



中华人民共和国国家标准

GB/T 19718—2005

首饰 镍含量的测定 火焰原子 吸收光谱法

Jewellery—Determination of nickel content—Method of flame
atomic absorption spectrometry

2005-03-23 发布

2005-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准修改采用欧洲标准 EN 1810:1998《穿刺人体杆状零件——火焰原子吸收光谱仪测定镍含量的参考测试方法》(英文版)。

为便于使用,本标准还做了下列编辑性修改:

- a) “本欧洲标准”一词改为“本标准”;
- b) 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- c) 用“mL”代替“cm³”;
- d) 删除欧洲标准的前言;
- e) 增加了 6.1 测定数量;
- f) 增加了资料性附录 A 和附录 B 以起指导作用。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC256)归口。

本标准起草单位:国家首饰质量监督检验中心、国家金银制品质量监督检验中心(南京)、国家金银制品质量监督检验中心(上海)。

本标准主要起草人:李武军、王东辉、方名戌、范积芳、李玉鹃、李素青。

首饰 镍含量的测定 火焰原子吸收光谱法

1 范围

本标准规定了用火焰原子吸收光谱法测定含镍首饰(包括非贵金属首饰)中镍含量的方法。

本标准特别适用于镍含量为 0.03%~0.07% 的样品中镍的测定(见注 3)。

本标准可用来测定插入耳朵或人体的任何其他部位、在穿孔伤口愈合过程中摘除或保留的制品,镍在其总体质量中的含量。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB 11887—2002 首饰 贵金属纯度的规定及命名方法(ISO 9202:1991,NEQ)

GB/T 19719 首饰 镍释放量的测定 光谱法 (GB/T 19719—2005,EN 1811:1998,IDT)

3 原理

本标准采用原子吸收光谱仪,试样溶于酸性介质,形成的溶液雾化后进入原子吸收光谱仪的火焰中,试样中镍共振线(232.0 nm)的吸光度与校正溶液中镍的吸光度进行比较。

4 试剂材料

除非另有说明,分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

警告:浓酸有害,佩带眼镜或防护镜,溶解金属时应在通风良好的通风橱中进行。

- 4.1 金属铝:纯度不低于 99.99%,镍含量低于 0.000 5%。
- 4.2 金属钛:纯度不低于 99.99%,镍含量低于 0.000 5%。
- 4.3 金属铜:纯度不低于 99.99%,镍含量低于 0.000 5%。
- 4.4 金属银:纯度不低于 99.99%,镍含量低于 0.000 5%。
- 4.5 金属金:纯度不低于 99.99%,镍含量低于 0.000 5%。
- 4.6 金属铁:纯度不低于 99.99%,镍含量低于 0.000 5%。
- 4.7 去离子水:电导率不大于 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。
- 4.8 盐酸:质量分数为 38%, $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ 。
- 4.9 过氧化氢:质量分数为 30%。
- 4.10 氢氟酸:质量分数为 40%, $\rho=1.13 \text{ g/mL}$ 。
- 4.11 硝酸:质量分数为 65%, $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ 。
- 4.12 高氯酸:质量分数为 60%, $\rho=1.54 \text{ g/mL}$ 。
- 4.13 镍标准储存溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$):制备镍标准储存溶液,也可以选用经过认证的标准溶液。
- 4.14 铝标准储存溶液(10 g/L):称取铝(4.1)2.000 g,精确到 0.001 g,置于 250 mL 的锥形瓶。分少量多次加入稀盐酸(4.20)60 mL,逐渐加热至完全溶解。加几滴过氧化氢(4.9)并加热 2 min,去除过量的过氧化氢。冷却到室温,移入 200 mL 容量瓶中,以去离子水(4.7)稀释至刻度,混匀。
- 4.15 钛标准储存溶液(10 g/L):称取钛(4.2)2.000 g,精确到 0.001 g,置于 250 mL 的锥形瓶。分少量多次加入氢氟酸(4.10)60 mL,逐渐加热至完全溶解。冷却到室温,移入 200 mL 容量瓶中,以去离子

GB/T 19718—2005

水(4.7)稀释至刻度,混匀。使用耐氢氟酸[如聚四氟乙烯(PTFE)]的容器。

4.16 铜标准储存溶液(10 g/L):称取铜(4.3)2.000 g,精确到0.001 g,置于250 mL的锥形瓶。分少量多次加入稀盐酸(4.20)40 mL和过氧化氢(4.9)10 mL。冷却直至激烈反应停止。待完全溶解后,加热溶液至沸腾并持续约1 min,去除过量的过氧化氢。冷却至室温,移入200 mL容量瓶中,以去离子水(4.7)稀释至刻度,混匀。

4.17 银标准储存溶液(10 g/L):称取银(4.4)2.000 g,精确到0.001 g,置于250 mL的锥形瓶。加稀硝酸(4.21)60 mL并逐渐加热至完全溶解。加热,但不使沸腾,直至氮氧化物烟雾消失。冷却至室温,移入200 mL容量瓶中,以去离子水(4.7)稀释至刻度,混匀。

4.18 金标准储存溶液(10 g/L):称取金(4.5)2.000 g,精确到0.001 g,置于250 mL的锥形瓶。加王水(4.22)80 mL,低温加热。如果需要,可再加王水,直至试样完全溶解,记下使用王水量。冷却至室温,移入200 mL容量瓶中,以去离子水(4.7)稀释至刻度,混匀。

4.19 铁标准储存溶液(10 g/L):称取铁(4.6)2.000 g,精确到0.001 g,置于250 mL的锥形瓶。加盐酸-硝酸混合酸溶液(4.23)50 mL,低温加热直至全部溶解。冷却至室温,移入200 mL容量瓶中,以去离子水(4.7)稀释至刻度,混匀。

4.20 稀盐酸,质量分数为20%, $\rho=1.10$ g/mL。将盐酸(4.8)125 mL移入预先置有去离子水(4.7)约110 mL的500 mL烧杯中。搅拌并冷却到室温,移入一个250 mL的容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,混匀。

4.21 稀硝酸,质量分数为33%, $\rho=1.20$ g/mL。将硝酸(4.11)44 mL加入预先置有去离子水(4.7)约40 mL的250 mL烧杯中。搅拌并冷却至室温,移入一个100 mL的容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,混匀。

4.22 王水:将盐酸(4.8)120 mL和硝酸(4.11)40 mL混合。该混合酸溶液应在使用前临时配制。

4.23 盐酸-硝酸混合酸溶液:边搅拌边将盐酸(4.8)50 mL移入预先置有去离子水(4.7)40 mL的250 mL烧杯中。加硝酸(4.11)20 mL,并混合均匀。该混合酸溶液应在使用前临时配制。

4.24 硝酸-高氯酸混合酸溶液:将硝酸(4.11)5 mL和高氯酸(4.12)40 mL混合。冷却至室温,将混合酸溶液移入50 mL容量瓶中,以去离子水(4.7)稀释至刻度,混匀。

5 仪器

5.1 分析天平,感量为0.1 mg,精度等级为三级。

5.2 原子吸收光谱仪,附镍空心-阴极灯。

在仪器最佳工作条件下,凡能达到下列指标者均可使用。

5.2.1 最小精度:最高浓度的校正溶液(见6.5)10次吸光度测定的标准偏差应不超过最高浓度校正溶液平均吸光度的1.0%。最低浓度的校正溶液(不包括零浓度校正溶液)10次吸光度测定的标准偏差应不超过最低浓度校正溶液平均吸光度的0.5%。

5.2.2 特征浓度:与最终测试溶液相似的基体中的镍的特征浓度,在232.0 nm处,应不大于0.10 mg/L。

5.2.3 检测限:检测限为一个特定溶液10次吸光度测量标准偏差的两倍。这个特定溶液的浓度是按其吸光度刚大于零浓度校正溶液的吸光度而选定。与最终测试溶液相似的基体中的镍的检测限,在232.0 nm处,应不大于0.15 mg/L。

5.2.4 校正曲线线性:覆盖浓度范围顶部20%的校正曲线的斜率(以吸光度变化表示)应不低于浓度范围底部20%的校正曲线斜率的0.7倍。

注1:5.2.1~5.2.4中规定的性能基于ISO/CD 13204的条款。

6 分析步骤

6.1 测定数量

只要可能,至少用两个相同的样品进行平行测定。

6.2 试样的表层分析

将试样按 GB/T 19719 进行镍释放量测试,确定表面是否存在镍污染;用 X 射线分析方法辅助确认表面是否有镍镀层,当试样表面有镍镀层时,也需按 GB/T 19719 进行镍释放量测试。然后按本标准测定镍含量。

注 2: 在确定表面是否存在镍污染时,分析前不应去除油脂;若样品表面有镀层,在做镍含量前,需用打磨材料去除镀层。

6.3 试样的组分

用适当的方法,如 X 荧光光谱法或其他半定量方法大致鉴别其组分,以确定试样属于铝、钛、铜、银、金合金或是钢。

6.4 试样准备

6.4.1 铝

称取试样 0.125 g,精确到 0.001 g,置于 25 mL 的烧杯。加入稀盐酸(4.20)5 mL,逐渐加热至完全溶解。加两滴过氧化氢(4.9),加热 2 min,去除过量的过氧化氢。必要时过滤。冷却至室温,移入 25 mL 容量瓶中,以去离子水稀释至刻度,混匀。

6.4.2 钛

称取试样 0.125 g,精确到 0.001 g,置于 25 mL 的烧杯。分少量多次加入氢氟酸(4.10)5 mL,逐渐加热至完全溶解。冷却至室温,移入 25 mL 容量瓶中,以去离子水稀释至刻度,混匀。使用耐氢氟酸[如聚四氟乙烯(PTFE)]的容器。

6.4.3 铜

称取试样 0.125 g,精确到 0.001 g,置于 25 mL 的烧杯。加入稀盐酸(4.20)3 mL 和过氧化氢(4.9)1 mL。冷却直至激烈反应停止。待试样完全溶解后,加热溶液至沸腾并持续约 1 min,去除过量的过氧化氢,冷却至室温,移入 25 mL 容量瓶中,以去离子水稀释至刻度,混匀。

6.4.4 银

称取试样 0.125 g,精确到 0.001 g,置于 25 mL 的烧杯。加稀硝酸(4.21)5 mL 并逐渐加热至完全溶解。加热,但不使沸腾,直至氮氧化物烟雾消失。冷却至室温,移入 25 mL 容量瓶中,以去离子水稀释至刻度,混匀。

6.4.5 金

称取试样 0.125 g,精确到 0.001 g,置于 25 mL 的烧杯。加 5 mL 王水(4.22),低温加热,直至试样完全溶解。若为了制备金标准储存溶液(4.18)时使用较多的王水,此处亦应适当过量。冷却至室温,移入 25 mL 容量瓶中,以去离子水稀释至刻度,混匀。

6.4.6 铁

称取试样 0.125 g,精确到 0.001 g,置于 25 mL 的烧杯。加盐酸-硝酸混合酸溶液(4.23)3 mL,低温加热直至试样完全溶解。若不能完全溶解,加硝酸-高氯酸混合酸溶液(4.24)2 mL,加热至出现高氯酸白色烟雾。维持该温度约 1 min,以保持白色高氯酸烟雾在烧杯壁上稳定回流。冷却至室温,加 5 mL 水,加热以溶解盐类。必要时冷却并过滤,将溶液移入 25 mL 容量瓶中,以去离子水稀释至刻度,混匀。

6.5 校正溶液的制备

用精确到±1%的微量移液管移取 0 μL(零浓度校正溶液)、75 μL、100 μL、125 μL、150 μL、175 μL 镍标准储存溶液(4.13)。然后,根据试样主要元素的性质和含量,向每个容量瓶加入体积为 V_i 的一种或多种基体储存溶液(见 4.14~4.19),以去离子水稀释至刻度,混匀。其中, V_i 由式(1)计算得出:

GB/T 19718—2005

$$V_r = 25w \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_r ——基体溶液体积,单位为毫升(mL);

w ——试样(6.3)中某一基体元素的质量分数,数值以百分数表示。

由此获得的校正溶液,每毫升含镍量分别为 0,1.5,2.0,2.5,3.0 和 3.5 μg 。

注 3: 增加镍浓度为 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的两个校正溶液,扩大校正溶液的浓度范围,此方法可用于测定质量分数低达 0.01% 的镍含量。

6.6 原子吸收光谱仪的优化

按照原子吸收光谱仪的说明书调试好仪器。

设置灯电流、波长和气流量。调节火焰特性和燃烧器高度,使得适用于测定镍。交替喷洒最高浓度和零浓度校正溶液,调节气流量和燃烧器位置(水平、垂直和旋转)直至两个校正溶液之间吸光度的差值达到最大值。检查光谱仪的波长是否设置为 232.0 nm。调整阻尼设置或积分时间,使信号足够稳定。调试好后的仪器应满足测定要求,见 5.2.1~5.2.3。

注意:通常高氟酸蒸气在有氨、亚硝酸烟雾或有机物时容易爆炸。经常清除燃烧器头上的高氟酸盐沉积物。使用以后,清洗雾化系统和排污系统,以确保无高氟酸盐残留。

6.7 原子吸收测定

以零浓度校正溶液调零,测定校正溶液和测试溶液的吸光度。

选择两个校正溶液,一个溶液的吸光度刚低于测试溶液的吸光度,而另一个溶液的吸光度则刚高于测试溶液的吸光度。再次测定这两个校正溶液和测试溶液的吸光度,测定顺序为:先按升序,再按降序。

注 4: 如果测试溶液浓度过高而又要测定其准确值时,可以将测试溶液稀释,使得同样基体的最终测试溶液的浓度在上述校正溶液浓度范围内。

7 结果计算

7.1 通则

仅当测试溶液(或稀释后的最终测试溶液)中的镍浓度处于最高浓度校正溶液和最低浓度校正溶液镍浓度之间时,计算才有效。

7.2 测试溶液浓度

测试溶液的镍浓度 c_s 的数值以微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)表示,按式(2)计算:

$$c_s = [(c_2 - c_1) \times (A_s - A_1) / (A_2 - A_1)] + c_1 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

c_1 ——较低浓度溶液的镍浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_2 ——较高浓度溶液的镍浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

A_s ——测试溶液的吸光度;

A_1 ——浓度较低的校正溶液的吸光度;

A_2 ——浓度较高的校正溶液的吸光度。

7.3 试样镍含量

试样中镍含量 W_{Ni} 的数值以百分数表示,按式(3)计算:

$$W_{\text{Ni}}(\%) = \frac{Vc_s}{10\,000m} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

c_s ——测试溶液的镍浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——测试溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g)。

7.4 最终结果

计算测定结果的数学平均值,作为镍含量的最终结果。对镍含量不大于1%的试样,最终结果保留到小数点后两位;镍含量大于1%的试样,最终结果保留到小数点后一位。

8 精密度

1993年和1994年,根据ISO 5725,欧洲七个实验室对本方法进行了有计划的比对试验,使用了六种材料,每种材料的镍含量都接近0.05%,每个实验室对每种材料进行四次试验。

8.1 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测试样相互独立进行测试,获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于0.0059%,以大于0.0059%的情况不超过5%为前提。

8.2 再现性

在不同的实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测试样相互独立进行测试,获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于0.012%,以大于0.012%的情况不超过5%为前提。

9 试验报告

- 样品的鉴别,包括来源、接样日期、形状;
- 使用的标准(包括发布或出版年号);
- 样品表面是否有镀层;
- 样品镍释放量的结果,按第7章的规定计算;
- 样品的镍含量,包括单个样品的值和平均值;
- 如果必要,需有此标准方法的偏差;
- 测试过程中任何异常情况的记录;
- 测试日期;
- 完成分析的实验室签章;
- 实验室负责人及操作人员签名。

附 录 A
(资料性附录)

本标准章条编号与 EN 1810:1998 章条编号对照

表 A.1 给出了本标准章条编号与 EN 1810:1998 章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 EN 1810:1998 章条编号对照

本部分章条编号	对应的国际标准章条编号
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6.1	—
6.2	6.1
6.3	6.2
6.4	6.3
6.5	6.4
6.6	6.5
6.7	6.6
7	7
8	8
9	9a)、c)~k)
—	9b)
附录 A	—

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 EN 1810:1998 技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 EN 1810:1998 的技术性差异及其原因的一览表。

表 B.1 本标准与 EN 1810:1998 技术性差异及其原因

本标准的章条编号	技术 性 差 异	原 因
2	增加引用标准 GB 11887—2002。	本方法标准是针对 GB 11887—2002 中相关条款 4.3.1 而制定的。
6.1	增加 6.1。	平行样的测定,可使结果更准确可靠。

参 考 文 献

- [1] ISO 5725 测试方法和结果的准确度(真实性和精密度)
 - [2] ISO/CD 13204-1 火焰原子吸收光谱法(FAAS)导则——通则
 - [3] ISO/CD 13204-2 火焰原子吸收光谱法(FAAS)导则——常规分析方法导则
 - [4] ISO/CD 13204-3 火焰原子吸收光谱法(FAAS)导则——仲裁方法导则
-