



中华人民共和国国家标准

GB/T 6150.20—20××

钨精矿化学分析方法 第20部分：汞含量的测定 固体进样直接测定法

Methods for chemical analysis of tungsten concentrates —
Part 20: Determination of mercury Content —
Solid sampling and direct mercury analysis method

(征求意见稿)

20××-××-××发布

20××-××-××实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是GB/T 6150《钨精矿化学分析方法》的20部分。GB/T 6150已经发布了以下部分：

- 第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法
- 第2部分：锡含量的测定 磷酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法
- 第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法
- 第4部分：硫含量的测定 高频感应红外吸收法和燃烧-碘量法
- 第5部分：钙量的测定 EDTA容量法和原子吸收光谱法
- 第6部分：湿存水含量的测定 重量法
- 第7部分：钽铌量的测定 等离子体发射光谱法和分光光度法
- 第8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法
- 第9部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法
- 第11部分：锌量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第12部分：二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法
- 第13部分：砷含量的测定 原子荧光光谱法和DDTC-Ag分光光度法
- 第14部分：锰量的测定 硫酸亚铁铵容量法和火焰原子吸收光谱法
- 第15部分：铋含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法
- 第16部分：铁量的测定 磺基水杨酸分光光度法
- 第17部分：铈含量的测定 原子荧光光谱法
- 第18部分：钡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法
- 第19部分：氟含量的测定 离子选择电极法
- 第20部分：汞含量的测定 固体进样直接测定法

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁波检验检疫科学技术研究院、江西理工大学

本文件主要起草人：

引 言

钨精矿是一种重要的战略资源，以其作为重要工业原料生产的钨及钨合金，由于具有高熔点、高比重、高硬度的特点，广泛应用于机械加工、冶金、采矿、电子电讯、建筑行业、兵器工业、航空航天等领域。GB/T 6150 旨在通过实验研究过建立一套完整、切实可行、且适应于钨精矿产品生产和贸易需求的化学成分分析的方法标准。限于文件篇幅、使用需求、适用范围以及各分析方法之间的技术独立性等方面原因，GB/T 6150 拟由 20 个部分组成。

- 第 1 部分：三氧化钨含量的测定。建立重量法测定钨精矿中三氧化钨含量的方法。
- 第 2 部分：锡含量的测定。建立容量法和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨精矿中锡含量的方法。
- 第 3 部分：磷含量的测定。建立分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨精矿中磷含量的方法。
- 第 4 部分：硫含量的测定。建立高频-红外吸收法和碘量法测定钨精矿中硫含量的方法。
- 第 5 部分：钙量的测定。建立容量法和原子吸收光谱法测定钨精矿中钙含量的方法。
- 第 6 部分：湿存水含量的测定。建立重量法测定钨精矿中湿存水量的方法。
- 第 7 部分：钽铌量的测定。建立电感耦合等离子体发射光谱法和分光光度法测定钨精矿中钽铌含量的方法。
- 第 8 部分：钼含量的测定。建立分光光度法测定钨精矿中钼含量的方法。
- 第 9 部分：铜量的测定。建立火焰原子吸收光谱法测定钨精矿中铜含量的方法。
- 第 10 部分：铅含量的测定。建立原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法测定钨精矿中铅含量的方法。
- 第 11 部分：锌量的测定。建立火焰原子吸收光谱法测定钨精矿中锌含量的方法。
- 第 12 部分：二氧化硅含量的测定。建立分光光度法和重量法测定钨精矿中二氧化硅含量的方法。
- 第 13 部分：砷含量的测定。建立原子荧光光谱法和分光光度法测定钨精矿中砷含量的方法。
- 第 14 部分：锰量的测定。建立容量法和火焰原子吸收光谱法测定钨精矿中锰含量的方法。
- 第 15 部分：铋含量的测定。建立原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法测定钨精矿中铋含量的方法。
- 第 16 部分：铁量的测定。建立分光光度法测定钨精矿中铁含量的方法。
- 第 17 部分：锑含量的测定。建立原子荧光光谱法测定钨精矿中锑含量的方法。
- 第 18 部分：钡含量的测定。建立电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨精矿中钡含量的方法。
- 第 19 部分：氟含量的测定。建立离子选择电极法测定钨精矿中氟含量的方法。
- 第 20 部分：汞含量的测定。建立固体进样直接测定法测定钨精矿中汞含量的方法。

钨精矿生产产生的废渣被环保部列为危险废物，其中氟元素是一项危废鉴别的指标元素，作为对堆积废渣的周边环境来说，氟元素对地下水和植物的危害最终转移到对人体的伤害。钨精矿原料中氟含量的高低直接决定了废渣氟含量的高低，虽然氟元素并不是钨精矿产品标准中的必检项目，但也一定的影响了钨精矿的市场价格。本文件的制定可以满足市场对钨精矿质量检验的需求，同时新标准方法的建立有利于大家采用统一的分析方法开展产品质量检测工作，有利于市场公平交易环境的形成。

钨精矿化学分析方法

第 20 部分：汞含量的测定

固体进样直接测定法

1 范围

本文件规定了钨精矿中汞含量的测定方法。

本文件适用于钨精矿中汞含量的测定。测定范围：0.010 $\mu\text{g/g}$ ~15.0 $\mu\text{g/g}$ 。

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 分析实验室用水规格和试验方法

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

样品导入燃烧催化炉后，经干燥、热分解及催化反应，各形态汞被还原成单质汞，单质汞进入齐化管生成金汞齐，齐化管快速升温将金汞齐中的汞以蒸气形式释放出来，汞蒸气被载气带入冷原子吸收分光光度计，汞蒸气对 253.7 nm 特征谱线产生吸收，在一定浓度范围内，吸收强度与汞的浓度成正比。

5 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅适用确认为分析纯的试剂。

5.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2 硝酸（ $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ），优级纯。

5.3 重铬酸钾溶液（10g/L）：称取 1 g 优级纯重铬酸钾溶于 100 mL 水中。

5.4 汞标准贮存溶液：称取 1.354 g 预先用五氧化二磷干燥 24 h 的二氯化汞，溶于少量水中，加入 50 mL 硝酸（5.2），10 mL 重铬酸钾溶液（5.3），转移至 1000 mL 容量瓶，用水定容至标线，摇匀。此溶液 1 mL 含 1000 μg 汞，亦可购买市售有证标准物质。

5.5 汞标准溶液 A：移取汞标准贮存溶液（5.4）2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硝酸（5.2），1 mL 重铬酸钾溶液（5.3），用水定容至标线，混匀。此溶液 1 mL 含 20 μg 汞。

5.6 汞标准溶液 B：移取汞标准溶液（5.5）10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硝酸（5.2），1 mL 重铬酸钾溶液（5.3），用水定容至标线，混匀。此溶液 1 mL 含 2 μg 汞。

5.7 高纯氧气（体积分数不小于 99.99%）。

5.8 样品舟（镍舟或磁舟）。

6 仪器设备

固体测汞仪，仪器参数参照附录 A 中给出的推荐条件进行设定。

7 样品

7.1 试样粒度应小于 100 μm 。

7.2 试样经自然风干或 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h 后置于干燥器中冷却至室温备用。

8 试验步骤

8.1 试样

按表 1 称取试料，精确至 0.0001 g。

表 1 试料量

汞的含量 ($\mu\text{g/g}$)	试料量 (g)
0.010~1.00	0.10
>1.00~5.00	0.05
>5.00~15.00	0.02

8.2 平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

8.3 测定

8.3.1 空白测定

测定前应做仪器本底空白测定，即在不进试样的情况下测试至空白直满足仪器规定的要求。

8.3.2 试料测定

将试料(8.1)置于样品舟中，在测汞仪上于 253.7 nm 处测定试料中汞的吸光度，从标准曲线上读取试样中汞的质量。在测定高含量的试样之后应重做空白测定至满足要求。

8.5 工作曲线的绘制

8.5.1 低浓度工作曲线：移取 0 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.0 mL、15.0 mL 汞标准使用溶液 B (5.6) 置于一组 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硝酸 (5.2)，1 mL 重铬酸钾溶液 (5.3)，用水稀释至刻度，摇匀。分别吸取 100 μL 标准溶液于样品舟中，于 253.7 nm 处测定系列标准溶液的信号值，每个标准曲线点重复测量 2 次，取其平均值。以相应汞的质量(ng)为横坐标，信号值为纵坐标，绘制工作曲线。

8.5.2 高浓度工作曲线：移取 1.50 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.0 mL、15.0 mL、20.0 mL 汞标准使用溶液 A (5.5) 置于一组 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硝酸 (5.2)，1 mL 重铬酸钾溶液 (5.3)，用水稀释至刻度，摇匀。分别吸取 100 μL 标准溶液于样品舟中，于 253.7 nm 处测定系列标准溶液的信号值，每个标准曲线点重复测量 2 次，取其平均值。以相应汞的质量(ng)为横坐标，信号值为纵坐标，绘制工作曲线。

注：可根据仪器所配置检测器的类型、量程确定系列标准工作溶液中汞的浓度范围。

9 试验数据处理

汞含量以 w_{Hg} 计，数值以微克每克 ($\mu\text{g/g}$) 表示，按公式 (1) 计算：

$$w_{Hg} = \frac{m \times 10^{-3}}{m_0} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m ——从工作曲线中查的汞的含量，单位为纳克（ng）；

m_0 ——试样量，单位为克（g）。

若计算结果小于 1 μg/g，保留两位有效数字。若计算结果大于等于 1 μg/g，保留三位有效数字。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 2 给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（ r ），超过重复性限（ r ）的情况不超过 5%，重复性限（ r ）按表 2 数据采用线性内插法或外延法求得，精密度试验原始数据参见附录 B。

表 2 重复性限

$w_{Hg}/(\mu\text{g/g})$	0.017	0.33	3.62	10.4
$r/\%$	0.002	0.02	0.23	0.60

10.2 再现性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 3 给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（ R ），超过再现性限（ R ）的情况不超过 5%，再现性限（ R ）按表 3 数据采用线性内插法或外延法求得，精密度试验原始数据参见附录 B。

表 3 再现性限

$w_{Hg}/(\mu\text{g/g})$	0.017	0.33	3.62	10.4
$R/\%$	0.005	0.04	0.44	0.74

11 试验报告

本章规定试验报告所包括的内容。至少应给出以下几个方面的内容：

- 试验对象；
- 本文件编号；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

附录 A

(资料性)

直接测汞仪推荐的仪器参数

固体进样直接测汞仪（汞齐化型）测定钨精矿中汞含量推荐的测量条件如表A.1所示：

表 A.1 仪器测量条件

测量条件	参考值
干燥温度（℃）	300
干燥时间（S）	20
热解温度（℃）	850
热解时间（S）	210
催化剂加热温度（℃）	600
等待时间（S）	60
汞齐加热温度（℃）	600
汞齐加热时间（S）	30
信号记录时间（S）	120
载气流量（mL/min）	350

附录 B
(资料性)
精密度试验原始数据

精密度数据是在 2023 年由 7 家实验室对汞含量的 4 个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的汞含量在重复性条件下独立测定 11 次。测定的原始数据见表 B.1。

表 B.1 精密度试验原始数据

实验室	水平数	n										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	0.0158	0.0167	0.0162	0.0166	0.016	0.0164	0.0169	0.0166	0.0165	0.0161	0.0168
	2	0.3379	0.3246	0.3245	0.3264	0.3287	0.3259	0.3297	0.3291	0.3224	0.3306	0.3339
	3	3.515	3.630	3.529	3.562	3.512	3.636	3.545	3.560	3.631	3.589	3.536
	4	10.226	10.149	10.057	10.183	10.140	10.134	10.196	10.330	10.486	10.250	10.112
2	1	0.0183	0.0168	0.0174	0.0173	0.0180	0.0182	0.0181	0.0178	0.0179	0.0171	0.0177
	2	0.3366	0.3478	0.3403	0.3266	0.3458	0.3311	0.3424	0.3267	0.3386	0.3315	0.3442
	3	3.654	3.686	3.677	3.541	3.626	3.585	3.556	3.508	3.685	3.652	3.694
	4	10.414	10.055	10.116	10.261	10.362	10.007	10.259	10.107	10.214	10.420	10.266
3	1	0.017	0.022	0.020	0.019	0.022	0.018	0.022	0.020	0.019	0.019	0.021
	2	0.337	0.325	0.335	0.360	0.334	0.334	0.321	0.354	0.334	0.346	0.329
	3	3.263	3.253	3.671	3.706	3.545	3.647	3.246	3.387	3.371	3.456	3.531
	4	10.013	10.179	10.156	10.134	10.369	10.257	10.389	10.134	10.302	10.246	10.345
4	1	0.0163	0.0170	0.0162	0.0168	0.0166	0.0162	0.0176	0.0164	0.0161	0.0162	0.0160
	2	0.3491	0.3374	0.3311	0.3258	0.3418	0.3362	0.3203	0.3286	0.3392	0.3358	0.3374
	3	3.455	3.673	3.664	3.616	3.537	3.636	3.679	3.471	3.501	3.478	3.444
	4	10.318	10.525	10.368	10.533	10.530	10.550	10.277	10.25	10.36	10.414	10.362
5	1	0.0187	0.0186	0.0187	0.0187	0.0185	0.0191	0.0190	0.0190	0.0196	0.0203	0.0199
	2	0.360	0.351	0.349	0.344	0.346	0.333	0.342	0.341	0.342	0.349	0.336
	3	3.693	3.814	3.825	3.698	3.772	3.828	3.788	3.835	3.844	3.832	3.847
	4	9.414	10.02	10.08	10.22	11.32	10.60	9.842	10.89	9.988	10.73	11.12
6	1	0.0153	0.0157	0.0153	0.0153	0.0147	0.0165	0.0157	0.0151	0.0147	0.0148	0.0165
	2	0.3088	0.3124	0.2977	0.3013	0.3105	0.3221	0.3089	0.3187	0.3098	0.3134	0.3153
	3	3.856	3.967	3.745	3.826	3.712	3.753	3.685	3.915	3.925	3.863	3.653
	4	10.356	10.876	10.663	11.024	10.756	10.526	10.653	10.764	10.831	10.556	10.563
7	1	0.0163	0.0172	0.0168	0.0165	0.0176	0.0163	0.0175	0.0164	0.0166	0.0162	0.0168
	2	0.349	0.337	0.336	0.326	0.311	0.336	0.320	0.329	0.339	0.338	0.337
	3	3.423	3.658	3.612	3.516	3.437	3.605	3.642	3.553	3.575	3.436	3.448
	4	10.318	10.236	10.368	10.501	10.421	10.365	10.277	10.284	10.306	10.408	10.362