



中华人民共和国国家标准

GB/T 20899.12—2016

金矿石化学分析方法 第 12 部分：砷、汞、镉、铅和铋量的测定 原子荧光光谱法

Methods for chemical analysis of gold ores—
Part 12: Determination of
arsenic, mercury, cadmium, lead and bismuth contents—
Atomic fluorescence spectrometric method

2016-08-29 发布

2017-07-01 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 20899《金矿石化学分析方法》分为 12 个部分：

- 第 1 部分：金量和银量的测定；
- 第 2 部分：银量的测定；
- 第 3 部分：砷量的测定；
- 第 4 部分：铜量的测定；
- 第 5 部分：铅量的测定；
- 第 6 部分：锌量的测定；
- 第 7 部分：铁量的测定；
- 第 8 部分：硫量的测定；
- 第 9 部分：碳量的测定；
- 第 10 部分：铋量的测定；
- 第 11 部分：砷量和铋量的测定；
- 第 12 部分：砷、汞、镉、铅和铋量的测定 原子荧光光谱法。

本部分为 GB/T 20899 的第 12 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规定起草。

本部分由全国黄金标准化技术委员会(SAC/TC 379)提出并归口。

本部分负责起草单位：长春黄金研究院。

本部分参与起草单位：紫金矿业集团股份有限公司、北京矿冶研究总院、灵宝黄金股份有限公司、潼关中金冶炼有限责任公司、河南中原黄金冶炼有限责任公司。

本部分主要起草人：陈永红、王菊、苏广东、孟宪伟、夏珍珠、廖华芳、陈祝海、陈殿耿、胡占锋、李铁栓、党宏庆。

金矿石化学分析方法

第 12 部分：砷、汞、镉、铅和铋量的测定

原子荧光光谱法



1 范围

GB/T 20899 的本部分规定了金矿石中砷、汞、镉、铅和铋量的测定方法。

本部分适用于金矿石中砷、汞、镉、铅和铋量的测定。测定范围：0.000 04%~0.20%。

2 方法提要

试料用盐酸和硝酸混酸水浴溶解或盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸溶解。用还原剂将试液中的 As(V) 预还原为 As(III), Cd(IV) 预还原为 Cd(II), 铅、汞、铋不用预还原, 用掩蔽剂掩蔽试液中的干扰元素, 在一定酸度下, 试液和硼氢化钾溶液通过氢化物发生器产生氢化物, 随载气进入石英管原子化, 于原子荧光光谱仪上测定其荧光强度, 按标准曲线法计算砷、汞、镉、铅和铋量。

3 试剂

除非另有说明, 在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和二次去离子水。

- 3.1 盐酸($\rho=1.19$ g/mL), 优级纯。
- 3.2 硝酸($\rho=1.42$ g/mL), 优级纯。
- 3.3 氢氟酸($\rho=1.18$ g/mL), 优级纯。
- 3.4 高氯酸($\rho=1.76$ g/mL), 优级纯。
- 3.5 硫酸($\rho=1.84$ g/mL), 优级纯。
- 3.6 盐酸(1+1): 以盐酸(3.1)稀释。
- 3.7 盐酸(1+19): 以盐酸(3.1)稀释。
- 3.8 盐酸(1+49): 以盐酸(3.1)稀释。
- 3.9 硝酸(1+4): 以硝酸(3.2)稀释。
- 3.10 硫酸(1+4): 以硫酸(3.5)稀释。
- 3.11 混酸(1+3+4): 以 1 体积硝酸(3.2)、3 体积盐酸(3.1)和 4 体积水混合均匀, 现用现配。
- 3.12 氢氧化钠(5 g/L)。
- 3.13 氢氧化钠(200 g/L)。
- 3.14 硼氢化钾溶液 I (20 g/L): 称取 10.0 g 硼氢化钾溶于 500 mL 氢氧化钠溶液(3.12)中, 现用现配。
- 3.15 硼氢化钾溶液 II (20 g/L): 称取 10.0 g 硼氢化钾溶于 500 mL 氢氧化钠的溶液(3.12)中, 加入 5 g 铁氰化钾, 溶解, 现用现配。
- 3.16 硫脲-抗坏血酸溶液(100 g/L)。
- 3.17 草酸(80 g/L)。
- 3.18 六水合氯化钴溶液(0.5 g/L)。
- 3.19 焦磷酸钠(20 g/L)。

3.20 硫酸钾(100 g/L)。

3.21 氯化钡(50 g/L)。

3.22 砷标准贮备溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):称取 0.132 0 g 三氧化二砷(预先在 100 $^{\circ}\text{C}$ ~105 $^{\circ}\text{C}$ 烘 1 h,置于干燥器中冷却至室温)于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 氢氧化钠溶液(3.13),低温加热溶解,加 50 mL 水,2 滴酚酞(1 g/L),用硫酸(3.10)中和至红色刚消失,过量 2 mL,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

3.23 汞标准贮备溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):称取 0.135 4 g 氯化汞(质量分数 $\geq 99.99\%$),溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.24 铊标准贮备溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):称取 0.100 0 g 铊(质量分数 $\geq 99.99\%$),溶于 6 mL 硝酸(3.2)中,煮沸除去氮的氧化物气体,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

3.25 铅标准贮备溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):称取 0.100 0 g 金属铅(质量分数 $\geq 99.99\%$)与 250 mL 烧杯中,加 20 mL 硝酸(3.2),盖上表面皿,加热至完全溶解,煮沸除去氮的氧化物,冷至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.26 镉标准贮备溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):称取 0.100 0 g 金属镉(质量分数 $\geq 99.99\%$)于 200 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2),盖上表面皿,置于电热板上低温加热至完全溶解,煮沸除去氮的氧化物,冷至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.27 砷、铊标准溶液 I (2 $\mu\text{g/mL}$):移取 20 mL 砷标准贮备溶液(3.22)和 20 mL 铊标准贮备溶液(3.24)于 1 000 mL 容量瓶中,加 50 mL 硝酸(3.2),用水稀释至刻度,混匀。

3.28 砷、铊标准溶液 II (100 ng/mL):移取 25 mL 砷、铊标准溶液 I (3.27)于 500 mL 容量瓶中,加 25 mL 硝酸(3.2),用水稀释至刻度,混匀。

3.29 汞标准中间液(2 $\mu\text{g/mL}$):移取 20 mL 汞标准贮备溶液(3.23)于 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 硝酸(3.2),用水稀释至刻度,混匀。

3.30 汞标准溶液 I (100 ng/mL):移取 25 mL 汞标准中间液(3.29)于 500 mL 容量瓶中,加入 25 mL 硝酸(3.2),用水稀释至刻度,混匀。

3.31 汞标准溶液 II (10 ng/mL):移取 50 mL 汞标准溶液 I (3.30)于 500 mL 容量瓶中,加入 25 mL 硝酸(3.2),用水稀释至刻度,混匀。

3.32 铅标准溶液 I (2 $\mu\text{g/mL}$):移取 20 mL 铅标准贮备溶液(3.25)于 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 盐酸(3.1),用水稀释至刻度,混匀。

3.33 铅标准溶液 II (100 ng/mL):移取 25 mL 铅标准溶液 I (3.32)于 500 mL 容量瓶中,加入 25 mL 盐酸(3.1),用水稀释至刻度,混匀。

3.34 镉标准中间液(2 $\mu\text{g/mL}$):移取 20 mL 镉标准贮备溶液(3.26)于 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 盐酸(3.1),用水稀释至刻度,混匀。

3.35 镉标准溶液 I (100 ng/mL):移取 25 mL 镉标准中间液(3.34)于 500 mL 容量瓶中,加入 25 mL 盐酸(3.1),用水稀释至刻度,混匀。

3.36 镉标准溶液 II (10 ng/mL):移取 50 mL 镉标准溶液 I (3.35)于 500 mL 容量瓶中,加入 25 mL 盐酸(3.1),用水稀释至刻度,混匀。

4 仪器

原子荧光光谱仪:附砷、汞、镉、铅和铊空心阴极灯。检出限、精密度及工作曲线相关系数应符合计量标定规程中的规定。

5 试样

5.1 试样粒度不大于 0.074 mm。

5.2 试样应在 100 $^{\circ}\text{C}$ ~105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 1 h 后,置于干燥器中冷却至室温。

6 分析步骤

6.1 试料

根据试样中待测元素的含量按表 1 称取试样(5.2),精确至 0.000 1 g。
独立进行两次测定,取其平均值。

表 1

元素	砷和铋				
待测元素含量/%	0.000 04~0.000 4	0.000 40~0.002	0.002~0.005	0.005~0.05	0.05~0.20
称样量/g	0.50	0.50	0.20	0.20	0.20
定容体积/mL	50	50	50	100	100
分取体积/mL	5	5	10	10	2
稀释体积/mL	10	10	50	100	100
砷、铋工作曲线	Ⅱ	I	I	I	I
元素	汞				
待测元素含量/%	0.000 04~0.000 4	0.000 40~0.002	0.002~0.005	0.005~0.05	0.05~0.20
称样量/g	0.50	0.50	0.20	0.20	0.20
定容体积/mL	50	50	100	200	100
分取体积/mL	25	10	10	2	10
稀释体积/mL	50	100	100	100	100(2/100) ^a
汞工作曲线	Ⅱ	I	I	I	I
元素	铅				
待测元素含量/%	0.000 04~0.000 4	0.000 40~0.002	0.002~0.005	0.005~0.05	0.05~0.20
称样量/g	0.50	0.50	0.20	0.20	0.20
定容体积/mL	50	50	50	100	100
分取体积/mL	5	5	10	10	2
稀释体积/mL	10	10	50	100	100
铅工作曲线	Ⅱ	I	I	I	I
元素	镉				
待测元素含量/%	0.000 04~0.000 4	0.000 40~0.002	0.002~0.005	0.005~0.05	0.05~0.20
称样量/g	0.50	0.50	0.20	0.20	0.20
定容体积/mL	50	50	100	200	100
分取体积/mL	25	10	10	2	10
稀释体积/mL	50	100	100	100	100(2/100) ^a
镉工作曲线	Ⅱ	I	I	I	I
^a 括号内表示二次稀释的体积比。					

6.2 空白试验

随同试料做空白试验。

6.3 测定

6.3.1 砷、汞和铋量的溶液制备:将试料(6.1)置于比色管(按表 1 定容体积选择比色管规格)中,加 10 mL

混酸(3.11),在水浴上加热 2 h,冷却后用水稀释至刻度,摇匀,静置。

6.3.2 砷、铋、铅和镉量的溶液制备:将试料(6.1)置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加 6 mL 盐酸(3.1),3 mL 硝酸(3.2),3 mL 氢氟酸(3.3),2 mL 高氯酸(3.4),盖上表面皿,低温加热至大部分试料分解,继续升温至不高于 220 °C,直至试料分解完全,蒸发近干,取下冷却,加入少量盐酸(3.6)使可溶性盐类溶解,转移至容量瓶(按表 1 定容体积选择容量瓶规格)中,用盐酸(3.7)稀释至刻度,摇匀,静置。

6.3.3 按表 1 分别分取溶液(6.3.1)和溶液(6.3.2)于相应体积容量瓶中,用与工作曲线绘制相同的方法测定试料溶液中各元素的荧光强度,扣除空白荧光强度,在相应工作曲线上查得被测元素的质量浓度(参见附录 A)。

注:容量瓶、移液管、比色管、聚四氟乙烯烧杯、聚四氟乙烯表面皿,以上器具需要在硝酸溶液(3.9)中浸泡 12 h,清洗干净后使用。

6.4 工作曲线的绘制

6.4.1 砷、铋工作曲线的绘制

移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 砷、铋标准溶液 I (3.27)和 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 砷、铋标准溶液 II (3.28)于 100 mL 容量瓶中,依次加入 5 mL 盐酸(3.1),5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(3.16),用水稀释至刻度,摇匀,放置 30 min,待测。两组工作曲线分别为砷、铋工作曲线 I 和砷、铋工作曲线 II,以硼氢化钾溶液 I (3.14)为还原剂,盐酸溶液(3.7)为载流,测定标准溶液。以砷、铋标准溶液的荧光强度为纵坐标,砷、铋溶液的浓度为横坐标绘制工作曲线。

6.4.2 汞工作曲线的绘制

移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 汞标准溶液 I (3.30)和 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 汞标准溶液 II (3.31)于 100 mL 容量瓶中,依次加入 5 mL 盐酸(3.1),5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(3.16),用水稀释至刻度,摇匀,待测。两组工作曲线分别为汞工作曲线 I 和汞工作曲线 II,以硼氢化钾溶液 I (3.14)为还原剂,盐酸溶液(3.7)为载流,测定标准溶液。以汞标准溶液的荧光强度为纵坐标,汞溶液的浓度为横坐标绘制工作曲线。

6.4.3 铅工作曲线的绘制

移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 铅标准溶液 I (3.32)和 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铅标准溶液 II (3.33)于 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 草酸(3.17),用盐酸(3.8)稀释至刻度,摇匀,待测。两组工作曲线分别为铅工作曲线 I 和铅工作曲线 II,以硼氢化钾溶液 II (3.15)为还原剂,盐酸溶液(3.8)为载流,测定标准溶液。以铅标准溶液的荧光强度为纵坐标,铅溶液的浓度为横坐标绘制工作曲线。

6.4.4 镉工作曲线的绘制

移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 镉标准溶液 I (3.35)和 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 镉标准溶液 II (3.36)于 100 mL 容量瓶中,依次加入 20 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(3.16),4 mL 焦磷酸钠(3.19),3 mL 六水合氯化钴溶液(3.18),用盐酸(3.8)稀释至刻度,摇匀,放置 30 min,待测。两组工作曲线分别为镉工作曲线 I 和镉工作曲线 II,以硼氢化钾溶液 I (3.14)为还原剂,盐酸溶液(3.8)为载流,测定标准溶液。以镉标准溶液的荧光强度为纵坐标,镉溶液的浓度为横坐标绘制工作曲线。

注:若样品中铅含量高加入 2 mL 硫酸钾(3.20),1 mL 氯化钡(3.21)。

7 结果计算

按式(1)计算试样中待测元素的质量分数 w_i ：

$$w_i = \frac{\rho \cdot V_0 \cdot V_2 \times 10^{-9}}{m \cdot V_1} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ρ ——试料溶液中待测元素含量,单位为纳克每毫升(ng/mL)；
- V_0 ——试料溶液的体积,单位为毫升(mL)；
- V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)；
- V_2 ——分取试液稀释后的体积,单位为毫升(mL)；
- m ——试料的质量,单位为克(g)。

计算结果<0.01%时保留一位有效数字,≥0.01%时保留两位有效数字。

8 精密度

8.1 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

$w_{As}/\%$	0.000 04	0.000 4	0.005	0.010	0.052	0.10	0.20
$r/\%$	0.000 03	0.000 2	0.001	0.002	0.010	0.02	0.03
$w_{Hg}/\%$	0.000 04	0.000 4	0.005	0.010	0.049	0.10	0.20
$r/\%$	0.000 02	0.000 2	0.001	0.004	0.012	0.02	0.03
$w_{Cd}/\%$	0.000 04	0.000 4	0.005	0.011	0.048	0.10	0.19
$r/\%$	0.000 03	0.000 2	0.002	0.006	0.012	0.02	0.03
$w_{Pb}/\%$	0.000 04	0.000 4	0.005	0.010	0.048	0.10	0.20
$r/\%$	0.000 02	0.000 2	0.002	0.004	0.010	0.02	0.03
$w_{Bi}/\%$	0.000 04	0.000 4	0.005	0.010	0.051	0.10	0.20
$r/\%$	0.000 03	0.000 2	0.001	0.004	0.010	0.02	0.03

8.2 再现性



在再现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

$w_{As}/\%$	0.000 04	0.000 4	0.005	0.010	0.052	0.10	0.20
$R/\%$	0.000 03	0.000 3	0.002	0.006	0.022	0.03	0.04
$w_{Hg}/\%$	0.000 04	0.000 4	0.005	0.010	0.049	0.10	0.20
$R/\%$	0.000 03	0.000 3	0.002	0.006	0.014	0.03	0.04
$w_{Cd}/\%$	0.000 04	0.000 4	0.005	0.011	0.048	0.10	0.19
$R/\%$	0.000 03	0.000 3	0.003	0.008	0.020	0.03	0.04
$w_{Pb}/\%$	0.000 04	0.000 4	0.005	0.010	0.048	0.10	0.20
$R/\%$	0.000 04	0.000 2	0.003	0.005	0.012	0.03	0.04
$w_{Bi}/\%$	0.000 04	0.000 4	0.005	0.010	0.051	0.10	0.20
$R/\%$	0.000 03	0.000 3	0.003	0.006	0.022	0.03	0.04

附 录 A
(资料性附录)
测定仪器参数

采用海光 AFS-9800 测定的砷、汞、镉、铅、铋的仪器参数见表 A.1。

表 A.1

测定元素	负高压 V	电 流 mA	原子化方式	原子化器高度 mm	载气流量 mL/min	辅助气流量 mL/min	线性范围
砷	240~270	30~40	火焰法	8	400	1 000	0.1 μg/L~100 μg/L
汞	270	30	火焰法	10	400	1 000	0.1 μg/L~10 μg/L
镉	250~270	40	火焰法	8	400	1 000	0.1 μg/L~10 μg/L
铅	240~270	40~60	火焰法	10	400	1 000	1 μg/L~80 μg/L
铋	240~270	30~40	火焰法	10	400	1 000	0.1 μg/L~100 μg/L

注：列出仪器型号仅为了给使用者详细的参考数据，而非商业目的，特此声明。鼓励使用者选用不同厂家、型号的仪器。
