



中华人民共和国国家标准

GB/T 20899.13—2017

金矿石化学分析方法 第 13 部分：铅、锌、铋、镉、铬、 砷和汞量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of gold ores—
Part 13: Determination of lead, zinc, bismuth, cadmium,
chromium, arsenic and mercury contents—
Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

2017-09-29 发布

2018-08-01 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》分为以下 14 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、铋含量的测定 原子荧光光谱法；
- 第 13 部分：铅、锌、铋、镉、铬、砷和汞量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 14 部分：铈量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法。

本部分为 GB/T 20899 的第 13 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由全国黄金标准化技术委员会(SAC/TC 379)提出并归口。

本部分起草单位：紫金矿业集团股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、长春黄金研究院、北京矿冶研究总院、江西金源有色地质测试有限公司、中条山有色金属集团有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、河南中原黄金冶炼厂有限责任公司。

本部分主要起草人：夏珍珠、刘春华、陈祝海、龙秀甲、俞金生、曾静、施小英、洪博、方迪、韩晓、戴绪丁、曹钧、钱玲、刘恋、曲胜利、曹亚军、刘成祥、丁秀梅。

金矿石化学分析方法
第 13 部分：铅、锌、铋、镉、铬、
砷和汞量的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法

警示——铅、镉、铬、砷和汞为有毒物质，使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分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 范围

GB/T 20899 的本部分规定了金矿石中铅、锌、铋、镉、铬、砷和汞量的测定方法。
本部分适用于金矿石中铅、锌、铋、镉、铬、砷和汞量的测定，各元素的测定范围见表 1。

表 1 测定范围

元素	测定范围	元素	测定范围
铅	0.005 0%~5.00%	铬	0.010%~2.00%
锌	0.005 0%~5.00%	砷	0.005 0%~5.00%
铋	0.005 0%~2.00%	汞	0.005 0%~2.00%
镉	0.005 0%~2.00%		

2 方法原理

试料用盐酸、硝酸溶解(铅、锌、铋、镉、砷和汞的测定)或硫磷混酸溶解(铬的测定)，在稀硝酸介质中，于电感耦合等离子体原子发射光谱仪选定的条件下，测定试液中各元素的光谱强度，用铋作内标，按标准曲线法计算铅、锌、铋、镉、铬、砷和汞量。

3 试剂

除非另有说明，在分析中均使用分析纯的试剂和去离子水或蒸馏水或相当纯度的水。

- 3.1 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。
- 3.2 盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)。
- 3.3 高氯酸($\rho=1.76\text{ g/mL}$)。
- 3.4 硫酸($\rho=1.84\text{ g/mL}$)。
- 3.5 磷酸($\rho=1.87\text{ g/mL}$)。
- 3.6 氢氟酸($\rho=1.14\text{ g/mL}$)。
- 3.7 酒石酸溶液(200 g/L)。
- 3.8 氟化氢铵溶液(200 g/L)。

3.9 混酸 A:3 体积硝酸(3.1)与 1 体积盐酸(3.2)混匀。

3.10 混酸 B:3 体积硝酸(3.1)、1 体积盐酸(3.2)与 4 体积水混匀。

3.11 硫磷混酸:2 体积硫酸(3.4)与 1 体积磷酸(3.5)混匀。

3.12 铅、锌、铋、镉、铬、砷、汞和钇单元素标准贮存溶液:

- a) 铅标准贮存溶液:准确称取 1.000 0 g 金属铅($w_{\text{Pb}} \geq 99.99\%$)于 200 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(3.1),加热使其溶解,煮沸除去氮的氧化物,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 20 mL 硝酸(3.1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铅。
- b) 锌标准贮存溶液:准确称取 1.000 0 g 金属锌($w_{\text{Zn}} \geq 99.99\%$)于 200 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(3.1),加热使其溶解,煮沸除去氮的氧化物,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 20 mL 硝酸(3.1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含有 1 mg 锌。
- c) 铋标准贮存溶液:准确称取 1.000 0 g 金属铋($w_{\text{Bi}} \geq 99.99\%$)于 200 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(3.1),加热使其溶解,煮沸除去氮的氧化物,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 20 mL 硝酸(3.1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铋。
- d) 镉标准贮存溶液:准确称取 1.000 0 g 金属镉($w_{\text{Cd}} \geq 99.99\%$)于 200 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(3.1),加热使其溶解,煮沸除去氮的氧化物,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 20 mL 硝酸(3.1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 镉。
- e) 铬标准贮存溶液:准确称取 0.282 9 g 重铬酸钾(基准试剂)于 100 mL 烧杯中,加水溶解,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含有 1 mg 铬。
- f) 砷标准贮存溶液:准确称取 0.132 0 g 三氧化二砷(基准试剂,预先在 100 °C~105 °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(200 g/L),低温加热使其溶解,加入 50 mL 水、2 滴酚酞乙醇溶液(1 g/L),用硫酸(1+1)中和至红色刚消失,再过量 2 mL。移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 砷。
- g) 汞标准贮存溶液:准确称取 0.135 4 g 经干燥处理的氯化汞(优级纯)于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸(1+1),使其溶解。移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含有 1 mg 汞。
- h) 钇标准贮存溶液:准确称取 0.127 0 g 氧化钇(高纯试剂)于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(1+1),加热使其溶解,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含有 1 mg 钇。

3.13 铅、锌、砷混合标准溶液 A(100.0 $\mu\text{g/mL}$):分别移取 10.00 mL 铅、锌、砷标准贮存溶液(3.12)于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 混酸 B(3.10),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含有 100 μg 铅、锌和砷。

3.14 铅、锌、砷混合标准溶液 B(10.00 $\mu\text{g/mL}$):移取 10.00 mL 铅、锌、砷混合标准溶液 A(3.13)于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 混酸 B(3.10),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含有 10 μg 铅、锌和砷。

3.15 铋、镉、铬、汞混合标准溶液 A(100.0 $\mu\text{g/mL}$):分别移取 10.00 mL 铋、镉、铬、汞标准贮存溶液(3.12)于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 混酸 B(3.10),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含有 100 μg 铋、镉、铬和汞。

3.16 铋、镉、铬、汞混合标准溶液 B(10.00 $\mu\text{g/mL}$):移取 10.00 mL 铋、镉、铬、汞混合标准溶液 A(3.15)于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 混酸 B(3.10),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含有 10 μg 铋、镉、铬和汞。

3.17 钇标准溶液(100.0 $\mu\text{g/mL}$):移取 10.00 mL 钇标准贮存溶液[3.12h)]于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 混酸 B(3.10),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含有 100 μg 钇。

3.18 钇内标溶液(2.00 $\mu\text{g/mL}$):移取 10.00 mL 钇标准溶液(3.17)于 500 mL 容量瓶中,加入 50 mL 混酸 B(3.10),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含有 2 μg 钇。

3.19 氙气(体积分数≥99.99%)。

4 仪器

电感耦合等离子体原子发射光谱仪。在仪器最佳工作条件下,凡能达到下列指标者均可使用:
——分辨率:200 nm时光学分辨率不大于 0.008 nm,400 nm时光学分辨率不大于 0.020 nm;
——仪器稳定性:用 1.0 μg/mL 的铅、锌、铋、镉、铬、砷、汞标准溶液测量 11 次,其发射强度的相对标准偏差均不超过 2.0%。
各元素推荐的分析线见表 2。仪器推荐工作条件参数参见附录 A。

表 2 各元素推荐分析线

元素	Pb	Zn	Bi	Cd	Cr	As	Hg
波长/nm	405.781	206.200	190.171	214.440	267.716	188.979	194.168

5 试样

5.1 样品粒度应不大于 0.074 mm。
5.2 样品应在 100℃~105℃烘干 1 h 后,置于干燥器中冷却至室温。其中测汞试料应在不高于 60℃下烘干。

6 分析步骤

6.1 试料

按表 3 称取试样(5.2),精确至 0.000 1 g。

6.2 测定次数

独立进行两次测定,取其平均值。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 试料分解

6.4.1.1 测定铅、锌、铋、镉、砷、汞的试料分解

将试料(6.1)置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水润湿,加入 10 mL 混酸 B(3.10)、1 mL 氟化氢铵溶液(3.8)和 1 mL 酒石酸溶液(3.7),盖上聚四氟乙烯烧杯盖,待反应停止后,置于 150℃±10℃的电热板上加热,消解 1.5 h~2 h 后取下,冷却至室温,用少量水冲洗烧杯盖及杯壁,将试液全部转移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。静置澄清或干过滤。

6.4.1.2 测定铬的试料分解

将试料(6.1)置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水润湿,加入 10 mL 硝酸(3.1)、5 mL 氢氟酸

(3.6)和1 mL 高氯酸(3.3),加热至近干,取下稍冷,加入5 mL 硫磷混酸(3.11),于电热板上加热溶液至胶状,取下稍冷,加入10 mL 混酸 B(3.10),加热使可溶性盐类溶解。取下冷却至室温,移入100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。静置澄清或干过滤。

6.4.2 试液分取

按表3分取试液,置于100 mL 容量瓶中,加入2 mL 酒石酸溶液(3.7)及10 mL 混酸 B(3.10),用水稀释至刻度,混匀。

表3 称样量及试液分取体积

铅、锌、砷的质量分数/%	铋、镉、汞的质量分数/%	测定铅、锌、铋、镉、砷、汞的称样量/g	铬的质量分数/%	测定铬的称样量/g	分取试液体积/mL
0.005 0~0.40	0.005 0~0.10	0.25	0.010~0.10	0.50	—
0.40~2.00	0.10~0.50	0.25	0.10~0.20	0.25	20.00
2.00~4.00	0.50~1.00	0.25	0.20~1.00	0.25	10.00
4.00~5.00	1.00~2.00	0.25	1.00~2.00	0.25	5.00

6.4.3 试液测定

于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上,用铋内标溶液(3.18)作内标,选择波长371.029 nm,在选定的仪器工作条件下,当工作曲线线性相关系数 $r \geq 0.999$,测量试液及随同空白中被测元素的谱线强度,从工作曲线上查出被测元素相应的浓度。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 系列标准工作溶液配制

根据表4系列标准工作溶液浓度,分别移取0.00 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 铅、锌、砷混合标准溶液 B(3.14),5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 铅、锌、砷混合标准溶液 A(3.13)及0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 铋、镉、铬、汞混合标准溶液 B(3.16),3.00 mL、5.00 mL 铋、镉、铬、汞混合标准溶液 A(3.15)于一组100 mL 的容量瓶中,加入2 mL 酒石酸溶液(3.7)及10 mL 混酸 B(3.10),用水稀释至刻度,混匀,配制成同时含有铅、锌、砷、铋、镉、铬、汞的系列标准工作溶液。

表4 标准工作溶液浓度

单位为微克每毫升

元素	系列标准工作溶液浓度						
Pb	0.00	0.10	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Zn	0.00	0.10	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
As	0.00	0.10	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Bi	0.00	0.10	0.30	0.50	1.00	3.00	5.00
Cd	0.00	0.10	0.30	0.50	1.00	3.00	5.00
Cr	0.00	0.10	0.30	0.50	1.00	3.00	5.00
Hg	0.00	0.10	0.30	0.50	1.00	3.00	5.00

6.5.2 工作曲线绘制

在与试液测定相同条件下,用钇内标溶液(3.18)作内标,以“零”标准溶液调零,测量系列标准工作溶液中各元素的光谱强度,以被测元素的浓度为横坐标,谱线强度为纵坐标,由仪器自动绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

按式(1)计算铅、锌、铋、镉、铬、砷和汞的质量分数 $w(X)$,以 % 表示:

$$w(X) = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V}{m} \times \frac{V_2}{V_1} \times 10^{-6} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ ——自工作曲线上查得试液中铅、锌、铋、镉、铬、砷和汞的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- ρ_0 ——自工作曲线上查得空白试液中铅、锌、铋、镉、铬、砷和汞的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- V ——试液的体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——试液分取后定容体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——试液的分取体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料的质量,单位为克(g)。

计算结果表示至小数点后两位;当 $0.010\% \leq w(X) < 0.10\%$ 时,表示至小数点后三位;当 $w(X) < 0.010\%$ 时,表示至小数点后四位。

注: X 代表铅、锌、铋、镉、铬、砷和汞。

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,在表 5 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 5 数据采用线性内插法求得:

表 5 重复性限

$w(X)/\%$			$w(X)/\%$			$w(X)/\%$			$w(X)/\%$		
$r/\%$			$r/\%$			$r/\%$			$r/\%$		
$w(\text{Pb})$	0.013	0.002	$w(\text{Zn})$	0.006 6	0.000 8	$w(\text{Bi})$	0.009 1	0.001 1	$w(\text{Cd})$	0.005 9	0.000 6
	0.092	0.006		0.030	0.002		0.028	0.003		0.020	0.002
	0.33	0.02		0.19	0.01		0.10	0.01		0.098	0.005
	1.62	0.07		0.98	0.05		0.48	0.03		0.48	0.03
	4.81	0.14		4.85	0.15		2.00	0.07		1.98	0.07
$w(\text{Cr})$	0.023	0.002	$w(\text{As})$	0.017	0.002	$w(\text{Hg})$	0.005 8	0.000 7			
	0.079	0.005		0.054	0.005		0.029	0.003			
	0.32	0.02		0.22	0.02		0.12	0.01			
	1.53	0.05		1.04	0.06		0.48	0.03			
				4.82	0.14		2.00	0.08			

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,在表 6 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(R)的情况不超过 5%,再现性(R)按表 6 数据采用线性内插法求得:

表 6 再现性限

$w(X)/\%$			$w(X)/\%$			$w(X)/\%$			$w(X)/\%$		
$R/\%$			$R/\%$			$R/\%$			$R/\%$		
$w(\text{Pb})$	0.013	0.003	$w(\text{Zn})$	0.006 6	0.000 9	$w(\text{Bi})$	0.009 1	0.001 4	$w(\text{Cd})$	0.005 9	0.000 7
	0.092	0.007		0.030	0.003		0.028	0.004		0.020	0.003
	0.33	0.03		0.19	0.02		0.10	0.02		0.098	0.006
	1.62	0.10		0.98	0.09		0.48	0.04		0.48	0.04
	4.81	0.18		4.85	0.21		2.00	0.10		1.98	0.14
$w(\text{Cr})$	0.023	0.004	$w(\text{As})$	0.017	0.003	$w(\text{Hg})$	0.005 8	0.000 8			
	0.079	0.008		0.054	0.005		0.029	0.004			
	0.32	0.03		0.22	0.03		0.12	0.02			
	1.53	0.09		1.04	0.10		0.48	0.05			
				4.82	0.15		2.00	0.12			



附 录 A
(资料性附录)

电感耦合等离子体原子发射光谱仪仪器工作参数

电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定多元素的仪器工作参数见表 A.1。

表 A.1 仪器工作参数

功率 W	雾化室气流量 L/min	观测高度 mm	泵流量 L/min	等离子体流量 L/min	辅助气体流量 L/min	时间 s	观测方式
1 300	0.80	15	1.50	15	0.2	25	轴向

