比溶液的 DL 值可以是实验室值或是表 B.1 中给出的估计值。

关于大小顺序，向同一容量瓶中分别增加每一元素的浓度。另一方面，应制备含有全部 7 种元素浓度是要求的最浓溶液两倍的贮存溶液；向原盛有助溶剂、铁和酸溶液的三个容量瓶中加入稀释 10 倍的等份试样。

B.4 程序 (该程序用于每一试验元素的操作)

应按制造商的建议和实验室的定量分析的实践经验对等离子体光谱仪进行最初的调节。吸入空白液并取 10 次强度读数。对另外两种参比溶液重复此操作。

使用式 (B.1) 计算分析曲线的斜率：

$$M = C_2 / (I_2 - I_b) \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

M——分析曲线的斜率；

C₂——第二个参比溶液的浓度，比检测限高一级；

I_2 ——第二个参比溶液 10 次原始强度读数的平均值；

I_b ——空白溶液 10 次强度读数的平均值。

使用下列公式 (B.2) 计算 DL:

$$DL = 3S_b M \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

DL——检测限, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

S_b ——是 10 次空白强度读数的标准偏差。

使用式 (A.3) 计算 BEC:

$$BEC = M \times I_b \quad \dots\dots\dots (B.3)$$

式中:

BEC——背景等效浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)。

按式 (B.4) 从原始平均强度 (I_3) 与空白平均强度 I_b 的差值来计算参比溶液 3 的净平均强度 (IN_3), 如下:

$$IN_3 = I_3 - I_b \quad \dots\dots\dots (B.4)$$

式中 IN_3 是溶液 3 (DL 的 1000 倍) 的净平均强度。

$RSDN_{\min}$ 是元素浓度为 $1000 \times DL$ 参比溶液 3 的估计值。

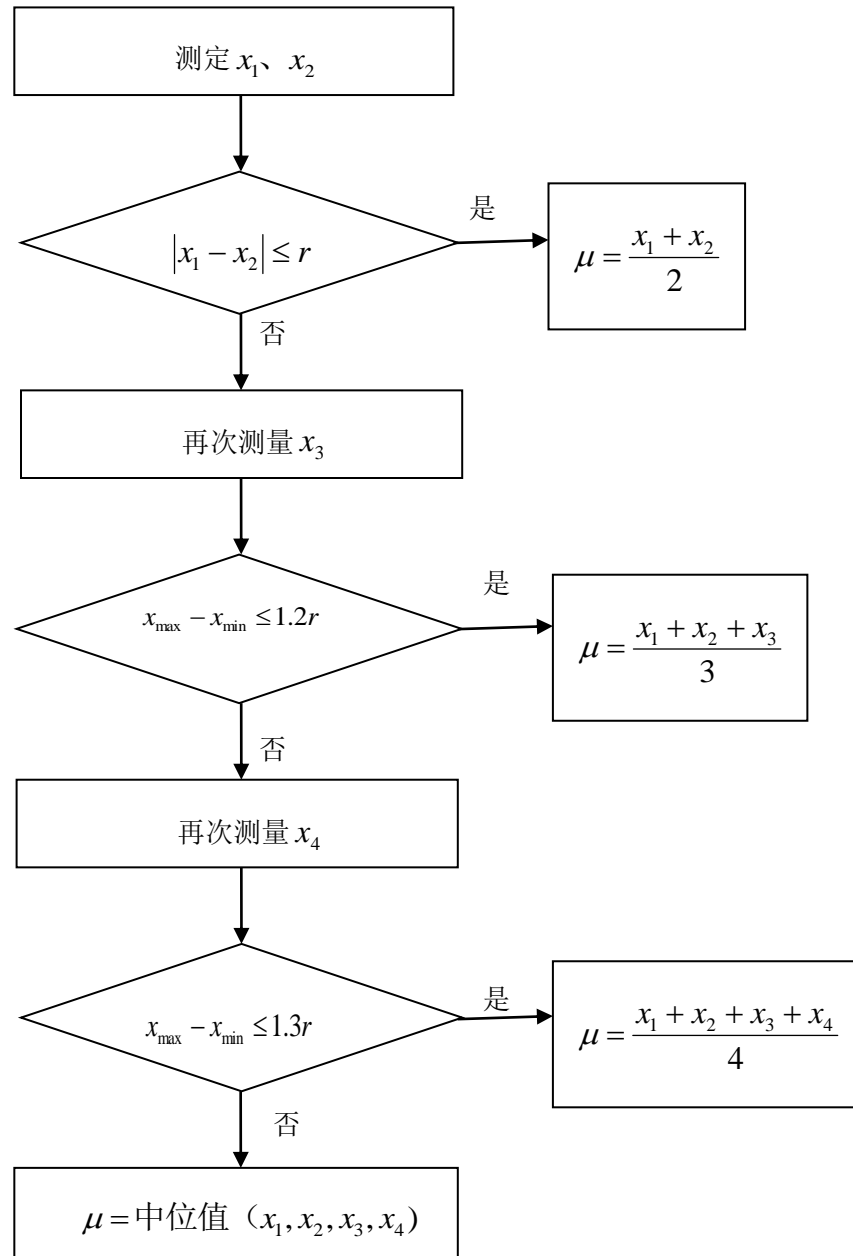
按式 (B.5) 计算参比溶液 3 ($1000 \times DL$) 的净强度相对标准偏差。

$$RSDN_{\min} = \frac{\sqrt{(S_3^2 + S_b^2)}}{IN_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (B.5)$$

式中 S_3 是参比溶液 3 的 10 次强度读数的标准偏差。

附录 C
(规范性)
试验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。

图C.1 试样分析结果接受程序流程图

附录 D
(资料性附录)
重复性和允许偏差方程式的推导

9.4.1 中的方程式是 1993~1994 年间 2 个国家的 8 个实验室对 8 个铁矿石试样进行国际分析试验的结果推导得出的。

精密度数据的处理后的图表列于附录 E。

所分析试样列于表 D.1 中。

注 1: 国际试验报告和分析结果的数理统计报告(文档 ISO/TC 102/SC 2N 1213, 1984 年 9 月)可从 ISO/TC 102/SC 2 或 ISO/TC 102 的秘书处获得。

注 2: 数理统计分析是按 ISO 5725: 1994《测试方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测试方法重复性和可再现性的基本方法》的原理进行的。

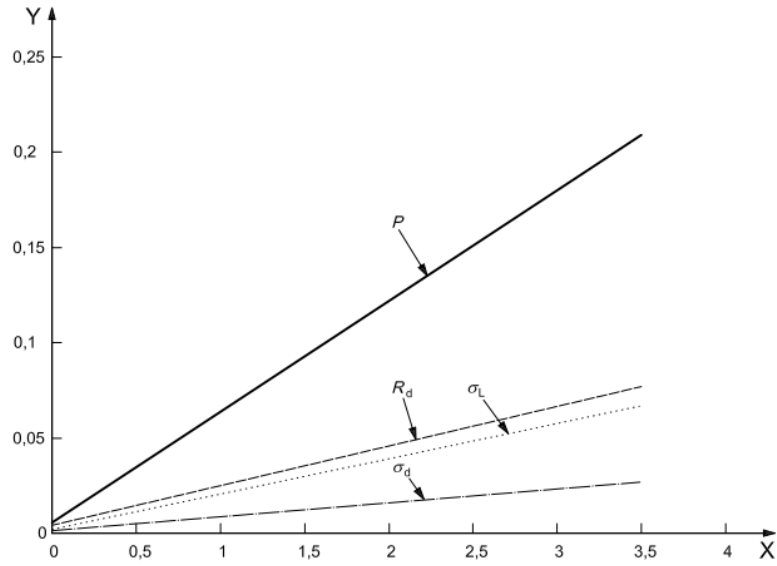
表 D.1 分析试样的元素含量

样品	元素含量(质量分数)/%						
	Al	Ca	Mg	Mn	P	Si	Ti
Sehefferville	0.514	0.029	0.021	0.791	0.055	3.780	0.0270
Euro standard678-1	0.273	3.995	0.593	0.076	1.612	1.735	0.131
Andalussa	0.761	4.087	0.273	1.725	0.011	2.637	0.0339
Carol Lake	0.069	0.358	0.220	0.115	0.0050	2.004	0.0127
Aglorundo Hemantitowo	0.742	0.234	0.175	0.032	0.025	9.388	0.0332
IRSID 609-1	2.257	6.870	1.921	0.456	0.608	7.841	—
Geothite material	3.36	0.003	0.008	0.017	0.178	0.444	0.175
fenixishiTitaniferous Itabirite material	2.428	0.007	0.014	0.011	0.341	0.544	0.134

附录 E
(资料性附录)

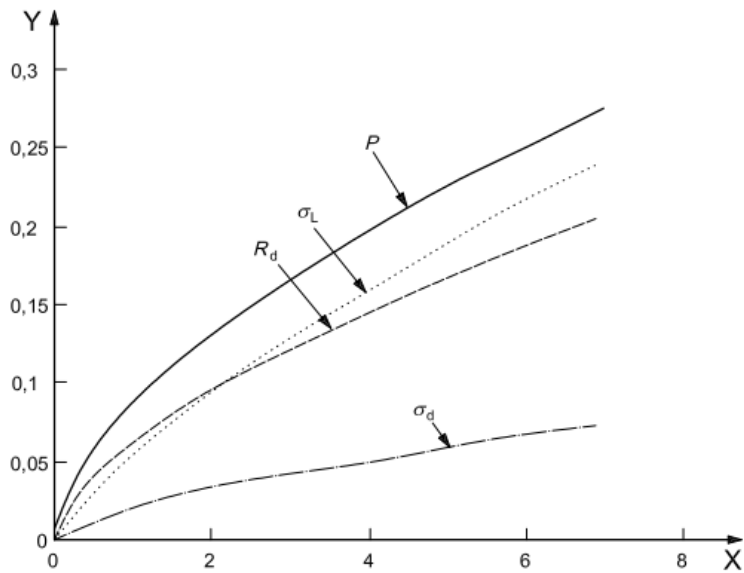
国际分析试验中获得的精密度数据

注：图 E.1~E.7 是 9.4.1 中方程的图示。



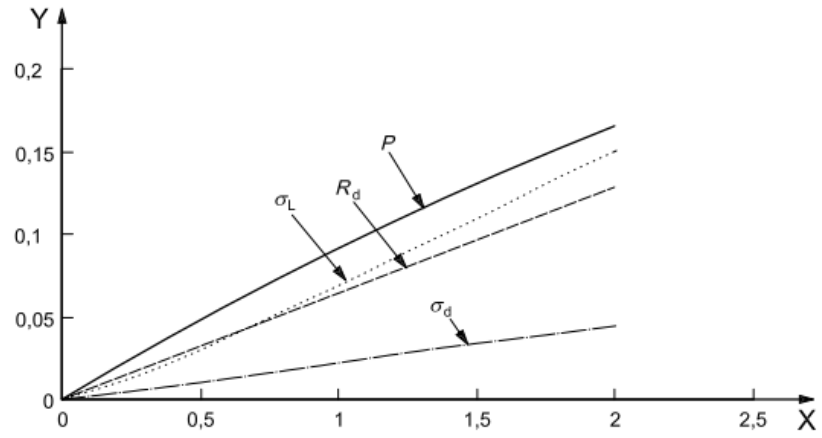
X-铝的质量分数，%；Y-精密度，%

图 E.1 精密度对铝含量 X 的最小二乘方拟合图



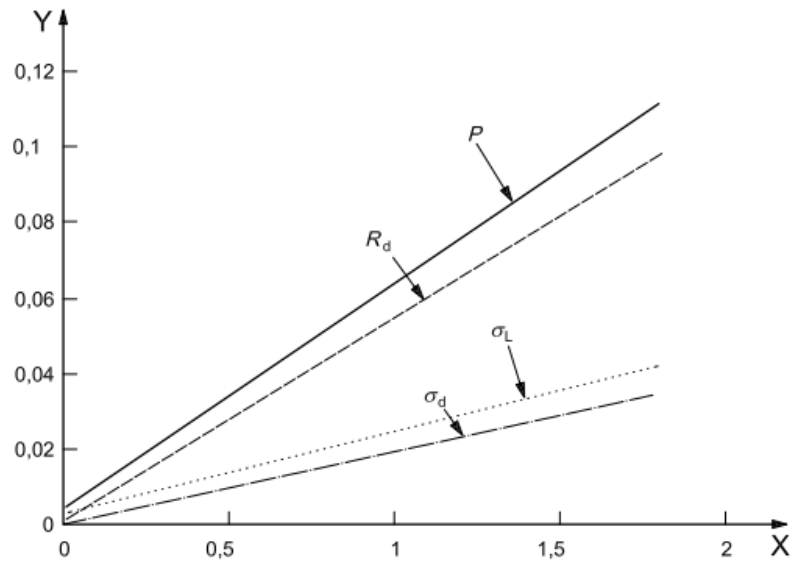
X-钙的质量分数，%；Y-精密度，%

图 E.2 精密度对钙含量 X 的最小二乘方拟合图



X-镁的质量分数，%；Y-精密度，%

图 E.3 精密度对镁含量 X 的最小二乘方拟合图



X-锰的质量分数，%；Y-精密度，%

图 E.4 精密度对锰含量 X 的最小二乘方拟合图

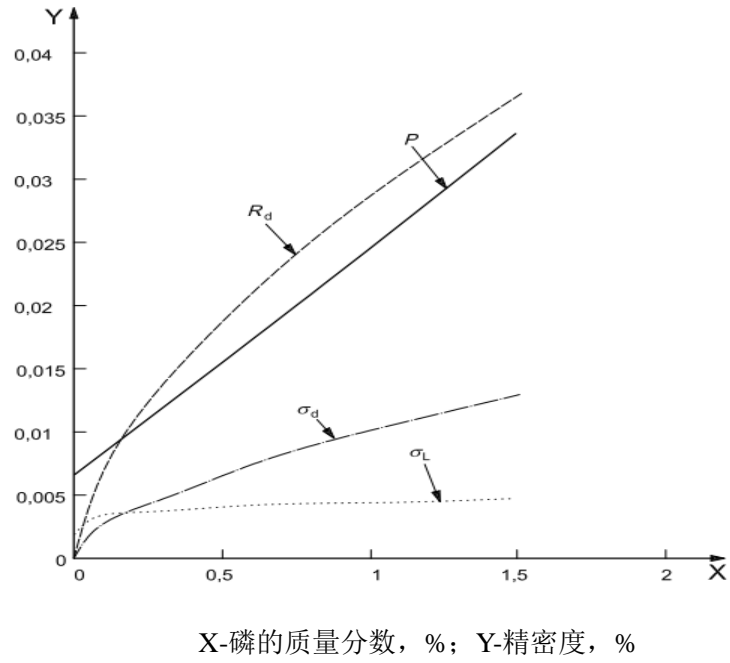


图 E.5 精密密度对磷含量 X 的最小二乘方拟合图

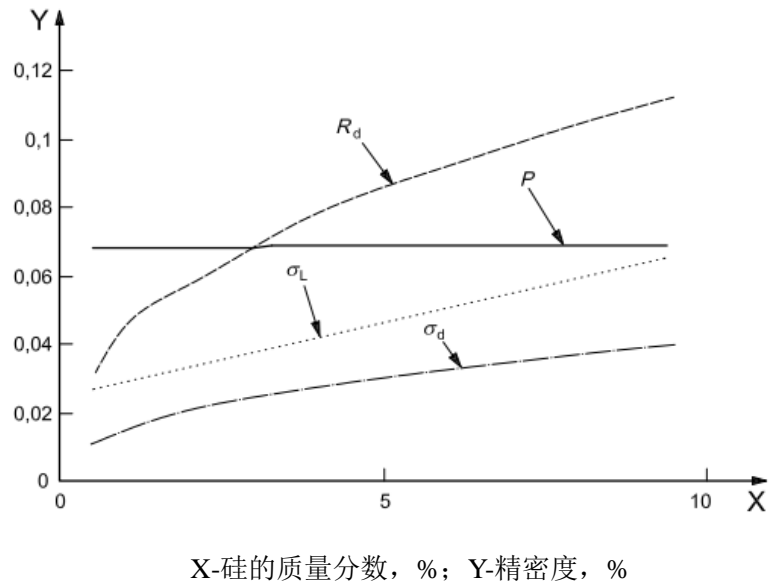
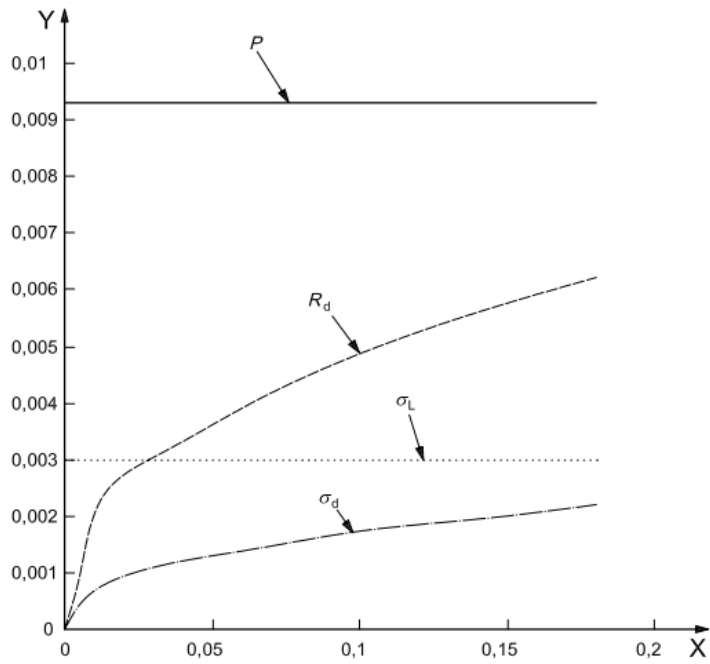


图 E.6 精密密度对硅含量 X 的最小二乘方拟合图



X-钛的质量分数，%；Y-精密密度，%

图 E.7 精密密度对钛含量 X 的最小二乘方拟合图