ICS 77.120.99

CCS H 15



YS/T 372.16—202×

代替YS/T 372.16-2006

|  |
| --- |
|  |

 贵金属合金元素分析方法

 第16部分：镓含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

**Method for analysis of precious metal alloys**

**Part 16：Determination of gallium content**

**Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**

（送审稿）

202×－××－×× 发布　　　　　　　　　202×－××－×× 实施

中 华 人 民 共 和 国 工 业 和 信 息 化 部 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YS/T 372《贵金属合金元素分析方法》的第16部分。YS/T 372已经发布了以下部分：

——第1部分：银量的测定 碘化钾电位滴定法；

——第2部分：铂量的测定 高锰酸钾电流滴定法；

——第3部分：钯量的测定 丁二肟析出 EDTA 络合滴定法；

——第4部分：铜量的测定 硫脲析出 EDTA 络合滴定法；

——第5部分：PtCu 合金中铜量的测定 碘化钾电位滴定法；

——第6部分：铜、锰量的测定 火焰原子吸收光谱法：

——第7部分：钴量的测定 EDTA络合滴定法；

——第8部分：PtCo 合金中钴量的测定 EDTA络合滴定法；

——第9部分：镍量的测定 EDTA 络合滴定法；

——第10部分：AuNi及 PdNi合金中镍量的测定 EDTA 络合滴定法；

——第11部分：镁量的测定 EDTA络合滴定法；

——第12部分：锌量的测定 EDTA络合滴定法；

——第13部分：锡量的测定 EDTA络合滴定法；

——第14部分：锰量的测定 高锰酸钾电位滴定法；

——第15部分：锑量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第16部分：镓量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第17部分：钨量和铼量的测定 钨酸重量法和硫脲分光光度法；

——第18部分：钆量的测定 偶氮氯膦Ⅲ分光光度法；

——第19部分：钇量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第20部分：镉量的测定 碘化钾析出 EDTA 络合滴定法；

——第21部分：锆量的测定 EDTA络合滴定法；

——第22部分：铟量的测定 EDTA络合滴定法。

本文件代替YS/T 372.16-2006 《贵金属合金元素分析方法 镓量的测定 EDTA 络合滴定法》，与YS/T 372.16-2006 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a)更改了测定范围，由3.00%～5.00%改为0.50%～5.00%（见第1章 ，见2006年版的第1章）；

b)更改了测定方法，由EDTA 络合滴定法修改为电感耦合等离子体发射光谱法（见正文，见2006年版的正文）；

c)增加了配制溶液和样品分析过程中所用的水一般规定（见5，见2006年版的3）。

d)删除了允许差（见2006年版的7）

e)增加了精密度（见10）

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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：贵研检测科技（云南）有限公司、贵研资源（易门）有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、北矿检测技术股份有限公司、云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司、江西省君鑫贵金属科技材料有限公司 、紫金矿业集团股份有限公司、中宝正信金银珠宝首饰检测有限公司 、金川集团股份有限公司、河南中原黄金冶炼厂有限责任公司、国标（北京）检验认证有限公司。

本文件主要起草人： 杨辉、付仕梅、金娅秋、赵万春、陈国华、孙祺、贾贵发、杨梅英、张航波、梁洁、朱武勋、向磊、韩继标、陈丽华、杨泉、谢丽芳、张卓佳、刘秋波 张佳瑀、陈晓科、李力、郁丰善、陈能、龙秀甲、简莉婷、刘振江、宋如梦 朱国忠、王夏、胡梦桥。

本文件所代替标准的历次版本发布情况为：

——1978年首次发布，1994年第一次修订，2006年第二次修订；

——本次为第三次修订。

**引 言**

贵金属合金是以贵金属中的一种金属为基础，加入其他元素组成的合金。本文件中金基添加镓构成金镓合金,可形成新型低温合金，广泛应用于电子行业，医疗行业，半导体行业及低温合金行业。银镓合金是一种能代替银汞合金的新型牙齿充填材料 ,其性能与银汞合金相近，优点是不会对口腔科医护人员产生汞害。充填后有较好的耐磨性、耐腐蚀性、固化速度快，对口腔粘膜及牙龈组织无刺激、无毒、无过敏反应、不污染环境是拟替代银汞合金的理想充填材料。YS/T 372建立针对当前所有实现规模化生产的贵金属合金(包括金基合金、银基合金、铂基合金和钯基合金等)生产,应用中需要考核的指标的化学分析方法标准,包括贵金属合金中主成分含量、次成分含量、非贵金属含量的检测等。根据检测对象和检测手段的不同以及基体的差异等, YS/T 372 共由22个部分构成。本文件为第16部分。

本文件是对YS/T 372.16-2006的修订，将EDTA容量法测定镓含量更改为电感耦合等离子体发射光谱法测定镓，方法无需分离基体，使操作简单、快捷，测定范围更宽，但为了能将贵金属回收，采用亚硫酸沉淀分离金。同时还增加了银镓合金中镓的测定。目前电感耦合等离子体发射光谱仪已成为实验室常规的分析仪器，针对贵金属合金中镓量的测定电感耦合等离子体发射光谱仪抗干扰能力强于容量法。

本文件的精密度数据是在2024年，由11家实验室对3个不同水平样品进行协同试验确定的，每个实验室对每个水平在重复性条件下独立测定11次。试验数据按GB/T6379.2进行统计分析。

1. 贵金属合金元素分析方法
2. 第16部分：镓含量的测定
3. 电感耦合等离子体原子发射光谱法

警示——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. 1 范围

本文件规定了金、银合金中镓含量的测定方法。

本文件适用于金、银合金中镓含量的测定。测定范围（质量分数）：0.50%～5.00%。

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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 17684 贵金属及其合金术语

3 术语和定义

本文件没有需要界定的属于和定义

1. 4 原理

金合金试料用盐酸-硝酸混酸溶解试样，用亚硫酸分金；银合金试料用硝酸溶解试样，用盐酸沉淀银，于电感耦合等离子体发射光谱仪上测定,计算镓的质量分数。

1. 5 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和去离子水。

1. 5.1 盐酸(ρ=1.19 g/mL)。
2. 5.2 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。
3. 5.3 亚硫酸(ρ=1.03 g/mL)。
4. 5.4 盐酸(1+1)。
5. 5.5 硝酸(1+1)。
6. 5.6盐酸(1+9)

5.7 镓标准贮存溶液：称取0.1250g金属镓(wGa≥99.99%)于100 mL烧杯中，以少量水润湿，加入10mL盐酸（5.4），盖上表面皿，放置数小时，待镓完全溶解，冷却至室温，用水冲洗表面皿，将溶液移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含0.5mg镓。

5.8 镓标准溶液；准确移取20mL镓标准贮存溶液(5.7)于100mL容量瓶中，加入10mL盐酸（5.4），加水定容至刻度，摇匀，此时此溶液1mL含100μg镓。

5.9 氩气（体积分数≥99.99%）。

1. 6 仪器设备
2. 电感耦合等离子体原子发射光谱仪
3. 在仪器最佳工作条件下凡是能达到下列指标者均可使用：
4. ——光源：氩等离子体光源，发生器最大输出功率不小于1.30kW。
5. ——分辨率：200nm时光学分辨率不大于0.010 nm；400nm时光学分辨率不大于0.020nm。
6. ——仪器稳定性：仪器1h内漂移不大于2.0%。

——光谱仪检出限：空白液中镓的检出限均不大于0.05 mg/L。

推荐仪器工作参数见附录A。

1. 7 样品
2. 样品加工成碎屑，用冰醋酸浸泡10min后，再用无水乙醇洗净、晾干，混匀。
3. 8 试验步骤
4. 8.1 试料
5. 按表1称取试样，精确至0.00001g。
6. 表1 试料量、定容体积

|  |  |
| --- | --- |
| 1. 镓的质量分数
2. %
 | 1. 试料
2. g
 |
| 1. 0.10～<2.00
 | 1. 0.20
 |
| 1. ≥ 2.00～5.00
 | 1. 0.10
 |

1. 8.2 平行试验
2. 平行做两份试验。
3. 8.3 空白试验
4. 随同试料做空白试验。
5. 8.4 分析试液制备

8.4.1 金合金试料：将（8.1）置于100mL烧杯中，加入5mL盐酸（5.4）,1.5mL硝酸（5.5），盖上表面皿，低温加热至试料溶解完全，蒸至1mL。加入3 mL盐酸（5.4），蒸至1mL，重复三次。取下冷却，加入3mL盐酸（5.4）50mL水溶解残渣，盖上表面皿，加热至80℃，加入7mL亚硫酸（5.3），继续加热煮沸至金沉淀凝聚，取下冷却。

8.4.2银合金试料：将(8.1)置于100 mL烧杯中，加入3 mL硝酸(5.5)，盖上表面皿，低温加热至溶解完全，取下。冷却至室温，加入30 mL水，边搅拌边滴加10 mL盐酸 (5.4)，持续搅拌至溶液澄清，低温加热30 min，每隔10 min搅拌沉淀一次。取下冷却。

8.4.3 将试液（8.4.1、8.4.2）用热盐酸(5.6)及水润洗溶液转入100 mL容量瓶中。用水稀释至刻度，混匀。

8.5 工作曲线的绘制

8.5.1 移取0 mL、5.0 mL、10.0 mL、20.0mL、40.0mL 、60.0mL镓标准溶液(5.8)，置于一组100 mL容量瓶中，加入10mL盐酸（5.4）。加水定容至刻度，摇匀。得到镓的工作标准溶液为0.00 ug/mL、5.00 ug/mL、10.00 ug/mL、20.00 ug/mL、40.00 ug/mL、60.00 ug/mL。

8.5.2 在推荐的仪器工作条件下，依次测定系列标准溶液、空白溶液和试料溶液中镓的谱线强度值，计算机自动绘制工作曲线并打印出测定结果。

8.6 测定

8.6.1 于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，在仪器运行稳定后，在选定的仪器工作条件下，用配制好的镓工作标准溶液（8.5），进行标准化或校准标准工作曲线，工作曲线线性相关系数应在0.9999以上，否则需要重新进行标准化或重新配制工作标准溶液进行标准化。

8.6.2 测试分析试液（8.4）及空白试液，仪器根据标准工作曲线，自动进行数据处理，计算并输出镓元素含量。

1. 9 试验数据处理

镓含量以 镓的质量分数*w(*Ga) 计，按公式（1）计算：

*w(*Ga)＝%…………………………………………(1)

式中：

——试料溶液中被测元素镓的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

——空白溶液中被测元素镓的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

——测定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

——试料质量，单位为克（g）。

数据处理应符合GB/T 8170数值修约规则与极限数值的表示和判定。

计算结果保留至小数点后两位。

1. 10 精密度
2. 10.1 重复性

在重复性条件下获得的两个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数据采用线性內插法或外延法求得。精密度试验原始数据参见附录B。

1. 表2 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| $w$Ga /% | 0.52 | 1.52 | 498 |
| *r*/% | 0.02 | 0.08 | 0.15 |

1. 10.2 再现性

在再现性条件下获得的两个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采用线性內插法获得。精密度试验原始数据参见附录B。

表3 再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| $w$Ga /% | 0.52 | 1.52 | 4.98 |
| *R*/% | 0.03 | 0.09 | 0.16 |

1. 11 试验报告
2. 试验报告至少应给出以下几个方面的内容：
3. ——试验对象；
4. ——本文件编号；
5. ——分析结果及其表示；
6. ——与基本分析步骤的差异；
7. ——测定中观察到的异常现象；
8. ——试验日期。
9. 附 录 A
10. （资料性）
11. 推荐的仪器工作条件
12. A.1 使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定镓含量，分别推荐参照表A.1和表A.2的工作条件。
13. 表A.1 仪器主要工作参数

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 功率（W） | 雾化室气流量(L/min） | 观测高度（mm） | 泵流量（mL/min） | 等离子体流量(L/min） | 辅助气体流量(L/min） | 积分时间(s） | 观测方式 |
| 1300 | 0.80 | 15 | 1.50 | 15 | 0.2 | 25 | 径向 |

1. 表A.2 推荐元素谱线

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | Ga |
| 波长/nm | 417.206 |

1. 附 录 B
2. （资料性）

精密度试验原始数据

B.1 精密度数据是在2024年多家实验室对镓含量的3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镓含量在重复性条件下独立测定。测量的原始数据见表B.1。

 表B.1 精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 实验室 | Ga的质量分数/（%），n=11 | 平均值/% | SD | RSD/% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 1 | 0.524  | 0.530  | 0.526  | 0.524  | 0.531  | 0.533  | 0.514  | 0.528  | 0.534  | 0.527  | 0.524  | 0.527  | 0.0055  | 1.053  |
| 2 | 0.515  | 0.516  | 0.532  | 0.531  | 0.515  | 0.532  | 0.533  | 0.532  | 0.531  | 0.533  | 0.532  | 0.527  | 0.0078  | 1.482  |
| 3 | 0.516  | 0.510  | 0.510  | 0.516  | 0.502  | 0.511  | 0.510  | 0.521  | 0.512  | 0.510  | 0.524  | 0.513  | 0.0060  | 1.167  |
| 4 | 0.515  | 0.531  | 0.520  | 0.512  | 0.508  | 0.519  | 0.528  | \ | \ | \ | \ | 0.519  | 0.0083  | 1.592  |
| 5 | 0.519  | 0.523  | 0.528  | 0.524  | 0.526  | 0.532  | 0.519  | 0.532  | 0.521  | 0.518  | 0.525  | 0.524  | 0.0049  | 0.943  |
| 6 | 0.521  | 0.535  | 0.529  | 0.537  | 0.524  | 0.528  | 0.535  | 0.533  | 0.522  | 0.524  | 0.536  | 0.529  | 0.0060  | 1.138  |
| 7 | 0.512  | 0.516  | 0.504  | 0.515  | 0.503  | 0.505  | 0.509  | 0.512  | 0.510  | 0.514  | 0.511  | 0.510  | 0.0044  | 0.905  |
| 8 | 0.529  | 0.525  | 0.527  | 0.527  | 0.528  | 0.529  | 0.526  | \ | \ | \ | \ | 0.527  | 0.0015  | 0.284  |
| 9 | 0.529  | 0.521  | 0.539  | 0.524  | 0.517  | 0.520  | 0.513  | 0.523  | 0.526  | 0.526  | 0.524  | 0.524  | 0.0067  | 1.286  |
| 10 | 0.561  | 0.535  | 0.578  | 0.543  | 0.532  | 0.538  | 0.550  | 0.544  | 0.537  | 0.520  | 0.530  | 0.543  | 0.0159  | 2.938  |
| 11 | 0.499  | 0.511  | 0.498  | 0.524  | 0.499  | 0.492  | 0.508  | 0.499  | 0.516  | 0.508  | 0.510  | 0.506  | 0.0094  | 1.840  |
| 2 | 1 | 1.566  | 1.584  | 1.532  | 1.517  | 1.486  | 1.514  | 1.552  | 1.472  | 1.542  | 1.500  | 1.507  | 1.525  | 0.0342  | 2.242  |
| 2 | 1.473  | 1.474  | 1.474  | 1.473  | 1.583  | 1.582  | 1.583  | 1.582  | 1.582  | 1.581  | 1.583  | 1.543  | 0.0549  | 3.558  |
| 3 | 1.505  | 1.536  | 1.493  | 1.530  | 1.483  | 1.525  | 1.562  | 1.535  | 1.548  | 1.475  | 1.505  | 1.518  | 0.0277  | 1.829  |
| 4 | 1.514  | 1.484  | 1.564  | 1.534  | 1.515  | 1.495  | 1.543  | \ | \ | \ | \ | 1.521  | 0.0278  | 1.827  |
| 5 | 1.481  | 1.555  | 1.500  | 1.495  | 1.488  | 1.545  | 1.568  | \ | \ | \ | \ | 1.519  | 0.0359  | 2.361  |
| 6 | 1.534  | 1.525  | 1.552  | 1.515  | 1.567  | 1.527  | 1.538  | 1.557  | 1.562  | 1.529  | 1.564  | 1.543  | 0.0182  | 1.181  |
| 7 | 1.466\* | 1.499  | 1.498  | 1.514  | 1.499  | 1.498  | 1.501  | 1.498  | 1.508  | 1.519  | 1.506  | 1.504  | 0.0075  | 0.902  |
| 8 | 1.519  | 1.526  | 1.531  | 1.509  | 1.529  | 1.536  | 1.517  | \ | \ | \ | \ | 1.524  | 0.0093  | 0.611  |
| 9 | 1.510  | 1.535  | 1.530  | 1.502  | 1.489  | 1.515  | 1.553  | 1.567  | 1.524  | 1.538  | 1.516  | 1.525  | 0.0225  | 1.477  |
| 10 | 1.490  | 1.515  | 1.515  | 1.529  | 1.489  | 1.513  | 1.507  | 1.496  | 1.442  | 1.460  | 1.475  | 1.494  | 0.0263  | 1.759  |
| 11 | 1.504  | 1.492  | 1.525  | 1.548  | 1.517  | 1.489  | 1.512  | 1.521  | 1.510  | 1.539  | 1.511  | 1.515  | 0.0178  | 1.180  |
| 3 | 1 | 4.902  | 4.953  | 4.968  | 4.975  | 5.018  | 5.002  | 4.914  | 4.976  | 4.986  | 4.885  | 5.036  | 4.965  | 0.0480  | 0.966  |
| 2 | 4.887  | 4.886  | 4.889  | 5.035  | 5.034  | 4.889  | 4.887  | 5.034  | 5.035  | 5.035  | 4.886  | 4.954  | 0.0769  | 1.553  |
| 3 | 4.819\* | 4.965  | 4.888  | 4.971  | 4.976  | 5.009  | 4.918  | 4.978  | 4.960  | 4.970  | 4.934  | 4.957  | 0.0346  | 1.071  |
| 4 | 5.015  | 4.921  | 4.980  | 4.993  | 5.049  | 4.862  | 5.057  | \ | \ | \ | \ | 4.982  | 0.0701  | 1.406  |
| 5 | 4.922  | 4.985  | 5.000  | 4.988  | 5.001  | 4.999  | 4.937  | 4.985  | 4.987  | 4.935  | 4.947  | 4.971  | 0.0298  | 0.600  |
| 6 | 4.975  | 4.998  | 4.935  | 4.952  | 4.976  | 5.003  | 4.973  | 5.001  | 4.907  | 4.961  | 4.973  | 4.969  | 0.0291  | 0.586  |
| 7 | 4.977  | 5.094  | 4.960  | 5.023  | 4.994  | 5.018  | 5.075  | 5.035  | 5.013  | 5.087  | 5.069  | 5.031  | 0.0451  | 0.895  |
| 8 | 4.989  | 4.996  | 5.001  | 4.975  | 4.941  | 4.978  | 5.006  | \ | \ | \ | \ | 4.984  | 0.0220  | 0.442  |
| 9 | 5.059  | 5.031  | 5.011  | 5.071  | 4.892  | 4.957  | 4.906  | 5.003  | 5.000  | 4.996  | 5.017  | 4.995  | 0.0565  | 1.132  |
| 10 | 5.102  | 5.039  | 5.082  | 4.993  | 5.063  | 4.874  | 4.978  | 4.990  | 5.026  | 4.887  | 5.064  | 5.009  | 0.0747  | 1.491  |
| 11 | 4.869  | 4.903  | 4.910  | 4.993  | 4.929  | 4.827  | 4.907  | 4.983  | 4.949  | 5.000  | 5.026  | 4.936  | 0.0607  | 1.230  |
| 注：歧离值用（\*）标出，离群值用（\*\*）标出，歧离值（\*）计入重复性和再现性统计；离群值（\*\*）剔除后，再统计重复性和再现性。 |