金化学分析方法

第11部分：镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、锑、铅、铋量测定

电感耦合等离子体质谱法

（征求意见稿）

编制说明

北矿检测技术有限公司

**山东梦金园珠宝首饰有限公司**

2020年5月

金化学分析方法 第11部分：镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、锑、铅、铋量测定 电感耦合等离子体质谱法

编制说明

（送审稿）

一、 工作简况

1、任务来源与完成时间

 2019年5月30日，《金化学分析方法 第11部分：镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、锑、铅、铋量测定 电感耦合等离子体质谱法》任务落实会在新疆乌鲁木齐市召开。根据全国有色金属标准化技术委员会有色标委会[2019]10号文，《国家标准化管理委员会关于下达2018年第三批国家标准制修订计划的通知》（国标委发[2018]60号）及有色标委（）[2019]30号）的要求，确定《金化学分析方法 第11部分：镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、锑、铅、铋量测定 电感耦合等离子体质谱法》（项目编号：20182025-T- 610）由北矿检测技术有限公司制定，样品由山东梦金园珠宝首饰有限公司制备提供。计划于2020年9月完成。

2、标准项目编制单位、起草人及其所做的工作

2.1、标准项目编制单位

根据全国有色金属标准化技术委员会有色标秘[2019]30号文下达落实通知，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会，由北矿检测技术有限公司制定。标准起草单位为北矿检测技术有限公司、山东梦金园珠宝首饰有限公司。本标准主要起草人：冯先进、王忠善等。

本标准委托以下单位进行验证

第一验证单位：

1. 国合通用测试评价认证股份公司
2. 大冶有色设计研究院有限公司
3. 中宝正信金银珠宝首饰检测有限公司
4. 国标（北京）检验认证有限公司
5. 有研亿金新材料有限公司
6. 福建紫金矿冶测试技术有限公司

第二验证单位：

1. 江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂
2. 山东招金金银精炼有限公司
3. 北方铜业股份有限公司
4. 山东恒邦冶炼股份有限公司
5. 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂
6. 长春黄金研究院
7. 南京市产品质量监督检验院

2.2、主要工作过程、标准主要起草人及其所的工作

接到标准制定任务后，北矿检测技术有限公司、山东梦金园珠宝首饰有限公司成立有色金属国家标准起草小组。明确了标准的进度安排、任务分工、确定了编制标准的工作计划及技术路线。

根据全国有色金属标准化技术委员会有色标秘[2019]30号文的要求，落实会后我们做了以下工作：

1. 2019年6月，起草单位按照新疆乌鲁木齐任务落实会的要求完成样品的采集和配制工作；

2）2019年9月，我单位按照安徽合肥任务落实会的要求完成了《金化学分析方法 第11部分：镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、锑、铅、铋量测定 电感耦合等离子体质谱法》（项目编号：20182025-T-610）试验报告。并将标准分析方法讨论稿、试验报告和样品同时分发各验证单位，以进行标准分析方法主要技术条件和样品分析结果准确度、精密度等验证工作。

3）2019年11月，我单位将第一验证单位和第二验证单位发回的重复性数据、验证报告进行收集整理汇总。

4）2019年12月17日～19日全国有色金属标准化技术委员会在桐乡召开《金化学分析方法 第11部分：镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、锑、铅、铋量测定 电感耦合等离子体质谱法》国家标准讨论会。会议对讨论稿、试验报告及验证报告进行分析和讨论。在此会上对本标准的主要修改意见如下：①关于标准中警示部分，在标准中没有相对应内容建议删除；②增加质量保证和控制条款。会后经过认真修改，形成了本标准征求意见稿、意见汇总处理表和编制说明。

5）征求意见稿完成后，现在向科研院所和使用单位发函再次征求意见。

二、 标准编制原则、主要内容及其依据

**1、 编制原则**

本标准在编制时，对国内外相关方面标准进行了详细的查新检索，在确定未见与标准相同的资料时，提出以下编制原则。

（1）充分满足生产及试验需要的原则

（2）促进最佳的公众利益的原则

（3）经济合理的原则

2、确定标准主要内容及其依据

GB/T11066-2009《金化学分析方法 银、铜、铁、铅、锑、铋、钯、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》已经实施至今已近10年了，随着产品标准《金锭》的修订，新的技术标准GB/T 4134-2015早已经发布，并于2016年4月1日实施。《金锭》新技术标准要求的元素也发生了变化。因此金化学分析方法GB/T11066-2009已到了该修订的时候了。近年，检测新技术和新仪器也得到了快速发展，各黄金生产、加工企业和研究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仪（ICP-MS）。该技术可在不分离金基体的情况下，直接对其中12中杂质元素度进行同时测定。本标准采用电感耦合等离子体质谱法测定金中镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、锑、铅、铋含量，通过优化仪器条件和选择合适的内标元素来消除基体金对被测元素的干扰，从而实现各元素的测定。该标准与原标准相比，不需要机体分离，避免了有毒有机试剂的使用，测定速度快，灵敏度高，检出限低等优点。

通过深入研究了金基体对测定元素的影响，对不同量的金基体的样品进行了试样加标回收及精密度实验，利用本实验建立的分析方法操作方法简单，快速，测定结果准确。建立了一个准确、快速、简便的测定方法，完全适用于金中镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、锑、铅、铋量测定。因此确定了以下主要内容：

2.1仪器条件及元素测定同位素质量数选择

电感耦合等离子体质谱仪：质量分辨率优于（0.8±0.1）amu。被测元素和内标的测定同位素的质量数和测定模式见表1。

**表1 测定同位素的质量数**

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

2.2 关于基体元素的影响

 在ICP-MS测定中，基体效应对待测元素产生抑制或增强作用，对测定结果有明显的影响，在无焊料贵金属金饰品杂质元素的测定中,主要考虑的金基体对所测定元素的影响。图1为在无金基体存在、1mg/mL Au和0.5mg/mL Au存在下，对内标低质量、中质量和高质量端响应的影响。从图1可以看出，金基体在标准测定模式下的抑制效应要大于在He测定模式下，基体在0.5mg/mL时，抑制效应要小于基体浓度在1mg/mL。基体浓度在小于或等于1mg/mL时，所选内标校正结果都比较理想。所以，本实验选择He模式下，以Sc、In、Re做内标进行测定。



图1 金基体对所测定元素的影响

三、 标准编写的目的和意义

GB/T11066.8-2009《金化学分析方法 银、铜、铁、铅、锑、铋、钯、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》已经实施至今已近10年了，随着产品标准《金锭》的修订，新的技术标准GB/T 4134-2015早已经发布，并于2016年4月1日实施。《金锭》新技术标准要求的元素也发生了变化。因此金化学分析方法GB/T11066-2009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、加工企业和研究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仪（ICP-MS）。与生产和应用相适应的金的准确、快速、先进、高效的标准分析方法的制定，显得越来越迫切需要。因此，建立一套准确、快速、先进、高效的标准分析检验方法，对我国黄金生产、加工和产品进出口贸易都有重要意义。

四、 采标情况及与国际、国外同类标准的比较情况

1、国内外标准情况

 目前国内有GB/T 25934.2-2010 《高纯金化学分析方法 第2部分：ICP-MS-标准加入校正-内标法 测定杂质元素的含量》，该标准仅适用于高纯金中杂质元素的分析，各元素最高测定上限仅达0.001%，不能满足金定中杂质元素的分析要求。**YS/T 1074-2015**《无焊料贵金属饰品化学分析方法 镁、钛、铬、锰、铁、镍、铜、锌、砷、钌、铑、钯、银、镉、锡、锑、铱、铂、铅、铋量测定 电感耦合等离子体质谱法》，测定对象主要为贵金属饰品。本标准是根据我国金生产、使用和交易的实际情况制定，整体内容可达国际先进水平。

2、国内外标准的适用性

 未发现知识产权方面的问题。

五、 标准适用范围

 本标准规定了金中镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、锑、铅、铋含量的测定方法。测定范围见表2。

表2 各元素测定范围

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 测定范围/% | 元素 | 测定范围/% | 元素 | 测定范围/% |
| Mg | 0.0001~0.005 | Ni | 0.0001~0.001 | Sn | 0.0001~0.004 |
| Cr | 0.0001~0.001 | Cu | 0.0001~0.005 | Sb | 0.0001~0.004 |
| Mn | 0.0001~0.001 | Pd | 0.0001~0.005 | Pb | 0.0001~0.004 |
| Fe | 0.0002~0.004 | Ag | 0.0001~0.005 | Bi | 0.0001~0.003 |

六、 验证试验结果

表1 参加验证的实验室

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 北矿检测技术有限公司 |
| 2 | 国合通用测试评价认证股份公司 |
| 3 | 大冶有色设计研究院有限公司 |
| 4 | 中宝正信金银珠宝首饰检测有限公司 |
| 5 | 国标（北京）检验认证有限公司 |
| 6 | 有研亿金新材料有限公司 |
| 7 | 紫金矿业集团股份有限公司 |
| 8 | 江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂中心化验室 |
| 9 | 山东招金金银精炼有限公司 |
| 10 | 北方铜业股份有限公司 |
| 11 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |
| 12 | 长春黄金研究院有限公司 |
| 13 | 南京市产品质量监督检验院 |

对13个实验室测定的各元素数据进行了汇总，对全部数据进行了G检验，对实验室内部各元素数据进行了格拉布斯检验，对数据的平均值、标准偏差进行了格拉布斯和科克伦检验，对各种检验后的数据，在剔除异常值保留歧离值后进行汇总，计算各被测元素的重复性限和再现性限。

以铜元素水平1为例计算过程：

实验室数*p*=13，重复次数*n*=7。$\overline{y\_{i}}=0.000856$

T1=∑niyi = 0.07776

T2=∑niyi2 = 0.00006664

T3=∑ni = 91

T4=∑ni2 = 637

T5=∑(ni-1)si2 = 1.39086E-07

sr2=T5/(T3-p) = 1.78315E-09

Sr = 4.22274E-05

$$ r=2.83S\_{r}=0.000120$$

sL2＝［(T2T3-T12)/(T3(p-1)-sr2][T3(p-1)/(T32-T4)] = 2.06392E-09

 sR2 = sL2+sr2 = 3.84707E-09

 SR = 6.20247E-05

 R = 2.83SR = 0.000176

**1、**重复性限

 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下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求得。

表2 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 | 0.00039 | 0.00009 | Pd | 0.00058 | 0.00008 |
| 0.00083 | 0.00013 | 0.00100 | 0.00010 |
| 0.00242 | 0.00030 | 0.00418 | 0.00026 |
| 0.00561 | 0.00045 | 0.0101 | 0.00097 |
| Cr | 0.00011 | 0.00003 | Ag | 0.00064 | 0.00009 |
| 0.00031 | 0.00006 | 0.00165 | 0.00012 |
| 0.00053 | 0.00008 | 0.00540 | 0.00031 |
| 0.00104 | 0.00012 | 0.0151 | 0.0011 |
| Mn | 0.00011 | 0.00002 | Sn | 0.00037 | 0.00005 |
| 0.00040 | 0.00005 | 0.00103 | 0.00009 |
| 0.00053 | 0.00007 | 0.00211 | 0.00021 |
| 0.00111 | 0.00011 | 0.00391 | 0.00026 |
| Fe | 0.00055 | 0.00019 | Sb | 0.00051 | 0.00008 |
| 0.00108 | 0.00020 | 0.00111 | 0.00010 |
| 0.00227 | 0.00025 | 0.00241 | 0.00022 |
| 0.00442 | 0.00046 | 0.00429 | 0.00026 |
| Ni | 0.00018 | 0.00004 | Pb | 0.00061 | 0.00008 |
| 0.00041 | 0.00006 | 0.00112 | 0.00013 |
| 0.00072 | 0.00010 | 0.00269 | 0.00028 |
| 0.00129 | 0.00014 | 0.00479 | 0.00028 |
| Cu | 0.00086 | 0.00012 | Bi | 0.00051 | 0.00007 |
| 0.00217 | 0.00020 | 0.00034 | 0.00008 |
| 0.00622 | 0.00043 | 0.00273 | 0.00023 |
| 0.0170 | 0.0011 | 0.00629 | 0.00037 |

2、 再现性限

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限（R），超过再现性限（R）的情况不超过5%，再现性限（R）按表3数据采用线性内插法求得。

表3 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 | 0.00039 | 0.00015 | Pd | 0.00058 | 0.00013 |
| 0.00083 | 0.00018 | 0.0010 | 0.0002 |
| 0.00242 | 0.00047 | 0.00418 | 0.00038 |
| 0.00561 | 0.00062 | 0.0101 | 0.0012 |
| Cr | 0.00011 | 0.00008 | Ag | 0.00064 | 0.00015 |
| 0.00031 | 0.00010 | 0.00165 | 0.00026 |
| 0.00053 | 0.00011 | 0.00540 | 0.00075 |
| 0.00104 | 0.00019 | 0.0151 | 0.0022 |
| Mn | 0.00011 | 0.00005 | Sn | 0.00037 | 0.00010 |
| 0.00040 | 0.00011 | 0.00103 | 0.00019 |
| 0.00053 | 0.00011 | 0.00211 | 0.00032 |
| 0.00111 | 0.00017 | 0.00391 | 0.00031 |
| Fe | 0.00055 | 0.00024 | Sb | 0.00051 | 0.00018 |
| 0.00108 | 0.00029 | 0.00111 | 0.00028 |
| 0.00227 | 0.00035 | 0.00241 | 0.00043 |
| 0.00442 | 0.00063 | 0.00429 | 0.00037 |
| Ni | 0.00018 | 0.00007 | Pb | 0.00061 | 0.00012 |
| 0.00041 | 0.00010 | 0.00112 | 0.00018 |
| 0.00072 | 0.00013 | 0.00269 | 0.00031 |
| 0.00129 | 0.00022 | 0.00479 | 0.00043 |
| Cu | 0.00086 | 0.00018 | Bi | 0.00051 | 0.00012 |
| 0.00217 | 0.00044 | 0.00034 | 0.00012 |
| 0.00622 | 0.00085 | 0.00273 | 0.00028 |
| 0.0170 | 0.0021 | 0.00629 | 0.00055 |

七、 标准水平分析

本标准是首次制订。《金化学分析方法 第11部分：镁、铬、锰、铁、镍、铜、钯、银、锡、锑、铅、铋量测定 电感耦合等离子体质谱法》的编写符合GB/T 1.1-2009《标准化工作导则》的编制要求。该标准采用目前世界最先进的痕量元素分析技术之一-ICP-MS技术，因此该标准技术先进、操作简便，结构合理、文字简练、条理清晰，达到了国际先进水平。

八、 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准符合相关现行法律、法规和强制性国家标准，没有冲突。

九、 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

十、 贯彻标准的要求和措施建议

建议颁布本标准为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

十一、 废止现行有关标准的建议

本标准为首次起草，系新增标准分析方法，无废止/替代现行有关标准。

十二、 其他应予说明的事项

无。