



中华人民共和国国家标准

GB/T 11066.11—2021

金化学分析方法 第 11 部分：镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、 锡、锑、铅和铋含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

Methods for chemical analysis of gold—

Part 11: Determination of magnesium, chromium, manganese, iron, nickel,
copper, palladium, silver, tin, antimony, lead and bismuth contents—

Inductively coupled plasma mass spectrometry

2021-04-30 发布

2021-11-01 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

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 11066《金化学分析方法》的第11部分。GB/T 11066 已发布了以下部分：

- 第1部分：金量的测定 火试金法；
- 第2部分：银量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第3部分：铁量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第4部分：铜、铅和铋量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第5部分：银、铜、铁、铅、铋和铍量的测定 原子发射光谱法；
- 第6部分：镁、镍、锰和钡量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第7部分：银、铜、铁、铅、铋、钼、钡、镁、锡、镍、锰和铬量的测定 火花原子发射光谱法；
- 第8部分：银、铜、铁、铅、铋、钼、钡、镁、镍、锰和铬量的测定 乙酸乙酯萃取-电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第9部分：砷和锡量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法；
- 第10部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第11部分：镁、铬、锰、铁、镍、铜、钡、银、锡、铋、铅和铍含量的测定 电感耦合等离子体质谱法。

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：北矿检测技术有限公司、山东梦金园珠宝首饰有限公司、有色金属技术经济研究院有限责任公司、国合通用测试评价认证股份公司、大冶有色设计研究院有限公司、中宝正信金银珠宝首饰检测有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、有研亿金新材料有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、江西铜业股份有限公司、山东招金金银精炼有限公司、北方铜业股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、长春黄金研究院有限公司、南京市产品质量监督检验院。

本文件主要起草人：冯先进、王忠善、向磊、史烨弘、杨斐、阮桂色、王长华、冯媛、邵文英、胡芳菲、刘朝方、邱清良、谭秀丽、曾衍强、张绵慧、杨丁仙、张俊峰、陈永红、高瑞峰、李继东、胡军凯、孙芳、李娜、吕超、龙秀甲、左鸿毅、段春兰、庄宇凯、钱玲、栾海光、苏广东、梅秀明、李爱娣、墨淑敏。

引 言

GB/T 11066—2009《金化学分析方法》已经实施至今已 10 余年了,随着产品标准《金锭》的修订,新的产品标准 GB/T 4134—2015 早已经发布,并于 2016 年 4 月 1 日实施。GB/T 4134—2015《金锭》标准要求的元素也发生了变化。因此金化学分析方法 GB/T 11066—2009 需进行完善。近年,检测新技术和新仪器也得到了快速发展,各黄金生产、加工企业,研究单位和第三方检测单位仪器更新也较快,各单位基本都配备了目前世界最先进的无机元素分析技术之一电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)仪器。与生产和应用相适应的金的标准分析方法的制定,是迫切需要的。

本文件为 GB/T 11066《金化学分析方法》的第 11 部分,采用电感耦合等离子体质谱技术,实现了金中镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、铈、铅、铋含量的测定,是新技术在金化学分析中的新应用。该部分是以上 10 个部分在金中痕量、微量杂质元素准确、直接、有效的检测方法的补充,其具有可溯源性,可作为金中微量、痕量镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、铈、铅、铋检测仲裁方法。

金化学分析方法
第 11 部分：镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、
锡、锑、铅和铋含量的测定
电感耦合等离子体质谱法

警告——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并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

本文件规定了金中镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、锑、铅和铋含量的测定方法。
本文件适用于金中镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、锑、铅和铋含量的测定。测定范围见表 1。

表 1 各元素测定范围

元素	质量分数 %	元素	质量分数 %	元素	质量分数 %
Mg	0.000 1~0.005	Ni	0.000 1~0.001	Sn	0.000 1~0.004
Cr	0.000 1~0.001	Cu	0.000 1~0.005	Sb	0.000 1~0.004
Mn	0.000 1~0.001	Pd	0.000 1~0.005	Pb	0.000 1~0.004
Fe	0.000 2~0.004	Ag	0.000 1~0.005	Bi	0.000 1~0.003

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试料以盐酸、硝酸混合酸分解，在稀盐酸、硝酸混合酸介质中，用电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）在选定的各元素的测定质量数采用在线加入内标校正的方法测定金中镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、锑、铅、铋含量。

5 试剂和材料

除非另有说明外，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂。

5.1 纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

5.2 硝酸($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$)。

5.3 盐酸($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$)。

5.4 硝酸(1+2)。

5.5 盐酸(1+1)。

5.6 盐酸(1+4)。

5.7 混合酸:1 体积硝酸和 3 体积盐酸混合。

5.8 混合酸(1+1):1 体积的混合酸(5.7)与 1 体积的水混合。

5.9 过氧化氢(ρ 约 1.44 g/mL)。

5.10 无水乙醇。

5.11 镁标准贮存溶液:将氧化镁($w_{\text{MgO}} \geq 99.99\%$)预先在 600°C 灼烧 1 h,置于干燥器中冷至室温。称取 0.1658 g 氧化镁于 150 mL 烧杯中,加入少量水润湿,加入 5 mL 盐酸(5.5)溶解完全,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 镁。

5.12 铬标准贮存溶液:称取 3.7349 g 铬酸钾($w_{\text{K}_2\text{CrO}_4} \geq 99.99\%$)(预先在 105°C 烘烤 1 h),置于 150 mL 烧杯中,加入 50 mL 水溶解,加入 4 mL 过氧化氢(5.9),加热煮沸,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铬。

5.13 锰标准贮存溶液:称取 1.0000 g 金属锰($w_{\text{Mn}} \geq 99.99\%$),置于 150 mL 烧杯中,加入 60 mL 硝酸(5.4),加热溶解完全,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 锰。

5.14 铁标准贮存溶液:称取 1.0000 g 金属铁($w_{\text{Fe}} \geq 99.99\%$),置于 150 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸(5.4),加热溶解,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铁。

5.15 镍标准贮存溶液:称取 1.0000 g 金属镍($w_{\text{Ni}} \geq 99.99\%$),置于 150 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸(5.4),加热溶解完全,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 镍。

5.16 铜标准贮存溶液:称取 1.0000 g 金属铜($w_{\text{Cu}} \geq 99.99\%$),置于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸(5.4),低温溶解完全,加热除去氮的氧化物,取下冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铜。

5.17 钯标准贮存溶液:称取 0.1000 g 金属钯片($w_{\text{Pd}} \geq 99.99\%$)于 50 mL 烧杯中,加入 12 mL 混合酸(5.8),低温加热溶解完全,依次用 2 mL 盐酸(5.3)驱赶硝酸三次,加入 18 mL 盐酸(5.3)微热,取下冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液溶液 1 mL 含 1 mg 钯。

5.18 银标准贮存溶液:称取 1.0000 g 金属银($w_{\text{Ag}} \geq 99.99\%$),置于 150 mL 烧杯中,加入 60 mL 硝酸(5.4),加热溶解,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 银。

5.19 锡标准贮存溶液:称取 1.0000 g 金属锡($w_{\text{Sn}} \geq 99.99\%$),置于 150 mL 烧杯中,加入 60 mL 盐酸(5.6),加热溶解,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,补加 80 mL 盐酸(5.3),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 锡。

5.20 铋标准贮存溶液:称取 1.0000 g 金属铋($w_{\text{Bi}} \geq 99.99\%$),置于 150 mL 烧杯中,加入 30 mL 硝酸(5.4)和 30 mL 盐酸(5.6),加热溶解完全,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,补加 80 mL 盐酸(5.6),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铋。

5.21 铅标准贮存溶液:称取 1.0000 g 金属铅($w_{\text{Pb}} \geq 99.99\%$),置于 150 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸(5.4),加热溶解完全,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铅。

5.22 铊标准贮存溶液:称取 1.0000 g 金属铊($w_{\text{Tl}} \geq 99.99\%$),置于 150 mL 烧杯中,加入 60 mL 硝酸(5.4),加热溶解完全,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,补加 80 mL 盐酸(5.6),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铊。

- 5.23 铬、锰、铁、镍、铜、银、铅混合标准溶液 A: 分别移取 5.00 mL 标准贮存溶液(5.12~5.16, 5.18, 5.21) 于 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 分别含铬、锰、铁、镍、铜、银、铅各 10 μg 。
- 5.24 铬、锰、铁、镍、铜、银、铅混合标准溶液 B: 移取 10.00 mL 混合标准溶液(5.23) 于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 分别含铬、锰、铁、镍、铜、银、铅各 1 μg 。
- 5.25 镁、钪、锡、铟、铋混合标准溶液 A: 分别移取 5.00 mL 标准贮存溶液(5.11, 5.17, 5.19~5.20, 5.22) 于 500 mL 容量瓶中, 加入 50 mL 盐酸(5.6), 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含镁、钪、锡、铟、铋各 10 μg 。
- 5.26 镁、钪、锡、铟、铋混合标准溶液 B: 移取 10.00 mL 混合标准溶液(5.25) 于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含镁、钪、锡、铟、铋各 1 μg 。
- 5.27 内标贮存溶液: 市售各 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Sc、In、Re 标准溶液。
- 5.28 内标溶液: 250 ng/mL(或根据所使用在线加入内标的管径, 选取合适的内标浓度), 介质为体积分数 2.5% 混合酸(5.8)。
- 5.29 氩气(体积分数 $\geq 99.99\%$)。

6 仪器设备

电感耦合等离子体质谱仪: 质量分辨率优于 $(0.8\pm 0.1)\text{u}$ 。
被测元素和内标的测定同位素的质量数见表 2, 测定模式选择 He 模式或碰撞模式。

表 2 测定同位素的质量数

元素	测定质量数	元素	测定质量数
Mg	24	Pd	105
Cr	52	Ag	107
Mn	55	Sn	118
Fe	56	Sb	121
Ni	60	Pb	208
Cu	63	Bi	209
Sc (内标)	45	In (内标)	115
Re (内标)	185		

7 样品

将样品碾成 1 mm 厚的薄片, 用不锈钢剪刀剪成屑状。置于盐酸(5.5)中加热煮沸 5 min, 倾去盐酸溶液, 用纯水(5.1)反复洗涤金属 3 次, 再用无水乙醇(5.10)洗涤 3 次, 烘干储于洁净容器内备用。

8 试验步骤

8.1 试料

称取 0.50 g 样品, 精确至 0.000 1 g。

8.2 平行试验

平行做两份试验,取其平均值。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 测定

8.4.1 将试料(8.1)置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL 混合酸(5.8),加热至试样溶解清亮,冷却后移入 50 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,混匀。

8.4.2 分取 10 mL 试液(8.4.1)于 100 mL 容量瓶中,补加 2 mL 混合酸(5.8),用水稀释至刻度,混匀。制备成待测溶液。

8.4.3 按仪器工作条件,于电感耦合等离子体质谱仪上采用在线加入内标的方式,与系列标准溶液同时测量溶液中各元素的计数,减去随同试料空白溶液的计数,从工作曲线上计算出相应的镁、铬、锰、铁、镍、铜、钼、银、锡、铈、铅、铋的质量浓度。

8.5 工作曲线的绘制

8.5.1 分别于两组各 5 个 100 mL 容量瓶中加入铬、锰、铁、镍、铜、银、铅混合标准溶液 B(5.24)0 mL、0.10 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 和镁、钼、锡、铈、铋混合标准溶液 B(5.26)0 mL、0.10 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL,各加入 2.5 mL 混合酸(5.8),以水稀释至刻度,混匀。

8.5.2 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)在线加入 Sc、In、Re 内标溶液(5.28)校正的方法依次进行测定,以被测元素的强度作为纵坐标,被测元素的质量浓度为横坐标,绘制工作曲线。

9 试验数据处理

镁、铬、锰、铁、镍、铜、钼、银、锡、铈、铅、铋的含量以质量分数 w_x 计,按公式(1)计算:

$$w_x = \frac{(\rho_x - \rho_0) \cdot V \cdot V_2 \times 10^{-9}}{m \cdot V_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

x ——被测元素(镁、铬、锰、铁、镍、铜、钼、银、锡、铈、铅、铋);

ρ_x ——试液中被测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

ρ_0 ——空白溶液中被测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V ——试液总体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——测定试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

计算结果表示至小数点后 5 位,大于或等于 0.001%时,表示至小数点后 4 位。

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 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 3 数据采用内插法或外延法求得。

表 3 重复性限

元素	质量分数 %	重复性限(r) %	元素	质量分数 %	重复性限(r) %
Mg	0.000 39	0.000 09	Pd	0.000 58	0.000 08
	0.000 83	0.000 13		0.001 0	0.000 1
	0.002 4	0.000 3		0.004 2	0.000 3
	0.005 6	0.000 5		0.010 1	0.001 0
Cr	0.000 11	0.000 03	Ag	0.000 64	0.000 09
	0.000 31	0.000 06		0.001 65	0.000 12
	0.000 53	0.000 08		0.005 4	0.000 4
	0.001 0	0.000 2		0.015 1	0.001 1
Mn	0.000 11	0.000 02	Sn	0.000 37	0.000 05
	0.000 40	0.000 05		0.001 0	0.000 1
	0.000 53	0.000 07		0.002 1	0.000 3
	0.001 1	0.000 2		0.003 9	0.000 4
Fe	0.000 55	0.000 19	Sb	0.000 51	0.000 08
	0.001 1	0.000 2		0.001 1	0.000 1
	0.002 3	0.000 3		0.002 4	0.000 3
	0.004 4	0.000 5		0.004 3	0.000 4
Ni	0.000 18	0.000 04	Pb	0.000 61	0.000 08
	0.000 41	0.000 06		0.001 1	0.000 2
	0.000 72	0.000 10		0.002 7	0.000 3
	0.001 3	0.000 2		0.004 8	0.000 4
Cu	0.000 86	0.000 12	Bi	0.000 51	0.000 07
	0.002 2	0.000 2		0.000 34	0.000 08
	0.006 2	0.000 5		0.002 7	0.000 3
	0.017 0	0.001 1		0.006 3	0.000 4

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对值不大于再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过 5%,再现性限(R)按表 4 数据采用内插法或外延法求得。

表 4 再现性限

元素	质量分数 %	再现性限(R) %	元素	质量分数 %	再现性限(R) %
Mg	0.000 39	0.000 15	Pd	0.000 58	0.000 13
	0.000 83	0.000 18		0.001 0	0.000 2
	0.002 4	0.000 5		0.004 2	0.000 4
	0.005 6	0.000 7		0.010 1	0.001 2
Cr	0.000 11	0.000 08	Ag	0.000 64	0.000 15
	0.000 31	0.000 10		0.001 7	0.000 3
	0.000 53	0.000 11		0.005 4	0.000 8
	0.001 0	0.000 2		0.015 1	0.002 2
Mn	0.000 11	0.000 05	Sn	0.000 37	0.000 10
	0.000 40	0.000 11		0.001 0	0.000 2
	0.000 53	0.000 11		0.002 1	0.000 4
	0.001 1	0.000 2		0.003 9	0.000 5
Fe	0.000 55	0.000 24	Sb	0.000 51	0.000 18
	0.001 1	0.000 3		0.001 1	0.000 3
	0.002 3	0.000 4		0.002 4	0.000 5
	0.004 4	0.000 7		0.004 3	0.000 7
Ni	0.000 18	0.000 07	Pb	0.000 61	0.000 12
	0.000 41	0.000 10		0.001 1	0.000 2
	0.000 72	0.000 13		0.002 7	0.000 4
	0.001 3	0.000 3		0.004 8	0.000 5
Cu	0.000 86	0.000 18	Bi	0.000 51	0.000 12
	0.002 8	0.000 5		0.000 34	0.000 10
	0.006 22	0.000 85		0.002 7	0.000 3
	0.017 0	0.002 1		0.006 3	0.000 6

11 试验报告

试验报告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；
- 测定中观察到的异常现象；
- 试验日期。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
金化学分析方法
第 11 部分:镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、
锡、锑、铅和铋含量的测定
电感耦合等离子体质谱法
GB/T 11066.11—2021

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址:www.spc.org.cn

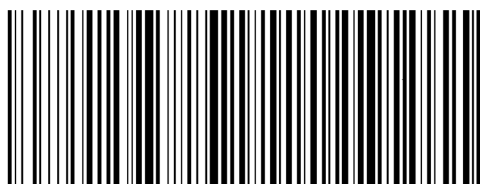
服务热线:400-168-0010

2021 年 4 月第一版

*

书号: 155066 · 1-67110

版权专有 侵权必究



GB/T 11066.11—2021



码上扫一扫 正版服务到