基于 ICP-MS 的球团矿中痕量元素检测方法及其优化

贾 雷[1]，左修源[2]，朱明芳[3]，李雨蒙[2]

(1. 中国地质调查局 呼和浩特自然资源综合调查中心，内蒙古 呼和浩特 010010；2. 营口理工学院 辽宁省菱镁矿高值利用工程研究中心，辽宁 营口 115014；3. 营口隆胜实业有限公司，辽宁 营口 115004)

摘要： 球团矿中 P、S、As、Sn、Cu、Sb、Pb、Zn、Cr、Cd 等 10 种痕量元素对钢材的热脆性、耐腐蚀性及机械强度具有显著负面影响，因此对其在球团原料中的含量进行严格监控十分重要。本文建立一种高效、准确的电感耦合等离子体质谱分析(inductively coupled plasma mass spectrometry，ICP-MS)方法，用于测定上述元素。试验采用微波消解对球团矿样品进行前处理，确保难溶矿物相完全溶解；针对硫在常规 ICP-MS 中灵敏度低的问题，优化碰撞反应池技术条件以消除多原子离子干扰并提高信噪比；在其余元素检测中，通过动能歧视模式有效克服基体干扰，并采用 Sc-In-Tb 混合内标校正基体效应与信号漂移保证测定结果的准确性。结果表明：各元素的相关系数均大于 0.999 0，检出限为 0.02～1.56 μg/g，定量限为 0.06～4.68 μg/g，精密度为 1.95%～4.12%，加标回收率为95.2%～103.5%。本文研究方法能为球团矿的质量控制及炼钢残余元素的风险评估提供可靠的技术支撑。

关键词： 球团矿；痕量元素；ICP-MS；条件优化

中图分类号： TF046.6；O657.31 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000－8764(2025)06－0076－08

doi： 10.13403/j.sjqt.2025.06.098

Detection method and optimization of trace elements in iron ore pellets by ICP-MS

JIA Lei[1], ZUO Xiuyuan[2], ZHU Mingfang[3], LI Yumeng[2]

(1. Hohhot Natural Resources Comprehensive Survey Center, China Geological Survey, Hohhot 010010, Inner Mongolia, China; 2. Liaoning Province High-Value Utilization Engineering Research Center for Magnesite, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, Liaoning, China; 3. Yingkou Longsheng Industrial Co., Ltd., Yingkou 115004, Liaoning, China)

Abstract: Ten trace elements including P, S, As, Sn, Cu, Sb, Pb, Zn, Cr and Cd in iron ore pellets has significant negative effects on the hot brittleness, corrosion resistance, and mechanical strength of steel, therefore, it is very important to strictly monitor their content in pellet raw materials. In this paper, an efficient and accurate inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method is established for the determination of the aforementioned elements. In the test, the microwave digestion was used for pretreatment of iron ore pellet samples to ensure complete dissolution of refractory mineral phases. As for the low sensitivity of sulfur in conventional ICP-MS, the collision/reaction cell technology conditions were optimized to eliminate polyatomic ion interferences and enhance the signal-to-noise ratio. In the detection of the remaining elements, the matrix interferences were effectively overcome through kinetic energy discrimination mode. Additionally, a mixed internal standard of Sc-In-Tb was used to correct the matrix effects and signal drift, ensuring the accuracy of the

收稿日期： 2025－06－11；**修回日期：** 2025－08－18

基金项目： 辽宁省教育厅高校基本科研项目(JYTQN2023016)；辽宁省菱镁矿高值利用工程研究中心基金资助项目(LMNY2024020202)

作者简介： 贾 雷(1990—)，男，工程师，从事电感耦合等离子体质谱分析方面的研究工作。

通信作者： 左修源(1990—)，男，讲师，从事元素分析方面的研究。

中国知网 https://www.cnki.net

determination results. The results show that the correlation coefficients for all elements exceed 0.999 0, with detection limits ranging from 0.02 to 1.56 μg/g, quantification limits from 0.06 to 4.68 μg/g, precision between 1.95% and 4.12%, and spiked recoveries between 95.2% and 103.5%. The method studied in this paper can provide reliable technical support for quality control of iron ore pellets and risk assessment of residual elements in steelmaking.

Key words: iron ore pellet; trace elements; ICP-MS; condition optimization

在现代化钢铁生产流程中，球团矿作为高炉冶炼不可或缺的优质含铁原料，其地位日益重要。相较于烧结矿，球团矿具有铁品位高、粒度均匀、冶金性能稳定、环境负荷相对较低等显著优势，已成为优化高炉操作、提升铁水质量和实现绿色低碳冶炼的关键环节[1-2]。球团矿质量的任何细微波动，都可能在高炉内被放大，进而对后续炼钢工序的进行、钢水纯净度及最终产品的性能产生深远的影响。随着钢铁工业对资源循环利用的日益重视，大量使用废钢、回收含铁粉尘及复杂铁矿资源已成为常态，这一趋势在带来经济和环保效益的同时，也导致多种残余痕量元素在原料中不断富集，并最终进入球团矿[3-5]。这些元素主要包括 P、S、As、Sn、Cu、Sb、Pb、Zn、Cr、Cd 等，它们即使在浓度极低时的潜在危害也不容忽视。其中，P、S 易导致钢材冷脆、热脆；As、Sn、Sb、Cu 等易在晶界偏聚时引发热脆性、回火脆性，严重损害钢材的韧性、焊接性和加工性能；Zn、Pb 等低沸点元素在高炉内循环富集易引起炉衬侵蚀、炉墙结瘤，甚至破坏耐火材料，危害高炉操作；碱金属及 Zn 的挥发冷凝会堵塞料柱孔隙，恶化透气性；Cd、Cr(Ⅵ)、As、Pb 等元素具有生物毒性，其在高炉煤气灰、炉尘或钢渣中富集，增加了后续环保处理难度和风险并且干扰生产流程[6-7]。

因此，对球团矿中这 10 种元素进行精准、高效、同步的定量监测，已成为球团生产质量控制和钢铁冶炼全流程优化中不可或缺的环节。其检测在原料采购与配比优化中起关键作用，能够精准评估原料中的杂质含量，指导采购决策和科学配料，从源头控制有害元素输入，实现生产过程中痕量元素波动的实时监控，为焙烧制度、添加剂用量等工艺参数调整提供数据支撑。然而，实现对这 10 种化学性质迥异、含量极低元素的准确测定，对分析技术提出了严峻挑战。传统的原子吸收光谱法效率低下，难以满足大规模生产监控的时效性要求[8]，而 X 射线荧光光谱法在面对超低含量元素时灵敏度不足或存在显著基体干扰[9]。ICP-MS(inductively coupled plasma mass spectrometry，电感耦合等离子体质谱分析)法凭借其独特的分析能力及较快的分析速度，成为解决这一复杂分析任务的理想选择[10-15]。其强大的克服基体干扰能力和同位素分析潜力，进一步提升了其在复杂工业样品痕量元素分析中的作用。本文针对球团矿中 10 种关键痕量元素建立并优化基于 ICP-MS 技术的测定方法，重点解决球团矿复杂基体带来的干扰问题，优化样品前处理流程，验证方法的准确性和精密度，为球团矿生产的精细化质量控制、有害元素精准管控以及钢铁产品性能的持续提升，提供强有力的分析技术支撑和可靠的数据保障。

1　试验部分

1.1　试验设备

试验采用 NexION 350XL 电感耦合等离子体质谱仪、Milli-Q Advantage A10 型超纯水设备、REVO 微波消解仪，采用青岛某公司生产的 Saxillex DST-1000 型酸纯化器、杭州某公司生产的 CYSM-12 电热赶酸仪以及厦门某公司生产的电子分析天平。

电感耦合等离子体质谱仪的雾化设备采用 PFA-ST 同心雾化器，该仪器配置石英旋流雾室、石英一体化炬管(2.5 mm 中心管)、镍采样锥和镍截取锥、三重四极杆碰撞池；检测器为双模式电子倍增器脉冲检测器，积分时间为 150 ms/质量数，扫描次数为 3 次，扫描模式选择跳峰扫描，重复次数为 3 次；等离子体气流量为 16 L/min，辅助气流量为 1.2 L/min，采样深度为 8.0 mm，雾化气流速为 0.90 L/min，P 和 S 元素的 KED-He 流速为 5.0 mL/min、其他元素的 KED-He 流速为 3.8 mL/min。

中国知网　https://www.cnki.net

1.2 试验溶液配制

试验用硝酸、氢氟酸、高氯酸、过氧化氢(优级纯)产自天津某公司;10种元素混合标准溶液(100 mg/L)产自美国某公司,Sc、In、Tb标准溶液(1 000 mg/L)产自北京某公司;球团矿样品来自营口理工学院。

(1) 内标溶液配制。精确移取1 mL的Sc、In、Tb(1 000 mg/L)储备液到100 mL容量瓶中,采用2%的硝酸定容得到100 mg/L的中间液,再移取10 mL此中间液到1 000 mL容量瓶定容,得到1 mg/L的Sc-In-Tb混合内标溶液溶于2%的HNO_3。按照逐渐稀释方式,最终得到10 μg/L的混标溶液。

(2) 标准溶液配制。取10.00 mL多元素储备液加入1 000 mL容量瓶,采用2%的HNO_3定容至刻度稳定,得到各元素质量浓度为1 mg/L的中间液,逐渐稀释分别得到1、5、10、20、50 μg/L的磷铜锌标准溶液,5、10、20、50、100 μg/L的硫标准溶液,0.1、0.5、1、5、10 μg/L的砷锑标准溶液,0.2、1、5、10、20 μg/L的锡铅铬标准溶液,0.05、0.1、0.5、1、5 μg/L的镉标准溶液。

1.3 试验方法

将球团矿置于(105±5) ℃烘箱内干燥2 h,去除吸附水,采用颚式破碎机将球团矿破碎至粒径小于2 mm,并利用振动盘磨机将其研磨至粒径小于75 μm;采用三维混匀仪将球团矿粉混合30 min,采取四分法分取不少于50 g样品备用。精确称取(0.100 0±0.000 5) g样品于消解罐中,加入HNO_3、HCl和H_2O_2密封后将溶液放入微波消解仪,设置体系温度和时间,待消解完成冷却至室温后,转移消解液至聚四氟乙烯赶酸杯,采用2%的HNO_3将溶液定容至25 mL容量瓶,最后采用ICP-MS法测试样品中元素含量。

2 结果与讨论

2.1 碱熔法与酸消解法前处理对比

准确测定球团矿中关键痕量元素,首要在于如何将复杂、难溶的硅酸盐/铁氧化物基体高效、完全地分解,并将目标元素定量转移至适合ICP-MS分析的溶液中,同时最大限度地避免挥发损失、引入污染或产生严重基体干扰。碱熔法与酸消解法是两种最常用的样品前处理策略,其原理、适用性和对分析结果的影响存在显著差异。碱熔法是样品与过量的碱性熔剂$Li_2B_4O_7$ + $LiBO_2$或Na_2O_2在900~1 100 ℃高温下熔融,将硅酸盐、氧化物等转化为可溶于酸的玻璃体。步骤为准确称取球团矿样品(0.100 0±0.000 5) g与$Li_2B_4O_7$熔剂0.5 g于铂金坩埚中,混匀后高温熔融10~20 min,冷却后用5%稀硝酸将熔块溶解定容。酸消解法是利用混合强酸在常压或高压密闭条件下溶解样品。步骤为采用高压密闭微波消解,精准称取(0.100 0±0.000 5) g样品于聚四氟乙烯消解罐中,加入HNO_3 + HF + HCl + H_2O_2混合酸,密封后置于微波消解仪中,设置温度和时间,待消解完成后赶酸定容。

试验选取代表性球团矿样品,分别采用碱熔法和高压密闭酸消解法进行处理,平行处理每个方法的6份样品并计算各元素的相对标准偏差以评估方法精密度。在消解前向另一组平行样品中加入已知量为样品本底浓度1倍的目标元素标准溶液,进行加标回收试验评估方法准确度。试验结果如表1所示。由表1可见:碱熔法各元素精密度为2.34%~4.08%,酸消解法各元素精密度为1.81%~4.68%。酸消解法在Fe、P、As、Cu、Pb、Zn、Cd元素上表现出更优的精密度,主要由于其更低的溶解性总固体(TDS)和更简单的基体有效减轻了ICP-MS的基体效应和信号波动,同时自动化操作减少了人为误差。碱熔融法的相对标准偏差(relative standard deviation,RSD)较高但仍满足RSD<5%的常规分析要求,稍高的RSD可能源于熔融过程温度控制、熔剂与样品混合均匀性和后续溶解步骤的微小差异,以及较高盐分导致的ICP-MS信号稳定性稍差,其碱性环境有利于将S转化为稳定的硫酸盐,有效减少挥发损失,对易形成挥发性氯化物或氧化物的Cr、Sn、Sb元素的损失风险较低。因此碱熔融法的精密度优于酸消解法。

各元素的加标回收率中,碱熔法为92.2%~101.5%,酸消解法为88.6%~102.4%。碱熔法对S、Sn、Sb、Cr表现出显著优势,回收率为

中国知网 https://www.cnki.net

95.7%~102.3%，证明其强大的分解能力和碱性条件对这些易挥发或易形成难溶化合物中元素的良好保留作用。酸消解法对 Fe、P、As、Cu、Pb、Zn、Cd 的回收率优异且稳定，对 S、Sn、Sb、Cr 的回收率明显偏低，这是由于 S 在强酸和高温条件下，部分硫可能以 H_2S 或 SO_2 形式挥发损失，尤其在敞口赶酸步骤，Sn、Sb 在含 HCl 的消解体系中易形成挥发性氯化物损失，Cr 在强还原性酸环境或 HF 存在下，六价铬［Cr(Ⅵ)］可能被还原为三价铬［Cr(Ⅲ)］，而 Cr(Ⅲ) 易形成难溶的 CrF 或 $Cr(OH)_3$，导致回收率偏低且不稳定。虽然高压密闭酸消解法在 S、Sn、Sb、Cr 准确性比碱熔低，但其操作简便性、精密度、低试剂空白和低 TDS(水中总固体溶解量) 方面表现突出，非常适合 Fe、P、As、Cu、Pb、Zn、Cd 等元素的高效、高精度日常分析。

表 1　碱熔法与酸消解法对比(质量分数)

Table 1　Comparison of alkali fusion method and acid digestion method　%

元素	碱熔法		酸消解法	
	RSD	加标回收率	RSD	加标回收率
P	2.59	95.8	2.13	96.5
S	3.21	101.3	4.22	88.9
As	4.08	92.2	3.28	96.8
Sn	3.89	97.5	4.56	90.1
Cu	2.08	96.1	1.81	100.2
Sb	3.26	95.7	4.68	89.1
Pb	2.78	94.5	2.31	98.2
Zn	2.94	97.8	2.56	101.2
Cr	3.58	101.5	4.76	88.6
Cd	3.18	96.7	2.82	102.4

2.2　检测方法优化

2.2.1　酸消解方法优化

为提高酸消解法测定球团矿中 S、Sn、Sb、Cr 的精密度和加标回收率，选择合适的酸体系至关重要。对 S 采用高压消解 + H_2O_2 氧化确保 S 转化为稳定的 H_2SO_4(SO_4^{2-})，避免 H_2S 挥发；对 Sn 和 Sb 采用高压消解 + 高浓度 HCl 维持稳定的氯络合体系，避免低酸环境，防止水解沉淀；对 Cr 采用高压消解和 ICP-MS 碰撞反应池消除 $^{40}Ar^{12}C^+$ 干扰。试验选择体系 A：6 mL HNO_3 + 2 mL HF + 1 mL H_2O_2，体系 B：6 mL HNO_3 + 2 mL HCl + 1 mL H_2O_2，体系 C：8 mL HNO_3 + 2 mL H_2O_2。试验结果如表 2 所示。由表 2 可见：体系 A 各元素精密度为 1.72%~8.58%，加标回收率为82.3%~102.5%；体系 B 各元素精密度为 1.52%~4.39%，加标回收率为 93.6%~101.2%；体系 C 各元素精密度为 1.83%~7.29%，加标回收率为 72.3%~100.3%。

酸的种类并不是越多越好，而应采用有针对性的酸及用量避免元素的损失。体系 A 对 Fe、P、Cu、Zn、Cd 的最佳回收率为 97%~103%，RSD < 3%。分析原因认为，HF 能彻底破坏硅酸盐晶格，释放包裹态元素，降低 S、Sn、Sb、Cr 的回收率；HF 与 Ca/Mg 生成 CaF_2/MgF_2 沉淀包裹硫化物，其释放的 F^- 与 Sn/Sb 形成挥发性 SnF_4/SbF_5、与 Cr(Ⅲ) 生成难溶 CrF_3。因此，HF 引入高基体将增加 RSD。体系 B 的综合性能最优。HCl 显著提升 S、Sn、Sb、Pb 回收率并且溶解金属硫化物释放 S，其释放的 Cl^- 与 Sn/Sb/Pb 形成稳定氯络合物抑制挥发，且 H_2O_2 能强化氧化性确保 As/Cr 价态稳定。体系 C 基体最简单，其对 Fe、P、Cu、Zn、Cd、Cr 检测的精密度高，适合常规元素快速分析。但其对 S、Sn、Sb 的回收率极低，这是由于 Sn、Sb 在高温下挥发加剧，且硫化物氧化不彻底、硅酸盐包裹态元素释放不完全。

表 2　不同消解体系的精密度和加标回收率(质量分数)

Table 2　Precision and spiked recoveries of different digestion systems　%

元素	体系 A		体系 B		体系 C	
	RSD	加标回收率	RSD	加标回收率	RSD	加标回收率
P	2.33	97.6	2.16	98.2	1.93	99.0
S	4.56	89.2	3.89	95.5	7.29	72.3
As	3.79	98.3	3.26	101.2	4.13	96.8
Sn	6.86	91.5	3.57	98.7	8.52	85.3
Cu	1.72	100.5	2.05	99.3	1.83	99.8
Sb	7.28	88.6	2.91	97.9	5.48	90.1
Pb	2.15	99.0	1.82	101.0	2.35	98.2
Zn	2.07	101.8	2.43	99.5	2.12	100.3
Cr	8.58	82.3	4.39	93.6	3.93	96.5
Cd	2.99	102.5	2.52	101.2	3.13	99.7

中国知网　https://www.cnki.net

2.2.2 微波消解温度-时间优化

试验考查不同温度和时间下各元素的加标回收率，结果如表3所示。试验选择组合A：从25 ℃→160 ℃升温15 min后，保持20 min；组合B：从25 ℃→180 ℃升温20 min后，保持25 min；组合C：从25 ℃→200 ℃升温25 min后，保持20 min；组合D：从25 ℃→160 ℃→180 ℃升温15 min后，保持30 min。由表3可见：组合A的加标回收率为85.3%~99.5%，组合B的加标回收率为93.5%~102.0%，组合C的加标回收率为82.6%~98.5%，组合D的加标回收率为96.2%~100.8%。可见，组合B为最佳条件。分析原因认为：180 ℃下HCl能充分活化并溶解硫化物，使得S回收率>95%；H_2O_2可以完全氧化As/Sb至高价态并抑制挥发，使得短时间内包裹态Cr不能充分释放，但延长高温暴露时间将轻微增加Sn/Sb的挥发风险。

表3 不同温度和时间下微波消解各元素的加标回收率(质量分数)

Table 3 Spiked recoveries of various elements under different temperatures and times during microwave digestion %

元素	组合A	组合B	组合C	组合D
P	92.6	98.1	96.5	98.7
S	85.3	95.8	88.7	96.2
As	96.5	99.3	97.1	98.9
Sn	89.4	98.6	82.6	98.9
Cu	99.0	100.2	98.5	99.8
Sb	90.1	97.9	86.3	98.2
Pb	97.8	100.5	95.4	99.7
Zn	98.7	101.3	96.9	100.5
Cr	86.2	93.5	96.8	97.1
Cd	99.5	102.0	97.3	100.8

2.2.3 内标选择

在ICP-MS分析中，内标法是校正基体效应、仪器漂移和传输效率波动的核心手段。球团矿样品具有高盐基体(以Fe、Ca、Si为主)和复杂元素组成的特点，使得不同内标元素对目标元素的校正效果差异显著。

试验研究Rh、Sc+In+Tb、Y+In+Lu、Ge+In+Bi等不同内标对测定结果准确度和精密度的影响，结果如表4所示。由表4可见：Rh内标与^{31}P和^{32}S的质量数差异过大，无法有效校正因等离子体冷区效应导致的信号抑制，且$^{128}Fe^{2+}$干扰^{128}Te，并与Rh^+信号竞争，造成Rh响应异常，使得回收率<98.5%；Sc+In+Tb混合内标中^{45}Sc有效覆盖P、S的轻质量区，而^{159}Tb匹配Cr、Cd、Pb的高质量数区，可以抑制氧化物干扰$^{140}Ce^{16}O^+$、^{156}Cd；Y+In+Lu内标中^{89}Y的电离能(6.38 eV)与As、Sn、Sb接近(9~10 eV)，能显著提升等离子体的稳定性，且^{175}Lu可以校正Cr、Cd的基体沉积效应；Ge+In+Bi内标中^{72}Ge与^{32}S同属第四周期，其物理性质相似，对硫的校正效果最佳，且^{209}Bi的抗多原子干扰能力强。故本文采用Sc-In-Tb混合内标兼顾平衡效率与准确性。

表4 不同内标下各元素的精密度和加标回收率(质量分数)

Table 4 Precision and spiked recoveries of various elements under different internal standard %

元素	Rh		Sc+In+Tb		Y+In+Lu		Ge+In+Bi	
	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率
P	8.26	85.3	3.15	97.5	2.93	98.8	3.33	96.2
S	12.5	78.6	4.86	94.2	5.22	92.7	4.18	96.5
As	4.53	96.8	3.73	99.3	3.29	101.5	3.99	98.1
Sn	6.39	89.7	3.82	98.6	4.17	97.2	4.34	96.0
Cu	2.16	98.5	1.95	100.2	1.75	101.0	1.92	99.6
Sb	7.57	87.2	3.56	97.8	4.04	96.1	4.26	94.9
Pb	3.05	95.7	2.26	99.5	2.02	100.8	2.43	98.3
Zn	2.76	96.2	1.83	101.5	2.06	100.1	2.13	99.0
Cr	9.19	82.4	4.28	94.7	3.88	96.3	4.59	92.8
Cd	3.36	97.0	2.46	102.3	2.13	103.0	2.63	100.5

中国知网 https://www.cnki.net

2.2.4　仪器条件优化

RF 功率直接影响等离子体温度，进而控制离子化效率和干扰物分解。提高功率可促进干扰分子解离，尤其是 $^{14}N^{16}O^{1}H^{+}$(P)、$^{16}O_{2}^{+}$(S)、$^{40}Ar^{35}Cl^{+}$(As)等的多原子离子干扰；降低功率可减少 CeO^{+}(Sn，Cd)、MO^{+}(Cr，Zn)氧化物生成，中高功率可稳定单电荷离子占比。试验研究 RF 功率为 1 400、1 500、1 600 W 时 10 种元素的精密度，结果如表 5 所示。由表 5 可知：RF 功率为 1 400 W 时，Cd、Sn 的检测精密度为 4.13% 和 3.89%，接近临界值。这可能是功率不足导致氧化物干扰未完全消除。1 500 W 为最优功率，除 P/S 外的 8 种元素的精密度均提升，RSD 均达最低值。其中，对氧化物敏感的 Cd、Sn 改善最显著，Cd 从 4.13%→2.56%，Sn 从 3.89%→2.13%。

表 5　不同 RF 功率的精密度(RSD)对比(质量分数)

Table 5　Comparison of RSD for different RF powers　%

元素(质量数)	1 400 W	1 500 W	1 600 W
P(31)	3.12	2.97	3.87
S(32)	3.58	3.38	4.28
As(75)	2.09	1.86	2.76
Cd(111)	4.13	2.56	6.52
Sn(118)	3.89	2.13	5.97
Cr(52)	2.29	1.73	3.04
Zn(66)	1.96	1.59	2.45
Cu(63)	1.39	1.22	1.58
Sb(121)	1.69	1.44	1.85
Pb(208)	1.16	1.03	1.35

P/S/As仍保持高精度，其中，P、S、As 的 RSD 分别为 2.97%、3.38%、1.86%，均小于 3.5%，满足痕量分析要求。在 1 600 W 时，Cd、Sn、S、P 的精密度降低，Cd、Sn 的 RSD 分别上升至 6.52%、5.97%。高功率加剧了氧化物干扰并且增加锥口堵塞风险导致信号不稳定，故试验选择 RF 功率为 1 500 W。

3　效果分析

3.1　线性范围、相关系数、检出限、定量限

按照上述试验方法，连续 12 次测定空白溶液，计算检测方法的线性范围、相关系数、检出限(limit of detection，LOD)、定量限(limit of quantitation，LOQ)。结果如表 6 所示。由表 6 可见：各元素检测的检出限为 0.02～1.56 μg/g，定量限为 0.06～4.68 μg/g。检测方法的线性范围较宽，各元素检测结果在特定浓度范围内具有良好线性关系，各元素检测结果的相关系数均大于 0.999 0，校准曲线在各自线性范围内拟合度极好，浓度与仪器响应信号之间存在高度可靠、稳定的线性关系，保证了定量分析的准确性。

3.2　样品测定结果、方法精密度和加标回收率

对球团矿样品进行 6 次平行测定，计算相对标准偏差，在消解前向样品中加入适当浓度水平的标液计算回收率。结果如表 7 所示。由表 7 可见：各元素检测的精密度为 1.95%～4.12%，加标回收率为 95.2%～103.5%。样品检测结果反映出铁精矿中残余元素含量较低，工艺控制有效，

表 6　线性范围、相关系数、检出限、定量限

Table 6　Linear range，correlation coefficient，detection limit and quantification limit

元素	线性范围/(μg·L^{-1})	线性方程	相关系数(R^2)	LOD/(μg·g^{-1})	LOQ/(μg·g^{-1})
P	1～50	$y=0.985x-0.7$	0.999 5	0.82	2.46
S	5～100	$y=0.972x+4.2$	0.999 0	1.24	3.72
As	0.1～10	$y=1.008x-0.05$	0.999 9	0.03	0.09
Sn	0.2～20	$y=0.994x+0.12$	0.999 7	0.06	0.18
Cu	0.5～50	$y=1.003x+0.8$	0.999 8	0.58	1.74
Sb	0.1～10	$y=0.991x-0.03$	0.999 6	0.02	0.06
Pb	0.2～20	$y=0.997x+0.15$	0.999 7	0.05	0.15
Zn	0.5～50	$y=1.012x+1.2$	0.999 6	0.02	0.06
Cr	0.2～20	$y=0.988x+0.18$	0.999 5	0.08	0.24
Cd	0.05～5	$y=1.005x-0.01$	0.999 9	0.07	0.21

中国知网　https://www.cnki.net

表 7 样品结果、精密度和加标回收率

Table 7 Sample results, precision and spiked recoveries

元素	含量(质量分数)/(μg·g^{-1})	RSD/%	加标浓度(质量分数)/(μg·g^{-1})	加标回收率/%
P	28.60	3.26	10.0	96.5
S	11.50	4.12	5.0	95.2
As	12.50	2.56	5.0	101.3
Sn	2.82	3.67	1.0	97.8
Cu	12.30	1.95	5.0	99.1
Sb	1.95	3.06	1.0	98.4
Pb	18.60	2.29	10.0	100.5
Zn	19.70	2.02	10.0	102.0
Cr	15.40	3.81	10.0	96.3
Cd	0.38	2.75	0.1	103.5

有害元素未出现异常富集。表明生产过程中，混料、焙烧等工序未引入污染源，该球团矿可直接用于冶炼对残余元素敏感的钢种，对炼钢过程和钢材质量的负面影响较低。

4 结 论

(1) 碱熔法因其碱性环境有效抑制挥发损失，对易挥发/难溶元素(S、Sn、Sb、Cr)的回收率(92.2%~101.5%)，显著优于酸消解法的回收率(88.6%~102.4%)。而酸消解法对 Fe、P、As、Cu、Pb、Zn、Cd 的精密度(RSD 为 1.81%~4.68%)更高且操作简便、试剂空白低，更适合日常分析。

(2) 因 Cl^- 络合可抑制挥发，H_2O_2 可稳定价态，含 HCl 的酸体系 B(HNO_3-HCl-H_2O_2)对 S、Sn、Sb、Cr 的回收率分别达到 95.5%、98.7%、97.9%和 93.6%，显著提升。通过温度-时间的优化，组合 B 在 180 ℃保持 25 min 可实现最佳的元素回收率 93.5%~102.0%，该组合平衡了硫化物的活化与挥发风险。

(3) Sc-In-Tb 混合内标可有效校正高盐基体效应，各元素回收率达 94.7%~102.3%，RSD≤4.86%，灵敏度与准确性高。检测方法在实际生产应用中，线性良好(R^2≥0.999 0)，检出限低至 0.02~1.56 μg/g，定量限为 0.06~4.68 μg/g，实际样品的加标回收率为 95.2%~103.5%，RSD≤4.12%，满足痕量分析要求。

参考文献:

[1] 胡守景，秦立浩，姚永宽，等. 无黏结剂球团矿低成本生产关键技术应用[J]. 烧结球团，2025，50(1)：61-68.
HU Shoujing, QIN Lihao, YAO Yongkuan, et al. Key technology and application for low-cost production of binder-free pellets[J]. Sintering and Pelletizing, 2025, 50(1): 61-68.

[2] 韦振宁，甘牧原，墙蔷，等. 有机复合膨润土对铁矿球团生产影响的研究[J]. 烧结球团，2022，47(5)：33-39.
WEI Zhenning, GAN Muyuan, QIANG Qiang, et al. Research on effect of organic composite bentonite on iron ore pellet production[J]. Sintering and Pelletizing, 2022, 47(5): 33-39.

[3] 潘建，朱德庆，韩基祥，等. 磁铁矿氧化球团富氢气基直接还原的特性研究[J]. 烧结球团，2022，47(1)：48-57.
PAN Jian, ZHU Deqing, HAN Jixiang, et al. Study on hydrogen-rich gas-based direct reduction of oxide pellets made by magnetite concentrate[J]. Sintering and Pelletizing, 2022, 47(1): 48-57.

[4] 孙大为，龙伟，寇明银，等. 基于高炉块状带工况的球团矿还原历程分析[J]. 钢铁，2024，59(11)：34-44.
SUN Dawei, LONG Wei, KOU Mingyin, et al. Analysis of pellet reduction process based on blast furnace block zone working condition[J]. Iron and Steel, 2024, 59(11): 34-44.

[5] 王磊，范建军，祁立，等. 铁矿粉 SiO_2 和 FeO 含量对球团矿预热焙烧及冶金性能的影响[J]. 现代矿业，2024，40(7)：163-165；169.
WANG Lei, FAN Jianjun, QI Li, et al. Effect of SiO_2 and FeO content in iron ore powder on preheating roasting and metallurgical properties of pellet ore[J]. Modern Mining, 2024, 40(7): 163-165; 169.

[6] 邱勇虎，罗果萍，任杰，等. 含铁黏结剂对磁铁矿球团氧化动力学的影响[J]. 中国冶金，2024，34(4)：39-48.
QIU Yonghu, LUO Guoping, REN Jie, et al. Effect of iron-containing binder on oxidation kinetics of magnetite pellets[J]. China Metallurgy, 2024, 34(4): 39-48.

[7] 谢洪恩，郑魁，黄楚，等. 钒钛球团矿熔滴过程中有价元素及物相的变化[J]. 钢铁钒钛，2024，45(4)：105-112；128.

中国知网 https://www.cnki.net

XIE Hongen，ZHENG Kui，HUANG Chu，et al. Change of phase composition and valuable elements in V-Ti pellet during softening-melting and dripping process [J]. Iron Steel Vanadium Titanium，2024，45(4)：105－112；128.

[8] 张金坤. 高钛球团矿中钛元素的分光光度法分析 [J]. 天津冶金，2022(4)：67－69.
ZHANG Jinkun. Analysis of spectrophotometric method of titanium element in high titanium pellets ore [J]. Tianjin Metallurgy，2022(4)：67－69.

[9] 李敏，周景涛，房尧宇，等. X 荧光熔融法测定烧结矿和球团矿中 5 种组分 [J]. 包钢科技，2019，45(5)：93－95；98.
LI Min，ZHOU Jingtao，FANG Yaoyu，et al. Determination of five components in sinter and pellet with X-ray fluorescent measurement [J]. Science & Technology of Baotou Steel，2019，45(5)：93－95；98.

[10] 张改梅，王彬果，商英，等. 偏硼酸锂碱熔-ICP-AES 法测定烧结矿和球团矿中钾和钠元素含量 [J]. 烧结球团，2019，44(1)：50－52；57.
ZHANG Gaimei，WANG Binguo，SHANG Ying，et al. Determining the content of K and Na element in sinter and pellet by using ICP-AES alkaline fusion method with lithium metaborate pretreatment [J]. Sintering and Pelletizing，2019，44(1)：50－52；57.

[11] 范博文，黄秀，高光晔，等. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)发展与应用 [J]. 中国无机分析化学，2025，15(3)：363－381.
FAN Bowen，HUANG Xiu，GAO Guangye，et al. Development and application of inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-OES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2025，15(3)：363－381.

[12] 刘俊竹. 碱熔－电感耦合等离子体发射光谱法测定铬铁矿中的硅和磷 [J]. 有色矿冶，2022，38(5)：55－56；59.
LIU Junzhu. Determination of silicon and phosphorus in chromite by alkali fusion inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy，2022，38(5)：55－56；59.

[13] 刘攀，高国林，李治亚，等. 氢化物发生电感耦合等离子体发射光谱法测定非合金钢中微痕量锑 [J]. 中国测试，2021，47(8)：65－70；76.
LIU Pan，GAO Guolin，LI Zhiya，et al. Determination of trace antimony in non-alloy steel by hydride generation inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. China Measurement & Test，2021，47(8)：65－70；76.

[14] 王井玉. 电感耦合等离子体质谱法测定钢铁中五害元素 [J]. 一重技术，2021(1)：60－64.
WANG Jingyu. Determination of five harmful elements in steel with inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. CFHI Technology，2021(1)：60－64.

[15] 刘攀，李治亚，杜米芳，等. 氢化物发生电感耦合等离子体发射光谱法测定钢中微量砷 [J]. 中国测试，2021，47(1)：76－81；95.
LIU Pan，LI Zhiya，DU Mifang，et al. Determination of trace arsenic in steel by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectroscopy [J]. China Measurement and Test，2021，47(1)：76－81；95.

中冶长天绿色低碳钢铁冶金原创技术中试基地简介

中冶长天绿色低碳钢铁冶金原创技术中试基地由中冶长天独立建设运营，占地 8 000 余平方米，总投资 1.5 亿元。基地面向全社会开放，致力于实现绿色低碳冶金矿山技术“基础研究—技术攻关—技术应用—成果产业化”全链条无缝衔接，可为高校、科研院所及企业提供中试项目开发、工艺改进与放大熟化、小批量试生产、产品检测及技术咨询等一体化服务。基地配套设施齐全，设有原料存储区、试验区及办公区，同时配备烟气净化设施、行车、燃气等公用工程及专业技术服务团队，为项目开展提供全方位保障。基地目前已建成矿产资源绿色加工、低碳冶金原燃料制备、短流程炼铁/炼钢技术及装备开发、冶金环保新材料制备及评价、新能源材料制备及装备开发五大功能区及中试平台。目前，基地已获批“湖南省绿色低碳冶金矿山科技成果转化中试基地”、“长沙市绿色低碳冶金矿山科技成果转化中试平台”。该中试基地的建立与投运，将有力推动绿色低碳钢铁冶金技术的孵化和产业化进程，为我国钢铁工业的绿色转型与高质量发展提供重要的技术支撑与服务平台。

中国知网　https://www.cnki.net