

中华人民共和国国家标准

GB/T 21198.6—2007

贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法 第 6 部分：差减法

Determination of precious metals in precious metals jewellery alloys—
Method using ICP spectrometry—
Part 6: Difference method

2007-11-12 发布

2008-07-01 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

GB/T 21198《贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法》分为六个部分：

- 第1部分：铂合金首饰 铂含量的测定 采用钌为内标；
- 第2部分：铂合金首饰 铂含量的测定 采用所有微量元素与铂强度比值法；
- 第3部分：钯合金首饰 钯含量的测定 采用钌为内标；
- 第4部分：999‰贵金属合金首饰 贵金属含量的测定 差减法；
- 第5部分：999‰银合金首饰 银含量的测定 差减法；
- 第6部分：差减法。

本部分为 GB/T 21198 的第 6 部分。

本部分由中国轻工业联合会提出。

本部分由全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC 256)归口。

本部分起草单位：国家金银制品质量监督检验中心(南京)、国家首饰质量监督检验中心。

本部分主要起草人：王东辉、伏荣进、李玉鹃、李素青、李武军。

贵金属合金首饰中贵金属含量的测定

ICP 光谱法

第 6 部分:差减法

1 范围

GB/T 21198 的本部分规定了通过测定金、铂、钯合金首饰中杂质元素含量来确定贵金属含量的方法。

本部分适用于 GB 11887 所确定的金、铂、钯首饰纯度范围,其中金含量为 725‰~999‰,铂含量为 800‰~999‰,钯含量为 800‰~999‰。

注:首饰中可能含有铂、金、钯、银、铜、镍、钴、铁、锌、镉、钒、铈和铀等元素。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 21198 的本部分的引用而成为本部分的条款。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部分,然而,鼓励根据本部分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部分。

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

GB/T 12806—1991 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶(eqv ISO 1042:1983)

GB/T 12808—1991 实验室玻璃仪器 单标线吸量管(eqv ISO 648:1997)

3 方法原理

试样以王水溶解,在盐酸介质中,用 ICP 光谱仪测得杂质元素的含量。通过差减法,求得贵金属含量。

4 试剂材料

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

- 4.1 纯铂,纯度不低于 99.99%。
- 4.2 纯金,纯度不低于 99.99%。
- 4.3 纯钯,纯度不低于 99.99%。
- 4.4 纯银,纯度不低于 99.99%。
- 4.5 纯铜,纯度不低于 99.99%。
- 4.6 纯镍,纯度不低于 99.99%。
- 4.7 纯钴,纯度不低于 99.99%。
- 4.8 纯铁,纯度不低于 99.99%。
- 4.9 纯锌,纯度不低于 99.99%。
- 4.10 纯镉,纯度不低于 99.99%。
- 4.11 盐酸,质量分数为 36%~38%, $\rho=1.19$ g/mL。
- 4.12 硝酸,质量分数为 65%~68%, $\rho=1.40$ g/mL。

GB/T 21198.6—2007

4.13 盐酸,(1+1)。

4.14 盐酸,(1+7)。

4.15 硝酸,(1+1)。

4.16 王水,盐酸(4.11)+硝酸(4.12)=3+1(现配现用)。

4.17 金标准储存液(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

称取(100 \pm 0.01)mg 纯金(4.2),置于 50 mL 烧杯中。加入王水(4.16)10 mL,小火加热至溶解,继续加热去除氮的氧化物,冷却后,移入 500 mL 容量瓶,补加盐酸(4.13)105 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.18 钯标准储存液

4.18.1 钯标准储存液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

称取(500 \pm 0.01)mg 纯钯(4.3),置于 50 mL 烧杯中。加入王水(4.16)20 mL,小火加热至溶解,继续加热去除氮的氧化物,冷却后,移入 500 mL 容量瓶,补加盐酸(4.13)85 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.18.2 钯标准储存液(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

称取(100 \pm 0.01)mg 纯钯(4.3),置于 50 mL 烧杯中。加入王水(4.16)10 mL,小火加热至溶解,继续加热去除氮的氧化物,冷却后,移入 500 mL 容量瓶,补加盐酸(4.13)105 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.19 银标准储存液(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

称取(100 \pm 0.01)mg 纯银(4.4),置于 50 mL 烧杯中。加入硝酸(4.15)10 mL,小火加热至溶解,继续加热去除氮的氧化物,冷却后移入预先装有盐酸(4.11)92 mL 的 500 mL 容量瓶中,用少量的水洗涤烧杯,洗液并入容量瓶,摇晃至沉淀溶解,用盐酸(4.14)稀释至刻度,摇匀。

4.20 铜标准储存液

4.20.1 铜标准储存液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

称取(500 \pm 0.01)mg 纯铜(4.5),置于 50 mL 烧杯中。加入硝酸(4.15)20 mL,小火加热至溶解,继续加热去除氮的氧化物,冷却后,移入 500 mL 容量瓶,补加盐酸(4.13)105 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.20.2 铜标准储存液(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

称取(100 \pm 0.01)mg 纯铜(4.5),置于 50 mL 烧杯中。加入硝酸(4.15)10 mL,小火加热至溶解,继续加热去除氮的氧化物,冷却后,移入 500 mL 容量瓶,补加盐酸(4.13)115 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.21 镍标准储存液

4.21.1 镍标准储存液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

称取(500 \pm 0.01)mg 纯镍(4.6),置于 50 mL 烧杯中。加入硝酸(4.15)20 mL,小火加热至溶解,继续加热去除氮的氧化物,冷却后,移入 500 mL 容量瓶,补加盐酸(4.13)105 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.21.2 镍标准储存液(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

称取(100 \pm 0.01)mg 纯镍(4.6),置于 50 mL 烧杯中。加入硝酸(4.15)10 mL,小火加热至溶解,继续加热去除氮的氧化物,冷却后,移入 500 mL 容量瓶,补加盐酸(4.13)115 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.22 钴标准储存液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

称取(100 \pm 0.01)mg 纯钴(4.7),置于 50 mL 烧杯中。加入硝酸(4.15)10 mL,小火加热至溶解,继续加热去除氮的氧化物,冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶,补加盐酸(4.13)240 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.23 铁标准储存液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

称取(100 \pm 0.01)mg 纯铁(4.8),置于 50 mL 烧杯中。加入盐酸(4.13)10 mL,小火加热至溶解,冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶,补加盐酸(4.13)240 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.24 锌标准储存液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

称取(100 \pm 0.01)mg 纯锌(4.9),置于 50 mL 烧杯中。加入盐酸(4.13)10 mL,溶解冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶,补加盐酸(4.13)240 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.25 镉标准储存液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

称取(100±0.01)mg 纯镉(4.10),置于 50 mL 烧杯中。加入王水(4.16)10 mL,小火加热至溶解,继续加热去除氮的氧化物,冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶,补加盐酸(4.13)230 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.26 铂标准储存液(100 μg/mL)

称取(100±0.01)mg 纯铂(4.1),置于 50 mL 烧杯中。加入王水(4.16)10 mL,小火加热至溶解,继续加热去除氮的氧化物,冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶,补加盐酸(4.13)230 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.27 铍标准储存液(100 μg/mL)

准确移取铍标准储存溶液(1 000 μg/mL,经验证)50.00 mL,置于 500 mL 容量瓶中,补加盐酸(4.13)120 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.28 铊标准储存液(100 μg/mL)

准确移取铊标准储存溶液(1 000 μg/mL,经验证)50.00 mL,置于 500 mL 容量瓶中,补加盐酸(4.13)120 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.29 钪标准储存液(100 μg/mL)

准确移取钪标准储存溶液(1 000 μg/mL,经验证)50.00 mL,置于 500 mL 容量瓶中,补加盐酸(4.13)120 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

4.30 其他元素混合储存液(分别为 100 μg/mL)

4.30.1 硝酸储存液(不含氯化物):铋、铅于 1.5 mol/L 的硝酸介质。

4.30.2 盐酸储存液(不含硝酸盐):锡、钛于 1.5 mol/L 的盐酸介质。

4.30.3 酸储存液(可以同时含盐酸和硝酸):于 1.5 mol/L 的盐酸、硝酸的混合介质(盐酸所占的份额尽可能的大)。

注 1: 测试元素其他形式和纯度的试剂及材料,经验证对所要测的元素均不构成干扰,亦可使用。

注 2: 可在 4.30 溶液中加入所需的除 4.17~4.29 外任何元素,条件是不要在 4.30.1 中引入氯化物,也不要再在 4.30.2 中引入硝酸盐。

5 仪器

5.1 电感耦合等离子体发射光谱仪(简称 ICP 光谱仪):精密密度 1%,波长分辨率 0.02 nm。所测元素的检测限优于 0.02 mg/L,具有背景校正功能。

5.2 微量天平:感量为 0.01 mg,精度等级为三级。

5.3 单标线移液管:GB/T 12808—1991A 类。或可调式移液器。

5.4 单标线容量瓶:GB/T 12806—1991A 类。

6 分析步骤

6.1 试样制备

取样应具有代表性。根据样品不同部位在整件样品中的质量分配,截取全部或部分,轧成薄片(越薄越好),尽可能剪碎,混合均匀。

注: 由于首饰样品的特殊性,在适用的制样标准实施前,制样应符合本部分的要求。

6.2 试样溶液制备

称取约 100 mg 试样两份(纯度超过 995‰的样品称取约 200 mg),精确至 0.01 mg。置于 50 mL 烧杯中,加入王水(4.16)10 mL,盖上表皿,小火加热至样品完全溶解,继续加热去除氮的氧化物。冷却后,移入预先装有盐酸(4.14)30 mL~50 mL 的 100 mL 容量瓶中,用盐酸(4.14)洗涤烧杯,洗涤液并入容量瓶中,并用盐酸(4.14)稀释至刻度,摇匀。

注 1: 溶样前,可用 X 射线光谱仪对样品进行测试。含银量超过 5% 的样品,不宜采取本方法。当样品含有多于 5%

GB/T 21198.6—2007

钨、铋、铊等难溶铂族元素时,可能需加压溶解。

注2: 单个杂质元素含量超过10%的样品,应适当增大试样溶液的体积。

注3: 在试样溶液的制备过程中,若出现氯化银沉淀,可提高盐酸稀释液的酸度,直至无沉淀产生。同时也相应提高校正溶液的酸度,使其与试样溶液的酸度一致。

6.3 测定

6.3.1 半定量测试

本条款为可选项。通过半定量测试,确定要测试的元素。

6.3.2 定量测试

6.3.2.1 测试分析线

推荐测试分析线见附录A。

注7: 除附录中所列波长外,也可使用其他波长,但要注意光谱干扰。

6.3.2.2 预先测试

确定试样溶液中各杂质元素的近似含量。

校正溶液中测试元素的浓度不应小于试样溶液中元素的实际浓度。

6.3.2.3 准确测定

根据6.3.2.2测试结果,分别加入测试元素的标准储存溶液于预先装有盐酸(4.11)10 mL的100 mL容量瓶中,用盐酸(4.14)稀释至刻度,摇匀,配制成高标、低标校正溶液。

测试元素高标与低标的浓度间隔: 锌、镉不大于5 μg/mL,其他元素不大于20 μg/mL。

在等离子光谱仪上对试样溶液(6.1)与校正溶液进行测定。用盐酸(4.14)作“零点”校正溶液。

注1: 配制校正溶液时,银标准储存液要最后加入,以防硝酸介质储存液的加入导致氯化银沉淀。由于银标准储存液的盐酸浓度高出其他标准储存液2 mol/L,故视加入校正溶液中银标准储存液的体积,而减少预先加入容量瓶中盐酸(4.11)的量,使校正溶液的酸度与试样溶液的酸度基本一致。

注2: 测试过程中应用盐酸(4.14)做ICP仪器的清洗液,洗涤输液管和雾化室,以防因氯化银沉淀的生成,而堵塞雾化器喷嘴。

7 结果的表示

7.1 测试元素总量的计算

测试元素总量 $\sum A_i$ (%)按式(1)计算。

$$\sum A_i = \frac{\sum c_i \times V \times 10^{-3}}{m} \times 1000 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\sum A_i$ ——试样测试元素的总量,%。

$\sum c_i$ ——试样溶液测试元素的浓度和,单位为微克每毫升(μg/mL)。

V——试样溶液的体积,单位为毫升(mL)。

m——试样的质量,单位为毫克(mg)。

7.2 贵金属含量的计算

贵金属含量 w 以千分数(‰)表示,按式(2)计算。

$$w(\text{‰}) = 1000 - \sum A_i \dots\dots\dots (2)$$

计算结果表示到个位,纯度超过950‰时,计算结果表示到小数点后一位。

7.3 重现性

平行测试元素总量(7.1)的绝对差值不大于这两个贵金属含量测定结果(7.2)算术平均值的40%;试样纯度超过995‰,其贵金属含量平行测定结果的绝对差值不大于0.2‰。如大于该值,应重新实验。

8 试验报告

试验报告应至少包括以下信息:

- 样品的鉴别,包括来源、接样日期、样品形状;
- 使用的标准(包括发布或出版年号);
- 样品贵金属含量的千分值,包括单个样品的值及平均值,按第7章的规定计算;
- 如有必要,应有与本部分方法规定的分析步骤的差异;
- 被分析元素的列表和检测限;
- 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;
- 实验室负责人和操作人员的签名。

附 录 A
(资料性附录)
推荐测试分析线

A.1 测定铂合金首饰时各元素推荐的波长见表 A.1。

表 A.1 各元素推荐的波长

单位为纳米

元素	波长	其他可用波长	元素	波长	其他可用波长
钯	340.458	360.955	铅	220.353	216.999
铜	324.754	327.396	铊	343.489	369.236
银	328.068	338.289	钕	240.272	245.657
金	242.795	267.595	锡	189.927	189.989
铋	223.061	306.772	钛	334.941	323.452
镉	226.502		锌	213.856	206.200
钴	228.616	238.892	镁	280.270	279.553
铁	259.940	239.563	硅	251.612	212.412
铀	212.681	215.268	铝	309.271	396.152
锰	257.610	260.569	铬	283.563	284.325
镍	352.454	231.604			

A.2 测定金合金首饰时各元素推荐的波长见表 A.2。

表 A.2 各元素推荐的波长

单位为纳米

元素	波长	其他可用波长	元素	波长	其他可用波长
银	328.068	338.289	铅	220.353	216.999
铜	324.754	327.396	钯	340.458	360.955
镍	352.454	231.604	锡	189.927	189.989
铋	223.061	306.772	锌	213.856	206.200
镉	226.502		镁	280.270	279.553
钴	228.616	238.892	硅	251.612	212.412
铁	259.940	239.563	砷	193.696	189.042
锰	257.610	260.569	铟	206.833	217.581

A.3 测定钯合金首饰时各元素推荐的波长见表 A.3。

表 A.3 各元素推荐的波长

单位为纳米

元素	波长	其他可用波长	元素	波长	其他可用波长
铜	324.754	327.396	铅	220.353	216.999
金	242.795	267.595	铂	265.946	203.646
银	328.068	338.289	铑	343.489	369.236
铋	223.061	306.772	钨	240.272	245.657
镉	226.502		锡	189.927	189.989
钴	228.616	238.892	锌	213.856	206.200
铁	259.940	239.563	镁	280.270	279.553
铀	212.681	215.268	硅	251.612	212.412
锰	257.610	260.569	铝	309.271	396.152
镍	352.454	231.604	铬	283.563	284.325

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
贵金属合金首饰中贵金属含量的测定
ICP 光谱法
第 6 部分：差减法
GB/T 21198.6—2007

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码：100045

网址 www.spc.net.cn

电话：68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

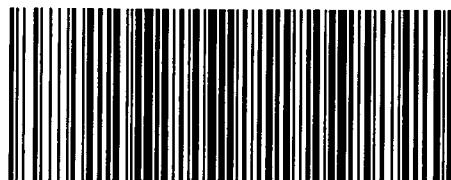
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2008 年 3 月第一版 2008 年 3 月第一次印刷

*

书号：155066·1-30784 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话：(010)68533533



GB/T 21198.6-2007