



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

代替 GB/T 21198.3—2007

钯合金首饰 钯含量的测定 钇内标 ICP 光谱法

Palladium jewellery alloys—Determination of palladium—ICP method using yttrium as internal standard element

(ISO 11495:2014 (E), MOD)

(征求意见稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 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

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 21198.3—2007《贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法 第3部分：钯合金首饰 钯含量的测定 采用钪为内标》。

本标准与GB/T 21198.3—2007的主要技术变化如下：

——适用范围中修改为“钯纯度为500‰~990‰”。

——规范性引用文件中增加了ISO 11596。

——增加了第3章术语和定义。

——增加了第7章取样。

——增加了8.2.2，8.3.2和8.6.4，直接配制校正测试溶液和样品测试溶液的内容及结果计算方法。

本标准采用重新起草法修改采用了 ISO 11495: 2014 (E) 《首饰 钯合金首饰中钯含量的测定 以钪为内标采用 ICP 光谱法》(英文版)。

本标准与 ISO 11495: 2014 (E) 的技术性差异及原因如下：

——关于规范性引用文件，本标准按照我国标准编写要求增加引用了 GB 11887 (见第1章)。

——试剂质量分数按照我国试剂的实际生产情况标注。

——增加了 8.5.5 结果数值的修约要求，提高可操作性，消除歧义，避免质量纠纷。

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/TC256) 归口。

本部分起草单位：国家首饰质量监督检验中心。

本部分主要起草人：

本标准于2007年11月首次发布，本次为第一次修订

钯合金首饰 钯含量的测定 钇内标 ICP 光谱法

1 范围

本标准规定了以钇为内标采用 ICP-OES 光谱法测定钯合金首饰中钯含量的方法。

本标准适用于GB 11887规定的钯合金首饰（钯纯度为500%~990%），其他钯含量的钯合金可参照使用。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 11887首饰 贵金属纯度的规定及命名方法（GB 11887-2012，ISO 9202：1991，MOD）

ISO 11596 首饰—贵金属合金首饰及相关制品的取样

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

插入法 bracketing method

按照特定的顺序测试标准溶液和样品的方法。该特定顺序为：低标准溶液-样品溶液-高标准溶液-样品溶液-低标准溶液-样品溶液-高标准溶液-样品溶液-低标准溶液-样品溶液-高标准溶液。

4 原理

准确称量样品，溶于王水中，配成确切质量的样品溶液。准确称量一定量的样品溶液，与内标溶液混合，标定至标准测量体积。

应用ICP—OES，采用插入法测试样品溶液和标准溶液（含有已知质量的钯和钇溶液）中钯（推荐波长340.45nm）和钇（推荐波长371.03nm）的强度。将样品溶液中钯和钇的强度比值与标准溶液中钯和钇的强度比值比较，计算钯含量。

也可使用钯的其他波长，但须检查干扰和仪器性能的影响。

5 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和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

5.1 盐酸（HCl）：质量分数为 36%~38%。

5.2 硝酸（HNO₃）：质量分数为 65%~68%。

5.3 钯：钯含量至少为 999.9‰。选用 999.5‰的钯时应进行修正。

5.4 六水合氯化钇 ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

5.5 氧化钇 (Y_2O_3)。

5.6 王水: HCl (5.1) + HNO_3 (5.2) = 3+1。

6 仪器设备

常用的实验室设备及以下一些装置:

6.1 ICP—电感耦合等离子体发射光谱仪,可以同时测定钇发射线 340.45nm 和内标钇发射线 371.03nm 的强度。

6.2 分析天平,可称至 0.01mg。

7 取样

样品的取样步骤按 ISO 11596 的规定执行。

8 试验步骤

警示:使用者有责任采取适当的安全和健康措施。

8.1 内标溶液

称取约 680mg $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.4) 溶于 200mL 水中,定容至 1000mL。或称取约 250mg Y_2O_3 (5.5) 溶于 25mL 硝酸 (5.2) 和 25mL 水中,定容至 1000mL。根据仪器灵敏度,可调整浓度获得最佳条件。

8.2 校正溶液

8.2.1 称取大约 100mg 钇 (5.3),准确至 0.01mg,移入 100mL 烧杯中,加入 40mL 王水 (5.6),加热,溶解。加入水混匀至 100mL,称取钇贮存溶液的质量,保留至 0.001g。

分别称取 4.5g、5.5g、6.5g、7.5g、8.5g、9.5g 和 9.8g 钇贮存溶液于 100mL 容量瓶中,至少精确至 0.001g。加入 10g 内标溶液 (8.1),至少精确至 0.001g。加入 10mL HCl ,用水标定至 100mL,充分混匀。

如果存在某些其他元素 (如 Ag),可增加盐酸的加入量,最多 50mL。校正溶液和样品溶液应保持一致。

8.2.2 称取 45mg、55mg、65mg、75mg、85mg、95mg、98mg 钇 (5.3),精确至 0.01mg,移入 1000mL 烧杯中,加入 100mL HCl 和 30mL HNO_3 溶解。加入 100g 内标溶液 (8.1),精确至 0.01g,加入 100mL HCl ,加水定容至 1000mL,混匀。

如果存在某些其他元素 (如 Ag),可增加盐酸的加入量,最多 500mL,校正溶液和样品溶液应保持一致。

注:根据样品的钇含量范围确定校正溶液的浓度。

8.3 样品溶液

8.3.1 称取约 100mg 样品,精确至 0.01mg,按 8.2.1 溶解并制备样品贮存溶液。大约称取 10g 样品贮存溶液至 100mL 容量瓶中,精确至 0.001g,加入 10g 内标溶液 (8.1),精确至 0.01g。加入 10mL HCl ,用水标定至 100mL。充分混匀。

如果样品中存在某些其他元素（如 Ag），可增加盐酸的加入量，最多 50mL。校正溶液和样品溶液应保持一致。

8.3.2 称取约 100mg 样品，精确至 0.01mg，移入 1000mL 容量瓶中，按照 8.2.2 溶解并处理样品。

如果样品中存在某些其他元素（如 Ag），可增加盐酸的加入量，最多 500mL。校正溶液和样品溶液应保持一致。

注：降低称样量时由样品均匀性带来的测量误差应引起注意。

8.4 测试

ICP光谱仪的数据处理系统建立一定的测量程序，可同时测定钯发射线340.45nm和内标Y发射线371.03nm的强度。根据说明书设置仪器并选择合适的背景校正。根据仪器生产商的建议，应使用干净的矩管、雾化室和吸液管。测试时ICP炬管点火一定时间使仪器稳定。

每一标准和样品溶液应有30秒的前积分时间以及一定的积分时间和积分次数以保证最大相对标准偏差为0.2%（见8.5.2，公式（1））。根据测量最接近样品溶液结果的两种校正溶液计算得出样品溶液中钯的准确质量（见8.5.3公式（4）或8.5.4公式（9）），根据校正溶液和样品溶液的制备方式选择计算公式）

8.5 计算和结果的表示

8.5.1 按照 8.2.1 和 8.3.1 制备溶液，采用 8.5.3 给出的方法计算；按照 8.2.2 和 8.3.2 制备溶液，采用 8.5.4 给出的方法计算。

8.5.2 内标法是基于强度比值 I_{Pd}/I_Y 和浓度比值 C_{Pd}/C_Y 或质量比值 m_{Pd}/m_Y 线性相关。采用同一质量的 Y（内标溶液）制备所有溶液，不必知道测量溶液的确切体积。100mL 容量瓶的精度可以满足测量要求。以同一质量的内标作参考值的另外一个重要优点是所有计算都可以用 m_{Pd} 代替 m_{Pd}/m_Y 。

一般来说，ICP光谱仪的数据处理系统可以给出单次测量钯和钇的强度比值。

每一溶液的5个强度熵（钯和钇的强度比值， Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 、 Q_5 ）的平均值 $\bar{Q}$ 的计算见公式（1）。

$$\bar{Q} = \frac{1}{5} \left(\sum_{n=1}^5 \frac{I_{Pd}}{I_Y} \right) \dots\dots\dots (1)$$

Q 的相对标准偏差(RSD)应不大于 0.2%。

8.5.3 由于内标溶液的表现质量 m_{IS} ($m_{IS}=10.000g$) 存在偏差，测量溶液所得的每一强度熵 (Q) 应通过用制备该测量溶液的内标溶液的真实质量 $W_{IS, n}$ (g) 进行校正，校正强度熵 Q_C 的计算见公式（2）。

$$Q_c = Q \times \frac{W_{IS, n}}{m_{IS}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$W_{IS, n}$ ——内标溶液的真实质量，单位为克 (g)；

m_{IS} ——内标溶液的表现质量，单位为克 (g)。

用校正的强度熵 Q 测定校正曲线，需要计算校正溶液中钯的准确质量 $m_{Pd, Cs, n}$ (mg)。使用公式（3）可分别计算每一校正溶液或校正点的 $m_{Pd, Cs, n}$ ，见公式如（3）：

$$m_{Pd, Cs, n} = \frac{W_{Pd, SS}}{m_{SS, Pd}} \cdot W_{SS, Pd, n} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$W_{Pd, SS}$ ——用于制备钯贮存溶液的铂质量，单位为毫克（mg）；

$m_{SS, Pd}$ ——制备的钯贮存溶液质量，单位为克（g）；

$W_{SS, Pd, n}$ ——用于制备校正溶液的钯贮存溶液的质量，单位为克（g）。

最接近于样品钯含量的两个校正点对应低质量 a 和高质量 b ，可用于计算样品溶液中钯的质量 m_{Pd} （mg），见公式（7）。

$$m_{Pd} = a + \frac{(b-a) \times (Q_{Cs} - Q_{Cb})}{(Q_{Cb} - Q_{Ca})} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

a ——根据公式（3）得出的用作低标准校正溶液中钯的质量，单位为克（g）；

b ——根据公式（3）得出的用作高标准校正溶液中钯的质量，单位为克（g）；

Q_{Ca} ——低标准的校正的强度熵 I_{Pd}/I_Y ；

Q_{Cb} ——高标准的校正的强度熵 I_{Pd}/I ；

Q_{Cs} ——样品测量溶液的校正的强度熵 I_{Pd}/I 。

由 5 个测量周期所得的钯质量的平均值为样品溶液中钯的质量 $\bar{m}_{Pd}$ （mg），见公式（5）：

$$\bar{m}_{Pd} = \frac{1}{5} \left(\sum_{n=1}^5 m_{Pd} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

此平均值的相对标准偏差 RSD 应不大于 0.30%。

根据 5 次分别测量样品溶液所得的平均值 $\bar{m}_{Pd}$ ，应用公式（6）计算样品中钯的含量（‰）。

$$X_{Pd} (\text{‰}) = \frac{\bar{m}_{Pd} \times m_{SS, Sa}}{W_{Sa} \times W_{SS, Sa}} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中：

W_{Sa} ——用于制备样品贮存溶液的样品质量，单位为毫克（mg）；

$m_{SS, Sa}$ ——制备的样品贮存溶液质量，单位为克（g）；

$W_{SS, Sa}$ ——用于制备样品测量溶液的样品贮存溶液质量，单位为克（g）。

8.5.4 由于内标溶液的表观质量 m_{IS} （ $m_{IS}=100.00\text{g}$ ）存在偏差，测量溶液的每一强度熵（ Q ）应由相应的制备该测量溶液的内标溶液的真实质量 $W_{IS, n}$ （g）进行校正。校正的强度熵 Q_C 的计算见公式（7）。

$$Q_C = Q \times \frac{W_{IS, n}}{m_{IS}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

$W_{IS, n}$ ——内标溶液的真实质量，单位为克（g）；

m_{IS} ——内标溶液的表观质量，单位为克（g）。

用校正强度熵确定样品的钯含量，还需要用公式（8）计算校正溶液中钯的准确质量 $m_{Pd, Cs, n}$ （mg）。

$$m_{Pd, Cs, n} = W_{Pd, Cs, n} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中：

$W_{Pd, Cs, n}$ ——用于制备铂校正溶液的钯质量，单位为克（g）。

最接近于样品钯含量的两个校正点对应低质量 a 和高质量 b ，可用于计算样品溶液中钯的质量 m_{Pd} (mg)，见公式 (9)。

$$m_{Pd} = a + \frac{(b-a) \times (Q_{Cs} - Q_{Cb})}{(Q_{Cb} - Q_{Ca})} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中：

a ——根据公式 (8) 得出的用作低标准校正溶液中钯的质量，单位为毫克 (mg)；

b ——根据公式 (8) 得出的用作高标准校正溶液中钯的质量，单位为毫克 (mg)；

Q_{Ca} ——低标准的校正的强度熵 I_{Pt}/I_Y ；

Q_{Cb} ——高标准的校正的强度熵 I_{Pt}/I_Y ；

Q_{Cs} ——样品测量溶液的校正的强度熵 I_{Pt}/I_Y 。

由 5 个测量周期所得的钯质量的平均值为样品溶液中钯的质量 $\bar{m}_{Pd}$ (mg)，见公式 (10)：

$$\bar{m}_{Pd} = \frac{1}{5} \left(\sum_{n=1}^5 m_{Pd} \right) \quad \dots\dots\dots (10)$$

此平均值的相对标准偏差 RSD 应不大于 0.30%。

根据 5 次分别测量样品溶液所得的平均值 $\bar{m}_{Pd}$ ，应用公式 (11) 计算样品中的钯含量 X_{Pd} (‰)。

$$X_{Pd} (\text{‰}) = \frac{\bar{m}_{Pd}}{W_{Sa}} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

W_{Sa} ——用于制备样品贮存溶液的样品质量，单位为毫克 (mg)。

8.5.5 计算的中间结果保留五位有效数字，钯含量保留四位有效数字。

9 重复性

平行测定的绝对差值应小于3‰。如大于该值，须重新实验。

10 试验报告

试验报告应包括如下信息：

——样品的识别：包括样品来源、接收日期和形状；

——取样步骤；

——使用的标准（包括发布或出版年号）；

——样品钯含量的质量分数 (‰)，包括单个样品的值及平均值，按8.5的规定计算；

——如有必要，应有与本标准方法的规定的分析步骤的差异；

——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的签名。
