

标准制修订编制说明

文件名称：《氰化液化学分析方法 金量的测定》

文件编号：YS/T ××××—202×

文件类别：行业标准

制定或修订：制定

计划号：2018-2088T-YS

起止时间：2018年12月—

牵头起草单位：长春黄金研究院有限公司

一、工作简况

1.1 任务来源

2018年11月2日，工业和信息化部办公厅下达2018年第四批行业标准制修订计划，立项《氰化液化学分析方法 金量的测定》推荐性行业标准项目，计划号2018-2088T-YS。技术归口单位全国黄金标准化技术委员会。

2018年12月全国黄金标准化技术委员会组织长春黄金研究院有限公司牵头成立了《氰化液化学分析方法 金量的测定》国家标准项目起草工作组，工作组对项目工作进行计划安排。起草单位、主要起草人及主要工作见表1：

表 1 任务安排

项目	单位名称	主要起草人	主要工作
主起草单位	长春黄金研究院有限公司	陈永红、王菊、葛仲义、芦新根、孟宪伟、张灵芝	负责标准验证单位的协调、标准方案的审定，与标委会的沟通
			负责试验方案的设计、文本的编写、审核。
			负责试验工作、报告编写、数理统计、标准文本的编制。
第一验证单位	紫金矿业集团股份有限公司	游佛水、龙秀甲、邱清良	负责标准第一验证工作、一验报告的编写
第二验证单位	深圳市金质金银珠宝检验研究中心有限公司、灵宝黄金集团有限公司、山东黄金集团有限公司、辽宁天利金业有限责任公司、云南黄金矿业集团股份有限公司、山东国大黄金股	杨佩、王德雨、陈晓科、吕文先、单召勇、封玉新、孔令强、王建政、朱延胜、胡站锋	负责精密度试验的验证工作、提交试验报告及精密度结果

	份有限公司。		
--	--------	--	--

1.2 工作过程

1.2.1 国内外相关标准、文献资料的查阅

2019年4月~5月,根据《国家标准管理办法》的相关规定,工作组检索和收集国内外相关标准和文献资料,并进行了整理分析,根据金在氰化液中的含量和氰化液的毒性,参考目前正在实施的国内外相关标准,确定本标准中金的测定方法。本标准参考ASTM发布的标准方法ASTM E1600-15(2015)和国内外相关文献资料,初步确定方法的前处理过程和测试设备。

1.2.2 前期实验工作

2019年6月~7月,工作组开展了相关实验的探索,包括对金测定分析仪器原子吸收和电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),分析条件的摸索与优化,确定了以活性炭吸附为前处理,原子吸收光谱仪和ICP-MS为测定仪器,并对水样进行空白加标和基质加标回收率实验。基于以上工作,工作组确立了建立新标准的指导思想,并制定了建立新标准的技术路线和实验方案,完成部分方法探索实验,形成了实验方案和标准草案。

1.2.3 后期实验工作

2019年7月~9月,根据标准制定的技术路线,完成前处理条件及仪器参数的优化,确定最佳实验条件,并进行了方法精密度和回收率的实验,最终,确定了本方法分析流程及各项参数指标。

1.2.4 方法验证

2019年10月~12月,组织了8家有资质的实验室进行方法验证,于2020年1月收回了全部的验证报告,在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作,并编写完成了《氰化液化学分析方法 金量的测定》验证汇总报告。

1.2.5 数据统计

2020年1月~2月，完成数据统计工作，并完成标准初审稿和编制说明。

1.2.6 标准初审会

2020年8月5日，全国标准化技术委员会组织召开标准审查视频会议，对《氰化液化学分析方法 金量的测定》进行标准初审，与会专家对前期工作予以肯定，同时提出了一些建议，工作组通过专家提出的意见，对标准文本及编制说明进行修改完善，最终形成征求意见稿。

二、标准制定的基本原则和技术路线

2.1 标准制定的基本原则

(1) 本标准的编制原则是既参考国外最新和应用最广的技术方法，又考虑国内现有检测机构的检测能力和实际情况，方法的检出限和测定范围满足氰化提金企业对氰化液中金量测定的工作要求。

(2) 制定的方法准确可靠，各项方法特性指标满足或严于 ASTM E1600-2015 方法要求。

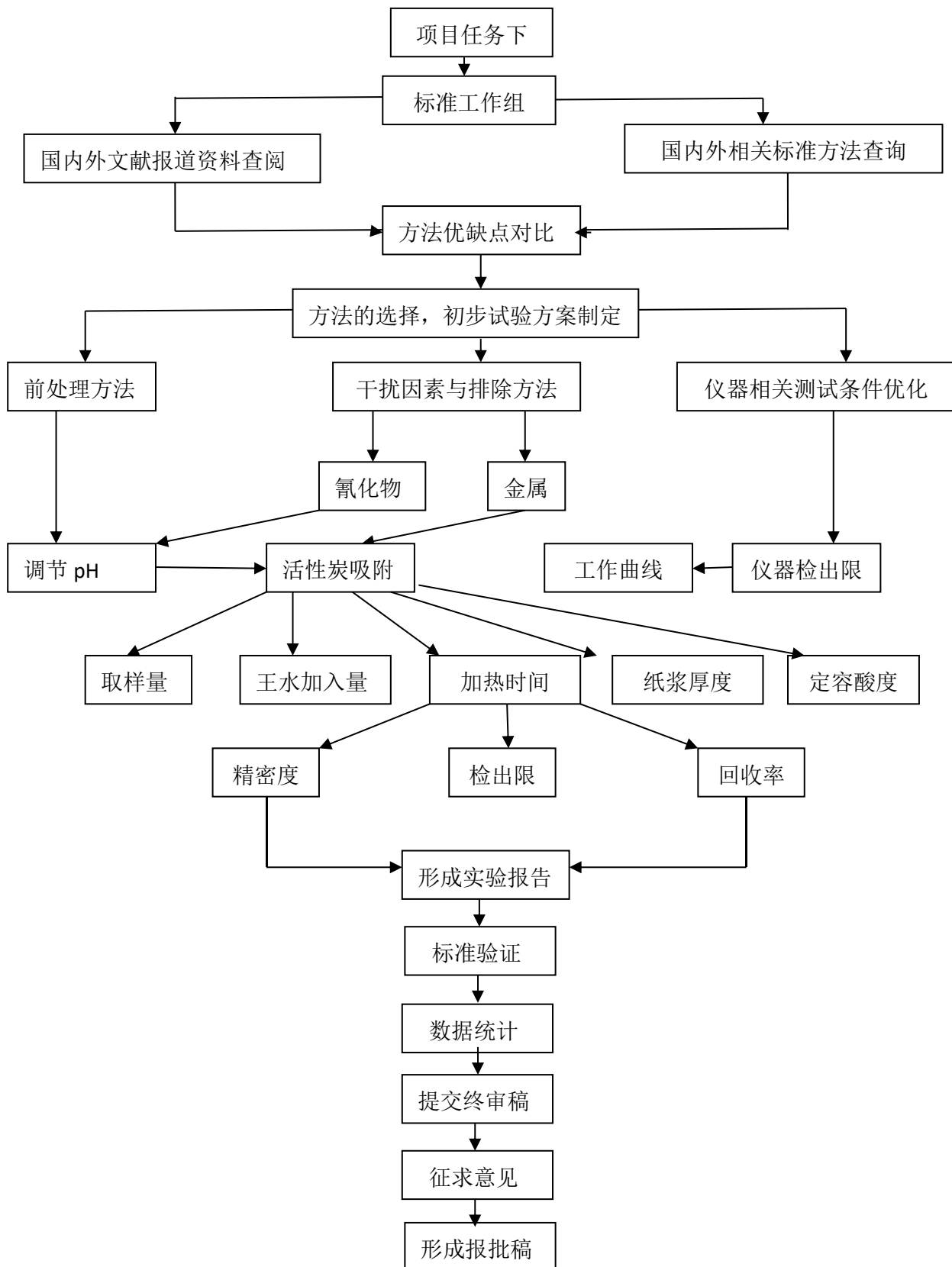
(3) 方法具有一定普遍适用性，所用试剂价格合理，相关仪器设备国内运用较广泛，验证仪器覆盖市面上主流仪器设备，易于推广使用。

2.2 标准制定的技术路线

本项目是新制定标准，主要根据国内外黄金氰化企业对氰化液中金量的检测要求，结合我国仪器设备现状和监测能力现状，建立活性炭吸附-原子吸收光谱法和活性炭吸附-电感耦合等离子体质谱法测定氰化液中金量。

目前水质监测标准中，测定金量通常使用电感耦合等离子体质谱法测定金量，国外标准中涉及使用原子吸收和电感耦合等离子体质谱法两种方法测定金量，而国内黄金氰化企业一般使用活性炭富集-原子吸收光谱法测定金量，因此本项目结合国内外对氰化液检测的特点，采用活性炭富集-原子吸收光谱法和活性炭吸附-电感耦合等离子质谱法两种方法分别测定氰化液中不同含量的金。

本标准制定技术路线图，见图 1：



2.3 方法研究报告

2.3.1 方法研究的目标

通过本标准的制定，使标准方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等满足氰化企业对氰化液中金量的测定要求。

本标准制定对氰化液中金含量在 0.001 0 mg/L~0.100 mg/L 和 0.050 mg/L~300 mg/L 两种不同浓度范围的样品分别采用不同仪器进行测定，满足高含量和低含量都能准确测定的要求，介绍了实验仪器、试验试剂和溶液、仪器分析条件等情况，阐述了分析测定程序以及结果计算公式。

2.3.2 方法原理

试液经王水溶解，金以氯金酸形式进入溶液中，用活性炭吸附富集金，并与干扰元素分离，灰化后王水溶解金，在酸性介质中，用火焰原子吸收光谱仪在波长 242.8 nm 处测定金含量。

试液经王水溶解，金以氯金酸形式进入溶液中，用活性炭吸附富集金，并与干扰元素分离，经灰化提取金，通过加入内标元素校正法，在酸性介质中用电感耦合等离子体质谱仪测定金的含量。

2.3.3 分析步骤

2.3.3.1 试液的制备

考虑到不同实验室样品预处理设施条件的不同，本标准制定过程中前处理部分采用国内实验室常规使用的活性炭吸附富集，检测方法参照 ASTM E1600-2015 原子吸收光谱法和电感耦合等离子体质谱法。

2.3.3.2 活性炭富集方法

分取适量试液置于 400 mL 烧杯中，样品体积低于 100 mL 时加水补充至 100 mL，于通风橱中滴加王水（1+1），边滴加边搅拌至溶液 pH<2，再过量 50 mL，盖上表面皿，置于电热板上煮沸 30 min，取下，用热水冲洗表面皿和杯壁，搅拌并冷却至 40 °C~60 °C。

将试液倾入已准备好的活性炭吸附柱上的布氏漏斗中进行抽滤及动态吸附，漏斗内溶液全部滤干后，用 40 °C~60 °C 盐酸溶液（5+95）洗涤烧杯 2 次~3 次，洗涤残渣和漏斗 4 次~5 次，取下布氏漏斗，用 40 °C~60 °C 氟化氢铵溶液（20 g/L）洗涤吸附柱 4 次~5 次，用 40 °C~60 °C 盐酸（5+95）洗涤 4 次~5 次，用 40 °C~60 °C 水洗涤 4 次~5 次，滤干后停止抽气。

注：若试液溶液后无沉淀生成，可直接用活性炭吸附柱过滤，无需加布氏漏斗过滤。

取出吸附柱内的活性炭纸浆块，放入 50 mL 瓷坩埚中，在电炉上烘干，放入马弗炉中于 700 °C 灰化完全，取出冷却。加入 2 滴~3 滴氯化钠溶液（200 g/L），1 mL~2 mL 王水（1+1），置于水浴上溶解，蒸至近干，取下冷却，用盐酸（5+95）/硝酸（2+98）浸出，移入相应体积容量瓶（或比色管）中，用盐酸（5+95）硝酸（2+98）稀释至刻度，混匀。

注：所使用原子吸收测定则用盐酸（5+95）浸出，若使用电感耦合等离子体质谱法测定则使用硝酸（2+98）浸出。

2.3.4 实验方案设计及条件实验

根据对氰化液中金量的测定调研结果可知，氰化液中的金含量一般在 0.001 0 mg/L~300 mg/L 之间，本标准拟采两种方法测定氰化液中金含量，方法一：原子吸收法测定金含量在 0.050 mg/L~300 mg/L 的样品，方法二：电感耦合等离子体质谱法测定金含量在 0.001 0 mg/L~0.100 mg/L 的样品。

配制 9 种不同浓度的氰化液，浓度 0.05 mg/L~300 mg/L 和 0.001 0 mg/L~0.100 mg/L，由于金的测定时主要的干扰元素为铁，因此样品中的干扰元素主要为铁元素，按表 2 配制样品并加入相应的铁氰化钾。

表 2 样品配制表

编号	浓度	测定方式	样品中铁氰化钾含量 g/L
1#	0.001	ICP-MS	25
2#	0.005	ICP-MS	3
3#	0.01	ICP-MS	10
4#	0.05	ICP-MS, AAS	25
5#	0.1	ICP-MS, AAS	3
6#	0.5	AAS	10
7#	5	AAS	25

8#	50	AAS	3
9#	300	AAS	3

2.3.4.1 原子吸收光谱法测定金含量

2.3.4.1.1 仪器参数确定

(1) 仪器测定参数选择、确定及校正

需要选择和确定参数有：灯电流、光谱通带、空气流量、乙炔流量、燃烧头高度等。

目前原子吸收光谱法技术应用较为成熟，仪器自动化程度较高，以上参数较容易通过自动程序获得，也可以通过手动调节获得相关最佳参数。

对本试验所用仪器为美国热电的几个重要参数优化（如果非此型号的原子吸收光谱仪，请根据具体型号选择合适的参数），选择了本实验室的最佳仪器测量参数如下表 3。

表 3 原子吸收仪器测量参数

元素	波长 nm	光谱通带 nm	灯电流 mA	空气流量 L/h	乙炔流量 L/h	燃烧头高度 mm
金	242.8	0.5	10.0	500	50	6

(2) 灵敏度（特征浓度）考察

灵敏度（特征浓度）的大小主要取决于被测元素本身的性质，同时受到仪器各参数如火焰、观测高度、狭缝、灯电流、提升量、雾化效率等条件的影响，因此，在灵敏度（特征浓度）考察前，应调节仪器各参数，使其处于最佳状态，并保持这一最佳状态使其贯穿整个实验过程中。

采用 2 $\mu\text{g/mL}$ 的金标准溶液，在 242.8 nm 检测波长连续测定 11 次，得出各次测定的吸光度值，根据已知的浓度和相对应的吸光度值计算出仪器对该元素的灵敏度 S_b ，结果见表 4。

$$S_B = \frac{0.0044 \times C_B}{A_B} \text{----- (1)}$$

式中：

S_b ——仪器对元素 B 的灵敏度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

C_B ——元素 B 的浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

\bar{A}_b ——已知浓度的 B 元素所对应的吸光度值。

表 4 灵敏度

元素	金										
读数 A_u	0.088	0.089	0.088	0.087	0.088	0.088	0.089	0.088	0.089	0.088	0.087
灵敏度 $\mu\text{g/mL}$	0.10										

(3) 检出限考察

仪器检出限是指仪器所能检测到的最小浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。一般情况下，仪器检出限由灵敏度决定，灵敏度高，则仪器检出限就低，反之亦然。因而，影响灵敏度的参数也将影响到仪器的检出限。

采用同步制备的空白溶液，在 242.8 nm 检测波长下连续测定 11 次，得出相应的浓度值，计算出空白溶液吸光度值的标准偏差，以空白溶液标准偏差的 3 倍为检出限，10 倍为测定下限，结果见表 5。

表 5 方法检出限

元素	Au										
浓度值 $\mu\text{g/mL}$	0.024	0.031	0.022	0.027	0.031	0.022	0.028	0.033	0.028	0.023	0.028
标准偏差 $\mu\text{g/mL}$	0.004										
检出限 $\mu\text{g/mL}$	0.012										
定量下限 $\mu\text{g/mL}$	0.040										

(4) 工作曲线线性考察

实验中采用工作曲线法获得最终的测量结果，因而工作曲线的相关性直接影响到测量结果的准确度。评价一条工作曲线是否线性相关，其重要指标为工作曲线的相关系数、最高段与最低段吸光度差值之比，综述相关文献资料，用于定量

校正的工作曲线，其相关系数应不小于 0.995，最高段与最低段吸光度差值之比应不小于 0.8，测定结果见表 6。

表 6 工作曲线线性考察

金浓度 μg/mL	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00
吸光度值 1	0.000	0.022 8	0.045 3	0.088 8	0.133 0	0.173 2	0.214 5	0.256 8
吸光度值 2	0.000	0.022 6	0.045 1	0.088 9	0.133 2	0.173 2	0.214 2	0.257 1
吸光度值 3	0.000	0.022 7	0.045 1	0.088 4	0.133 2	0.173 2	0.214 2	0.257 4
平均吸光度值	0.000 0	0.022 7	0.045 2	0.088 7	0.133 2	0.173 2	0.214 2	0.257 1
曲线方程	Y=0.042 71c+0.020							
相关系数	0.999 5							
最高段与最低段比	1.88							

(5) 元素干扰试验

移取 0.00 μg/mL、3.00 μg/mL、100.00 μg/mL 的金标准溶液各若干份分别置于一组 100 mL 的容量瓶中，按表 7 所列加入一定量的干扰元素，用 2% 的硝酸溶液定容至刻度，测定各溶液的吸光度，通过比较各情况下的吸光度值，确定各元素是否对金的测定造成干扰。考察结果见表 7。

表 7 干扰元素考察

干扰元素 mg	空白溶液吸光度	3.00 μg/mL 金标准溶液吸光度
不加	0.000 0	0.133 0
Cu/50	0.000 1	0.133 6
Fe/50	0.003 0	0.135 0
Pb/50	-0.000 2	0.133 7
Zn/50	0.000 7	0.133 4
As/10	0.000 6	0.135 4
Ag/10	-0.000 1	0.134 0
Mn/1	0.000 7	0.132 7
Na/10	0.000 3	0.133 9
Ca/5	0.000 6	0.134 2
Sb/5	-0.000 1	0.134 9
Cu/50、Fe/50、Pb/50、 Zn/50、As/10、Ag/10、 Mn/1、Na/10、Sb/5	0.001 1	0.134 6

由表 7 可知，在所加量的单元素及混合元素的条件下，对于金量测定的干扰可忽略不计。

2.3.4.1.2 条件试验

(1) 取样量（最大取样量和最小取样量的确定）实验

选用 4#和 9#样品作为最大取样量和最小取样量实验。

分别取 4#样品 50 mL、100 mL、200 mL、300 mL 各四份，各按方法测定金含量，计算标准偏差，测定结果见表 8。

分别取 9#样品 5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、50.00 mL 各按方法测定金含量，计算标准偏差，测定结果见表 9。

表 8 最大取样体积实验结果

试样编号	取样量 mL	$\rho(\text{Au}) / (\text{mg/L})$					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
4#	50	0.042	0.045	0.040	0.053	0.045	12.70
	100	0.049	0.046	0.052	0.047	0.049	5.46
	200	0.046	0.048	0.050	0.043	0.047	6.39
	300	0.048	0.045	0.044	0.050	0.047	5.89

结论：由表 8 可知，取样量在 50 mL 时测定结果的精密度较差，取样量在 100 mL~300 mL 时测定结果精密度结果良好，但取样量为 300 mL 时，取样量太大，加热时容易溅失，因此选择最大取样量为 200 mL。

表 9 最小取样体积实验

试样编号	取样量 mL	$\rho(\text{Au}) / (\text{mg/L})$					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
9#	5.00	285	290	271	283	286	2.85
	10.00	290	286	295	294	291	1.41
	20.00	301	285	296	290	293	2.38
	50.00	295	289	290	295	287	2.99

结论：由表 9 可知，取样量在 5.00 mL~50.00 mL 结果无显著性差异，但是取样量太多，样品含量高稀释倍数也随之增大，带来的误差因此变大，取样量太

少时，操作过程中易引起的损失风险也大，综合考虑两方面的因素，选择最小取样量为 10 mL。

(2) 王水加入量实验

分别量取 4#样品 200 mL，共 16 份，每四份为一组，用王水调节 $\text{pH} < 2$ ，再分别加入王水 10 mL、20 mL、50 mL、100 mL 各四份，测定金含量，计算标准偏差，测定结果见表 10。

表 10 王水加入量实验

试样编号	王水加入量 mL	$\rho(\text{Au}) / (\text{mg/L})$					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
4#	10	0.042	0.044	0.045	0.048	0.045	5.59
	20	0.051	0.046	0.048	0.050	0.049	4.55
	50	0.049	0.044	0.046	0.048	0.047	4.74
	100	0.048	0.046	0.045	0.049	0.047	3.88

结论：由表 10 可知王水加入量在 10 mL~100 mL 时测定结果无显著性差异，由于氰化液样品的复杂性，为了更好的溶解样品，取王水加入量为 50 mL。

(3) 加热时间实验

量取 4#样品 200 mL，共 16 份，每四份为一组，用王水调节 $\text{pH} < 2$ ，加入 20 mL 王水，于电热板上加热，从样品煮沸开始计时，分别测定煮沸时间为 10 min、30 min、45 min 和 60 min 时的金含量，计算标准偏差，测定结果见表 11。

表 11 加热时间实验

试样编号	煮沸时间 min	$\rho(\text{Au}) / (\text{mg/L})$					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
4#	10	0.048	0.046	0.043	0.048	0.046	5.11
	30	0.049	0.044	0.046	0.048	0.047	4.74
	45	0.048	0.044	0.047	0.048	0.047	4.05
	60	0.047	0.046	0.044	0.049	0.047	4.48

结论：由表 11 可知，加热时间对测定结果无显著性影响，但若杂质含量高时，加热时间长更有助于杂质元素生成沉淀而去除，因此选择加热时间为 30 min。

(4) 纸浆厚度实验

对于杂质含量高的样品，尤其是铁含量高时，酸化后加热样品会出现大量的亚铁氰化铁沉淀，因此布氏漏斗上需铺上滤纸和纸浆防止沉淀被活性炭吸附，选取 7#样品，作为实验样品，测定结果见表 12。

表 12 纸浆厚度实验

试样编号	纸浆厚度 cm	$\rho(\text{Au}) / (\text{mg/L})$					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
7#	0.1	—	—	—	—	—	—
	0.5	4.88	4.98	4.82	5.12	4.95	2.65
	0.8	4.98	4.85	5.00	5.08	4.98	1.92

结论：由表 12 可知，当纸浆厚度为 0.1 cm 时，活性炭吸附的亚铁氰化铁沉淀太多，无法准确测定结果，当纸浆厚度达到 0.5 cm 时，测定结果精密度较好，因此取纸浆厚度为 0.5 cm~0.8 cm。

(5) 精密度及加标回收实验

将 4#~9#样品，分别分取四份，按最佳实验条件测定，计算精密度和回收率，结果见表 13。

表 13 精密度及回收率结果

试样编号	$\rho(\text{Au}) / (\text{mg/L})$					RSD/%	回收率 %
	测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值		
4#	0.046	0.048	0.053	0.047	0.049	6.41	96.00%
5#	0.096	0.097	0.102	0.092	0.097	4.25	94.00%
6#	0.486	0.493	0.495	0.506	0.495	1.67	99.00%
7#	4.88	4.98	4.89	5.12	4.97	2.24	99.40%
8#	49.5	48.6	49.8	50.6	49.6	1.66	99.20%
9#	290	286	295	294	291	1.41	97.00%

结论：由表 13 可知，6 个样品的精密度良好，回收率在 94.00%~99.40% 之间。

2.3.4.2 电感耦合等离子体质谱法测定金含量

2.3.4.2.1 仪器参数确定

(1) 仪器优化及谱线选择

采用含 Mg、In、U、Rh、Ce、Pb、Be、Co 10 μg/mL 的仪器调试液对仪器各参数进行优化，优化结果见表 14。

表 14 优化后的仪器参数值

雾化器流量 (Nebulizer Gas Flow)	0.97 L/min
离子透镜电压 (Lens Voltage)	7.0 V
等离子体射频功率 (ICP RF Power)	1 000 W
检测器脉冲电压 (Pulse Stage Voltage)	750 V
检测器模拟电压 (Analog Stage Voltage)	-1 650 V
金的相对原子质量	197

通常情况下，在仪器优化后，其灵敏度、双电荷离子、氧化物及背景精密度应达到下列参考值。

灵敏度：Mg₂₄ ≥ 100 000 cps/10 ppb

In₁₁₅ ≥ 400 000 cps/10 ppb

U₂₃₈ ≥ 300 000 cps/10 ppb

双电荷离子：Ba⁺⁺ (69) /Ba⁺ (138) ≤ 3%/10 ppb

氧化物：Ce⁰⁺ (140) /Ce⁺ (156) ≤ 3%/10 ppb

背景 220：RSD ≤ 5%

(2) 灵敏度

灵敏度的大小主要取决于被测元素本身的性质和所选择的谱线，同时也受到仪器工作参数（高频功率、雾化器压力、辅助气流量、进样速度、积分时间等）的影响。通过调整各参数，以获得各元素的最佳灵敏度。记录并保存各参数。

当仪器的各参数确定后，应进行灵敏度测试实验，最后统计出各元素的实际灵敏度。

采用 10 μg/mL 的金标准溶液，连续测定 11 次，得出各次测定的强度值，根据已知的浓度和相对应的强度值计算出仪器对该元素的灵敏度 S_B ，结果见表 15。

$$S_B = \frac{0.0044 \times C_B}{A_B} \text{-----} (2)$$

式中：

S_B ——仪器对元素 B 的灵敏度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

C_B ——元素 B 的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

\overline{A}_B ——已知浓度的 B 元素所对应的吸光度值。

表 15 灵敏度

元素	金										
读数 A_u	25 788	25 031	24 828	24 990	25 260	24 626	24 932	25 313	24 986	25 121	25 639
灵敏度 $\mu\text{g/L}$	0.000 001 8										

(3) 检出限考察

采用同步制备的空白溶液，连续测定 11 次，得出相应的浓度值，计算出空白溶液强度值的标准偏差，以空白溶液标准偏差的 3 倍为检出限，10 倍为测定下限，结果见表 16。

表 16 方法检出限

元素	Au										
浓度值 $\mu\text{g/L}$	0.10	0.07	0.15	0.04	0.02	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06	0.08
标准偏差 $\mu\text{g/L}$	0.042										
检出限 $\mu\text{g/L}$	0.126										
定量下限 $\mu\text{g/L}$	0.420										

(4) 工作曲线线性考察

配制金标准溶液，每个浓度测定三次，考察工作曲线的线性范围，相关系数及最高段与最低段比，具体见表 17。

表 17 工作曲线线性考察

金浓度 $\mu\text{g/L}$	0.00	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0	100.0
------------------------	------	------	------	------	------	------	------	-------

净强度值 1	418	0.1	0.2	0.3	0.7	1.0	1.4	1.7
净强度值 2	419	0.1	0.2	0.3	0.7	1.0	1.4	1.7
净强度值 3	420	0.1	0.2	0.3	0.7	1.0	1.4	1.7
净强度平均值	419	0.1	0.2	0.3	0.7	1.0	1.4	1.7
曲线方程	Y=0.017c							
相关系数	0.999 97							

(5) 元素干扰试验

由文献可知，采用 ICP-MS 测定金时，主要的干扰元素是钽和铪，其干扰形式见表 18。

表 18

测定元素	干扰
Au	TaO 和 HfO

据调研，钽和铪在矿石和氰化液中存在很少，而氰化液中大量存在的铜、铅、锌铁、砷的元素对金的测定不产生干扰，在仪器配备碰撞反应池的条件下，选用碰撞反应池技术可消除干扰。

2.3.4.2.2 条件试验

(1) 最大取样量实验

分别取 1#样品 50 mL、100 mL、200 mL、300 mL 各四份，各按方法测定金含量，计算标准偏差，测定结果见表 19。

表 19 最大取样体积实验结果

试样编号	取样量 mL	ρ (Au) / (mg/L)					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
1#	50	0.001 5	0.001 0	0.000 7	0.000 5	0.000 9	47.02
	100	0.000 9	0.001 4	0.000 8	0.000 6	0.000 9	36.79
	200	0.000 7	0.001 0	0.000 8	0.000 8	0.000 8	15.25
	300	0.000 9	0.001 1	0.000 8	0.000 7	0.000 9	19.52

结论：由表 19 可知，取样量在 50 mL~100 mL 时测定结果的精密度加大，取样量在 200 mL~300 mL 时测定结果精密度结果良好但取样量为 300 mL 时，取样量太大，加热时容易溅失，因此选择最大取样量为 200 mL。

(2) 内标元素的选择

ICP-MS 分析过程采用加入内标元素的方法校正仪器，以消除仪器漂移和物理干扰，常见的内标元素有锂、钪、铈、铈、镱、铟、铋等，内标元素的选择应为样品溶液中不含有的元素、与分析元素质量接近、电力电位与分析元素相近等，本方法拟采样铈、铈、镱为内标进行实验。

量取 4#样品 100 mL4 份，按分析方法测定，分别采用铈、铈、镱为内标，测定结果，计算标准偏差，测定结果见表 20。

表 20 内标元素实验结果

试样编号	内标元素	ρ (Au) / (mg/L)					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
4#	铈	0.049	0.044	0.046	0.048	0.047	4.74
	铈	0.046	0.048	0.050	0.046	0.048	4.03
	镱	0.048	0.045	0.047	0.050	0.048	4.38

(3) 浸出酸度实验

量取 4#样品 100 mL20 份，按分析方法测定，每四份样品为一组，分别保持试液硝酸酸度为 0.5%、1%、2%、5%测试样品，测定结果，计算标准偏差，测定结果见表 21。

表 21 浸出酸度实验结果

试样编号	硝酸浓度	ρ (Au) / (mg/L)					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
4#	0.5%	0.046	0.048	0.051	0.046	0.048	4.95
	1.0%	0.049	0.045	0.046	0.048	0.047	3.88
	2.0%	0.049	0.048	0.051	0.047	0.049	3.50
	5.0%	0.047	0.045	0.049	0.051	0.048	2.48

结论：由表 21 可知，测试酸度在 0.5%~5.0%，测定结果无显著性差异，但考虑溶液酸度太小，有些元素可能发生水解，酸度过大又会对仪器产生腐蚀，尤其对椎体的损害较大，影响使用寿命，因此综合考虑选择测试酸度为 2.0%硝酸。

(4) 精密度及加标回收实验

将 1#~5#样品，分别分取四份，按最佳实验条件测定，计算精密度和回收率，结果见表 22。

表 22 ICP-MS 测定精密度及回收率结果

试样 编号	$\rho(\text{Au}) / (\text{mg/L})$					RSD/%	回收率 %
	测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值		
1#	0.000 7	0.001 0	0.000 8	0.000 8	0.000 8	15.25	80.00%
2#	0.004 7	0.005 7	0.005 2	0.005 1	0.005 2	7.95	104.0%
3#	0.001 0	0.010	0.010	0.010	0.010	3.77	100.0%
4#	0.049	0.048	0.051	0.047	0.049	3.50	98.00%
5#	0.094	0.095	0.093	0.092	0.094	1.38	94.00%

结论：以上实验结果表明，采用王水溶解，活性炭吸附，原子吸收光谱测定和电感耦合等离子体质谱法测定氰化液中的金量，具有较好的精密度和准确度，能够满足氰化液中金量的测定。

2.3.4.3 结果计算

(1) 原子吸收光度法计算公式

$$\rho(\text{Au}) = \frac{(c_1 - c_0)v}{v_0}$$

式中：

$\rho(\text{Au})$ ——金的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

c_1 ——自工作曲线上查得试液的金浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

c_0 ——自工作曲线上查得空白试液的金浓度，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_0 ——试料的取样体积，单位为毫升（mL）。

测定结果大于等于 1 mg/L 保留三位有效数字；小于 1 mg/L 时保留至小数点后三位。

(2) 电感耦合等离子体质谱法计算公式

$$\rho(\text{Au}) = \frac{(c_1 - c_0)v}{v_0 \times 1000}$$

式中：

ρ (Au) ——金的质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

c_1 ——自工作曲线上查得试液的金浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

c_0 ——自工作曲线上查得空白试液的金浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

v ——试液的体积，单位为毫升 (mL)；

v_0 ——试料的取样体积，单位为毫升 (mL)。

测定结果大于等于 0.010 mg/L 保留至小数点后三位，小于 0.010 mg/L 时保留两位有效数字。

三、主要试验（或验证）情况分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

3.1 参与方法验证实验室情况

本次标准起草共有8家单位参与，牵头起草单位为长春黄金研究院有限公司，验证单位为：紫金矿业集团股份有限公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司、山东黄金冶炼有限公司、山东国大黄金股份有限公司、灵宝黄金集团股份有限公司黄金冶炼分公司、辽宁天利金业有限责任公司、深圳市金质金银珠宝检验研究中心有限公司。

3.2 验证数据统计分析

3.2.1 原始数据

所有起草单位的测定结果列于表 23 和表 24， $n_{ij}=4$ 。

表 23 ICP-MS 测定结果

单位为毫克每升

实验室	水平 j				
	1#	2#	3#	4#	5#
实验室 1	0.000 7	0.004 7	0.010	0.049	0.094
	0.001 0	0.005 7	0.010	0.048	0.095
	0.000 8	0.005 2	0.010	0.051	0.093
	0.000 8	0.005 1	0.010	0.047	0.092
实验室 2	0.001 0	0.005 0	0.009	0.049	0.095

	0.001 0	0.005 0	0.009	0.049	0.096
	0.001 0	0.005 0	0.010	0.050	0.098
	0.001 0	0.005 0	0.010	0.052	0.108
实验室 3	0.001 0	0.0050	0.011	0.051	0.101
	0.001 0	0.005 0	0.010	0.050	0.101
	0.001 0	0.005 0	0.011	0.051	0.099
	0.001 0	0.005 0	0.010	0.051	0.102
实验室 4	0.001 0	0.005 0	0.010	0.050	0.099
	0.001 0	0.004 0	0.009	0.052	0.101
	0.001 0	0.005 0	0.010	0.049	0.100
	0.001 0	0.005 0	0.010	0.050	0.100
实验室 5	0.000 9	0.004 8	0.009	0.047	0.095
	0.001 1	0.005 1	0.010	0.048	0.096
	0.000 7	0.005 0	0.009	0.050	0.093
	0.000 8	0.004 6	0.011	0.049	0.100
实验室 6	0.000 9	0.005 2	0.010	0.049	0.096
	0.000 8	0.005 3	0.010	0.053	0.098
	0.000 9	0.005 2	0.010	0.044	0.101
	0.001 0	0.005 3	0.010	0.044	0.091

表 24 原子吸收测定结果

单位为毫克每升

实验室	水平 j					
	4#	5#	6#	7#	8#	9#
实验室 1	0.046	0.096	0.486	4.88	49.5	290
	0.048	0.097	0.493	4.98	48.6	286
	0.053	0.102	0.495	4.89	49.8	295
	0.047	0.092	0.506	5.12	50.6	294
实验室 2	0.053	0.096	0.504	4.98	48.3	290
	0.051	0.100	0.509	5.07	51.6	306
	0.051	0.097	0.496	4.89	49.3	287
	0.054	0.099	0.508	5.05	50.6	299
实验室 3	0.050	0.098	0.493	4.96	49.4	296
	0.050	0.098	0.495	4.99	49.9	299
	0.052	0.099	0.500	5.01	50	300

	0.052	0.101	0.502	5.02	50.2	301
实验室 4	0.050	0.098	0.499	4.96	49.7	297
	0.049	0.101	0.497	4.99	49.6	296
	0.049	0.099	0.502	5.01	49.9	297
	0.049	0.103	0.498	4.98	50.2	294
实验室 5	0.052	0.101	0.503	4.96	49.9	305
	0.051	0.102	0.502	5.02	49.7	301
	0.050	0.100	0.502	5.00	50.6	298
	0.051	0.099	0.498	4.98	50.3	302
实验室 6	0.040	0.070	0.470	5.25	48.6	297
	0.050	0.090	0.410	4.55	48.8	296
	0.060	0.100	0.480	4.47	49.7	299
	0.030	0.090	0.470	4.36	45.9	296
实验室 7	0.046	0.091	0.491	4.92	49.3	290
	0.049	0.092	0.494	4.95	48.8	288
	0.050	0.095	0.490	4.92	49.5	294
	0.045	0.089	0.497	5.06	50.1	295
实验室 8	0.049	0.099	0.495	5.01	48.9	298
	0.048	0.098	0.498	4.98	49.5	296
	0.047	0.099	0.496	4.86	48.5	302
	0.048	0.097	0.494	4.9	49.6	300

3.2.2 单元平均值的计算

单元平均值列于表 25 和 26 中， $n_{ij}=4$ 。

表 25 ICP-MS 单元平均值

单位为毫克每升

实验室	水平 j				
	1#	2#	3#	4#	5#
实验室 1	0.000 8	0.005 2	0.010	0.049	0.094
实验室 2	0.001 0	0.005 0	0.010	0.050	0.099
实验室 3	0.001 0	0.005 0	0.011	0.051	0.101
实验室 4	0.001 0	0.004 8	0.010	0.050	0.100
实验室 5	0.000 9	0.004 9	0.009 8	0.049	0.096
实验室 6	0.000 9	0.005 3	0.010 0	0.047 5	0.096 5

表 26 AAS 单元平均值

单位为毫克每升

实验室	水平 j					
	4#	5#	6#	7#	8#	9#
实验室 1	0.049	0.097	0.495	4.97	49.6	291
实验室 2	0.052	0.098	0.504	5.00	50.0	296
实验室 3	0.051	0.099	0.498	5.00	49.9	299
实验室 4	0.049	0.100	0.499	4.99	49.9	296
实验室 5	0.051	0.101	0.501	4.99	50.1	302
实验室 6	0.045	0.088	0.458	4.66	48.3	297
实验室 7	0.048	0.092	0.493	4.96	49.4	292
实验室 8	0.048	0.098	0.496	4.94	49.1	299

3.2.3 单元内标准偏差 s_{ij} 的计算

单元内标准偏差列于表 27 和表 28 中， $n_{ij}=4L$ 。

表 27 ICP-MS 单元标准偏差

单位为毫克每升

实验室	水平 j				
	1#	2#	3#	4#	5#
实验室 1	0.000 1	0.000 4	0.000 4	0.001 7	0.001 3
实验室 2	0.000 0	0.000 0	0.000 6	0.001 4	0.006 0
实验室 3	0.000 0	0.000 0	0.000 6	0.000 5	0.001 3
实验室 4	0.000 0	0.000 5	0.000 5	0.001 3	0.000 8
实验室 5	0.000 2	0.000 2	0.001 0	0.001 3	0.002 9
实验室 6	0.000 1	0.000 1	0.000 2	0.004 4	0.004 2

表 28 AAS 单元标准偏差

单位为毫克每升

实验室	水平 j					
	4#	5#	6#	7#	8#	9#
实验室 1	0.003 1	0.004 1	0.008 3	0.111 2	0.826 1	4.113 0
实验室 2	0.001 5	0.001 8	0.005 9	0.081 4	1.448 0	8.660 3
实验室 3	0.001 2	0.001 4	0.004 2	0.026 5	0.340 3	2.160 2
实验室 4	0.000 5	0.002 2	0.002 2	0.020 8	0.264 6	1.414 2
实验室 5	0.000 8	0.001 3	0.002 2	0.025 8	0.403 1	2.886 8
实验室 6	0.012 9	0.012 6	0.032 0	0.402 6	1.638 1	1.414 2
实验室 7	0.002 4	0.002 5	0.003 2	0.066 5	0.537 7	3.304 0

实验室 8	0.000 8	0.001 0	0.001 7	0.069 5	0.518 8	2.582 0
-------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

3.2.4 测定结果的一致性和离群值的检查

(1) 曼德尔的 h 和 K 检验

当 $n=4$, $p=6$, 曼德尔 h 检验 5% 临界值为 1.66; 1% 临界值为 1.87, k 检验的 5% 临界值 1.54; 1% 临界值为 1.77。

当 $n=4$, $p=8$, 曼德尔 h 检验 5% 临界值为 1.75; 1% 临界值为 2.06; k 检验的 5% 临界值 1.56; 1% 临界值为 1.81。

统计图见图 2~图 5。

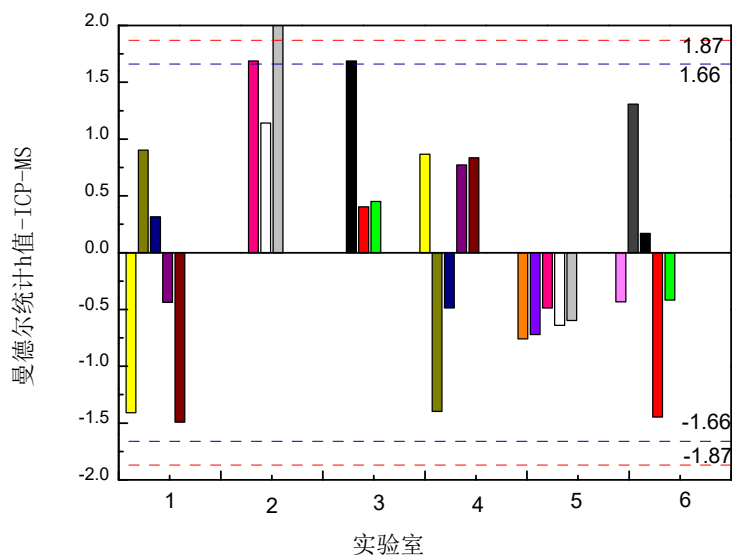


图 2 ICP-MS 测定结果 h 统计

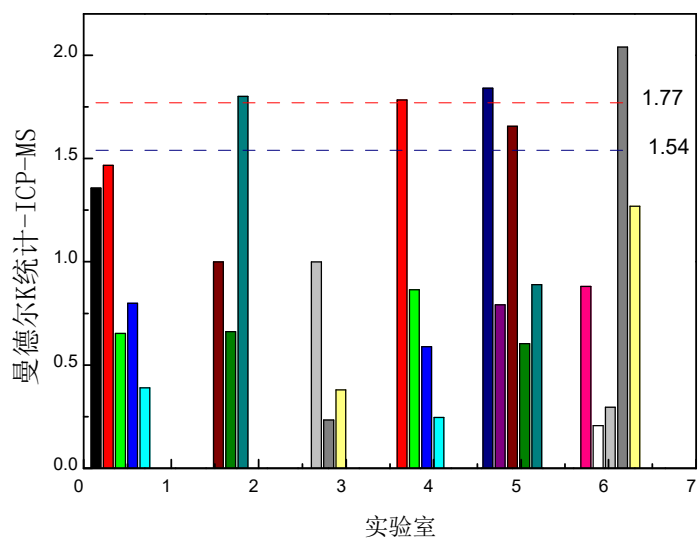


图3 ICP-MS 测定结果 k 统计

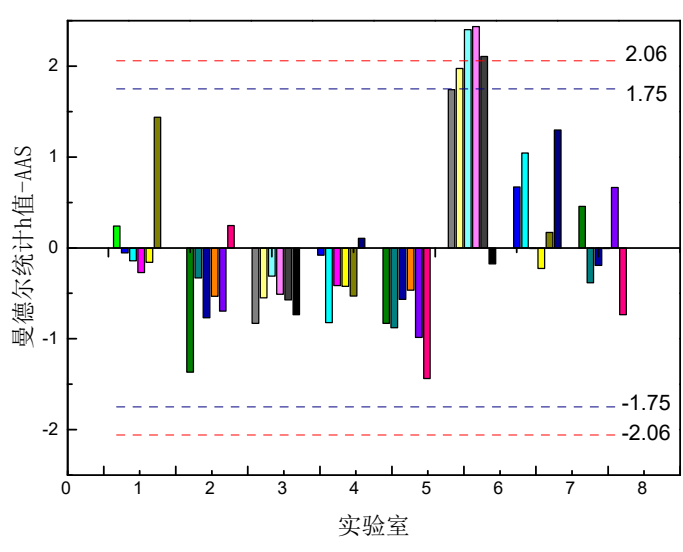


图4 AAS 测定结果 h 统计

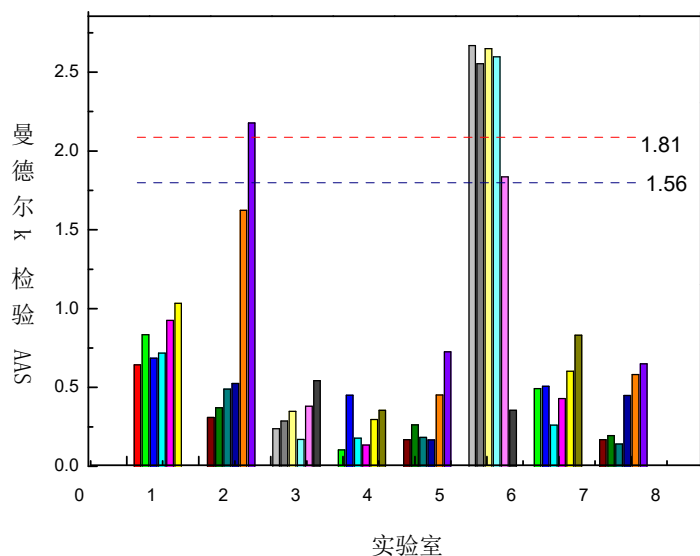


图5 AAS测定结果k统计

由图2~图5可知，原子吸收测定方法中，实验室6的水平4至水平8无论在与其它实验室的结果比较中还是在本实验室的重复测试结果之间的差异上，均比其他实验室高，因此删除实验室6的水平4至水平8的测试结果，不在参与后续计算。

(2) 柯克伦检验

$n=4, p=6$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.532; 1%临界值为 0.626。

$n=4, p=8$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.438; 1%临界值为 0.521。

柯克伦检验结果见表29。

表29 柯克伦检验结果表

水平1统计值	水平2统计值	水平3统计值	水平4统计值	水平5统计值	
0.565 ^a	0.530	0.476	0.697	0.541 ^a	
水平4统计值	水平5统计值	水平6统计值	水平7统计值	水平8统计值	水平9统计值
0.470	0.468	0.478	0.412	0.569 ^b	0.593 ^b
^a 统计歧离值。 ^b 统计离群值。					

由表 29 可知，水平 1 和水平 5 ICP-MS 的一个单位为歧离值，水平 8 和水平 9 的一个单位为离群值，查看原始数据，测定结果无太大差异，因此保留这两组离群值和歧离值，继续参与后续计算。

(3) 格拉布斯检验

格拉布斯检验结果见表 30。

表 30 格拉布斯检验结果

	水平	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
ICP-MS	1	1.408	0.867	1.014	0.549	格拉布斯检验统计量
	2	1.398	1.307	1.217	0.252	
	3	1.219	1.706	1.205	0.193	
	4	1.446	1.177	1.097	0.413	
	5	1.493	1.105	1.077	0.428	
		歧离值 离群值	1.887 1.973	1.887 1.973	0.0116 0.0349	0.0116 0.0349
AAS	4	1.197	1.456	0.472	0.387	格拉布斯检验统计量
	5	2.037 ^a	0.916	0.098	0.643	
	6	1.282	1.624	0.488	0.237	
	7	1.791	0.969	0.200	0.611	
	8	1.706	1.207	0.140	0.556	
	9	1.437	1.437	0.472	0.515	
		歧离值 离群值	2.020 2.139	2.020 2.139	0.030 8 0.070 8	0.030 8 0.070 8
^a 统计歧离值。						

单个低值和单个高值中，原子吸收法测定水平 5 的单个低值为歧离值，没有离群值。两个低值检验和两个高值检验没有歧离值。

经专家组讨论歧离值予以保留。

(4) 重复性限 r 和再现性限 R 的计算

重复性限 r 和再现性限 R 计算结果见表 31 和表 32。

表 31 复性限 r 和再现性限 R 计算结果表 (ICP-MS)

水平 j	p_j	m_j	s_{rj}	r	s_{Rj}	R
1	6	0.001 0	0.000 09	0.000 3	0.000 39	0.000 4

2	6	0.005 0	0.000 28	0.000 8	0.000 96	0.000 9
3	6	0.010	0.000 58	0.002	0.001 78	0.002
4	6	0.049	0.002 14	0.006	0.006 47	0.007
5	6	0.098	0.003 31	0.010	0.014 25	0.011

表 32 复性限 r 和再现性限 R 计算结果表 (AAS)

水平 j	p_j	m_j	s_{rj}	r	s_{Rj}	R
4	7	0.050	0.001 7	0.005	0.010 8	0.007
5	7	0.098	0.002 3	0.007	0.017 9	0.010
6	7	0.498	0.004 5	0.013	0.023 6	0.016
7	7	4.98	0.065 5	0.18	0.142 2	0.18
8	7	49.7	0.725 6	2.1	2.153 8	2.1
9	8	296	3.881 0	11	24.164 6	14

四、意见处理情况

序号	标准章条编号	意见内容	提出单位	处理意见	理由
1	正文表 1	“量取体积”“10、50、100、200”，建议准确描述为“分取体积”“10.00、50.00、100.0、200.0”“分取体积”“10”，建议准确描述为“试液分取体积”“10.00”	紫金矿业集团股份有限公司	采纳	
2	表 1	建议采用 10 mL 的具塞比色管代替 10 mL 容量瓶，瓶口较大易转移	紫金矿业集团股份有限公司	不采纳	比色管和容量瓶精度不一样
3	2.4.3.1	步骤“2.4.3.1 将试液(2.4.1)置于 400 mL 烧杯中，样品体积低于 100 mL 时加水补充至 100 mL，于通风橱中滴加王水(2.2.3)，边滴加边搅拌至溶液 pH<2”，建议补充测定 pH 的方式	紫金矿业集团股份有限公司	不采纳	pH<2 范围很宽泛，大家可以随意采取检测方法
4	2.4.3.3 和 3.4.3.3	步骤 2.4.3.3 和 3.4.3.3，“取出吸附柱内的活性炭纸浆块，放入 50 mL 瓷坩埚中，在电炉上烘干，放入马弗炉中于 700 °C 灰化完全，取出冷却。”建议改为“取出吸附柱内的活	紫金矿业集团股份有限公司	不采纳	此步骤与金精矿、金矿石等标准中灰化步骤相同，描述也

		性炭纸浆块，用一张滤纸包住纸浆块，放入 50 mL 瓷坩埚中，置于低温马弗炉中缓慢升温至 700 ℃，灼烧 1-2 小时至灰化完全，取出冷却。可避免纸浆块在取出及电路上烘干时散落损失。采用低温马弗炉升温可省略电路烘干步骤，缩短分析时长			应一致
5	2.4.3.3	步骤“2.4.3.3 置于水浴上溶解，蒸至近干，取下冷却，用硝酸（2.2.6）浸出”，建议补充说明硝酸浸出的步骤，说明是否需加热等	紫金矿业集团股份有限公司	不采纳	此步骤更改为用盐酸（2.2.5）浸出，与其他活性炭吸附原子吸收测定金方法保持一致
6	表 5	“量取体积”“100、200”，建议准确描述为“分取体积”“100.0、200.0”	紫金矿业集团股份有限公司	采纳	

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准与相关法律、法规、规章及相关标准协调一致，没有冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在制定过程中未出现重大分歧意见。

七、作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议《氰化液化学分析方法 金量的测定》作为推荐性行业标准颁布实施。

八、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）

建议本标准在批准发布 6 个月后实施。

本标准发布后，应向黄金行业生产单位进行宣贯，向所有从事氰化液检测工作的相关人员推荐执行本标准。

九、废止现行有关标准的建议

该标准为新制定标准，无需废止现行标准。

十、其他应予说明的事项

无。