



中华人民共和国国家标准

GB/T 17418.1~17418.6—1998

地球化学样品中贵金属分析方法

Methods for analysis of noble metals
in geochemical samples

1998-06-17 发布

1999-01-01 实施

国家质量技术监督局 发布

目 次

前言 I

GB/T 17418. 1—1998 地球化学样品中贵金属分析方法 总则及一般规定 1

GB/T 17418. 2—1998 地球化学样品中贵金属分析方法 硫脲富集-催化极谱法测定铂量和铑量... 4

GB/T 17418. 3—1998 地球化学样品中贵金属分析方法 硫脲富集-石墨炉原子吸收分光光度法
测定钯量 9

GB/T 17418. 4—1998 地球化学样品中贵金属分析方法 硫脲富集-催化分光光度法测定铈量 ... 15

GB/T 17418. 5—1998 地球化学样品中贵金属分析方法 蒸馏分离-催化分光光度法测定钨量和
钼量..... 20

GB/T 17418. 6—1998 地球化学样品中贵金属分析方法 火试金富集-发射光谱法测定铂量、钯量
和金量..... 26

前 言

痕量超痕量贵金属元素测定是难项。据调研,国内外尚未制订岩石中痕量和超痕量贵金属元素分析方法国家标准,因此目前尚无相当的国际标准或国外先进标准可供采用。

本标准方法是我国分析化学家多年研究的成果。其中高灵敏度的催化光度法测定钼、钨、铋和催化极谱法测定铂、铑,可测定岩石中 10^{-9} 铂族元素,尤其是小试金光谱法同时测定地质样品中 $0. \times \times 10^{-9}$ 级铂、钯、金方法研究成功,使我国分析超痕量铂钯金方法达到世界领先水平。并为化探贵金属提供了快速准确的分析方法。

本标准方法的特点是用实验室的常规设备可以分析痕量贵金属。制订的标准方法可以在地矿行业各级实验室推广应用。

本标准包括下列内容:1.《总则及一般规定》;2.《催化极谱法测定铂和铑》;3.《石墨炉原子吸收分光光度法测定钼》;4.《催化分光光度法测定铋》;5.《催化分光光度法测定钨和钼》;6.《火试金-发射光谱法测定铂、钯、金》。

本标准的附录都是提示的附录。

本标准由中华人民共和国地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部岩矿测试技术研究所归口。

本标准负责起草单位:地质矿产部岩矿测试技术研究所。参加起草单位:地质矿产部郑州矿产综合利用研究所。

本标准主要起草人:颜茂弘、曾法刚、林玉南、沈振兴。

3.8 方法的精密度不应包括样品不均匀的误差。

4 一般规定

4.1 分析试样按 DZ 0130.13—94《岩矿分析试样制备规程》进行加工制备。试样粒度应小于 $74\ \mu\text{m}$ 。试样量不少于 500 g。

4.2 一般试样应在 105°C 预干燥 4 h, 置于干燥器中, 冷却至室温。硫化矿烘样温度为 $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 。

4.3 称量所用分析天平精度级别应与称样量相适应。

4.3.1 称样量为 1 g 以下者, 所用天平精度级别不应低于三级, 其感量达到 0.1 mg, 天平与砝码应定期由计量部门检定并予以校正。

4.3.2 称样量为 1~10 g 者, 所用天平精度级别不应低于四级, 其感量达到 1.0 mg, 天平与砝码应定期由计量部门检定并予以校正。

4.4 容量器皿(容量瓶、滴定管、移液管、比色管等)应选用国家标准 A 级(甲级或称一级)产品。若用 B 级产品, 应按国家有关规定及规程进行校正。

4.5 配制、贮存试剂溶液, 采用硬质玻璃容器。对玻璃有腐蚀性的试剂、容易分解的试剂, 应指明使用何种材料的容器贮存, 贮存时的注意事项及贮存时间。如:“高压聚乙烯塑料瓶”、“棕色瓶”、“用时现配”等。

4.6 标准中所用的试剂, 如无特殊说明, 均指采用符合国家标准或行业标准的分析纯试剂。若用优级纯等其他规格的试剂, 应在该试剂后注明试剂规格。

4.7 配制标准溶液应采用光谱纯试剂。用金属配制标准溶液时, 其纯度应在 99.99% 以上。对于分析方法中配制的稀标准溶液(有吸附现象或不稳定的元素等)和标准系列溶液应在使用时以浓标准溶液逐级稀释配制而成。

4.8 标准中所载入的酸、氨水、过氧化氢等液体试剂, 如仅写出名称均指该试剂的浓溶液, 并在该试剂名称后括号内注明比重。含结晶水的固体试剂, 应在其名称后的花括号内写出分子式。

4.9 配制溶液和样品分析过程中所用的水, 均系指蒸馏水或与其同等纯度的去离子水。

4.10 标准中所配制的溶液, 除注明溶剂外, 均指水溶液。

4.11 标准中常用的溶液的浓度有以下表示方式:

4.11.1 物质 B 的质量浓度 mass concentration of substance B

物质 B 的质量除以混合物之总体积。量符号为 ρ_B 。在分析化学中, 其单位常用 g/L、mg/L、mg/mL、 $\mu\text{g/mL}$ 或 ng/mL 等表示。[GB 3102.8—93 中 8-11.2]

例如: 硫酸锂-焦硫酸钠溶液 (60 g/L) 为称取 6 g 硫酸锂和焦硫酸钠混合盐, 溶于水并稀释至 100 mL。

指示剂为固体, 配成溶液时, 浓度以 g/L 表示。

4.11.2 物质 B 的物质的量浓度或物质 B 的浓度 amount-of-substance concentration of substance B or concentration of substance B

物质 B 的物质的量除以混合物之总体积。量符号为 c_B 。在分析化学中, 其单位常用 mol/L 和 mmol/L 表示。在实际应用时必须指明溶质的基本单元形式。[GB 3102.8—93 中 8-13]

例如: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\ \text{mol/L}$ 是相当于从前 1M 或 2N 的物质的量浓度, 即每升含有硫酸 98 g, 基本单元是硫酸分子。

又如: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 3\ \text{mol/L}$ 是相当于从前 3 N 的物质的量浓度, 即每升含有硫酸 $3 \times 49\ \text{g}$, 基本单元是硫酸分子的二分之一。

4.11.3 物质 B 的质量分数 mass fraction of substance B

溶质的质量与溶液(溶质+溶剂)的质量之比。亦即物质 B 的质量与混合物的质量之比。量符号为 w_B 。常用“%”号及 10^{-6} 、 10^{-9} 等表示。[GB 3102.8—93 中 8-12]

例如: 称取 10 g NaCl 溶于 90 g 水中, 则

$$w(\text{NaCl}) = 10 \text{ g} / (10 + 90) \text{ g} = 10\%$$

在标准中应把量符号与浓度值完整地写出。如氯化钠溶液 $w(\text{NaCl}) = 10\%$

4.11.4 物质 B 的体积分数 volume fraction of substance B

纯物质 B 与混合物在相同温度和压力下的体积之比。量符号为 φ_{B} 。

例如：取 200 mL 盐酸稀释至 1 000 mL。则

$$\varphi(\text{HCl}) = 200 \text{ mL} / 1\,000 \text{ mL} = 20\%$$

在标准中应把量符号与浓度值完整地写出。如盐酸溶液

$$\varphi(\text{HCl}) = 20\%$$

4.11.5 体积比

体积比系指液体试剂与溶剂之比例。

例如：盐酸溶液 (1+1 V+V) 是一定体积的盐酸 ($\rho 1.19 \text{ g/mL}$) 与同体积的水混合配制的溶液。

4.11.6 质量比

质量比系指在混合物中两特定成分同类量之比，而不是与总量之比。

例如：硫酸锂-焦硫酸钠混合盐 (1+1 m+m) 是称取相同质量的硫酸锂和焦硫酸钠，即以 1 : 1 混合。

4.12 标准中的换算因素、标准溶液的浓度，均应保留四位有效数字。

4.13 本标准所列称取试样量，指适合一般情况。取样时可根据试样中待测元素含量高低增减，以控制称样量在最佳测量条件范围内。

4.14 由于贵金属赋存状态不同，即使均匀的样品，称样时还应注意最小取样量问题。按不小于最小取样量称取分析样品。标准物质定值分析的测定次数按标样定值要求的规定执行。一般不少于 4 次。

4.15 不清楚贵金属赋存状态和没有最小取样量信息时，为了保证分析质量，样品应进行 2~3 次测定，仲裁分析测定次数不少于 5 次。

4.16 测定试样时，应平行进行双份空白试验。计算结果应扣除空白值，对测定结果进行校正。

4.17 本标准允许使用不同型号的测量仪器，但在测定试样前，应根据所采用仪器的工作条件，检查仪器的稳定性能、线性关系，并用标准试样进行检查性测量，确定无误后方可使用。

4.18 本标准用摄氏温标表示温度 ($^{\circ}\text{C}$)。

标准温度是 20°C 。一般情况常温是 $15\sim 25^{\circ}\text{C}$ ，室温是 $1\sim 35^{\circ}\text{C}$ 。除另有规定外，冷处系指 $1\sim 15^{\circ}\text{C}$ ，温水系指 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，热水在 60°C 以上，冷水在 15°C 以下。

4.19 铅蒸气有毒，火试金法熔融和灰吹的高温炉应置于抽风效率高的通风橱中进行。为了保护环境需对排出的铅有毒气体进行处理，并达到国家规定的排放标准。

中华人民共和国国家标准

地球化学样品中贵金属分析方法 硫脲富集-催化极谱法 测定铂量和铑量

GB/T 17418.2—1998

Methods for analysis of noble metals in geochemical samples
—Determination of platinum and rhodium content-Preconcentration
by thiourea-Catalytic polarographic method

1 范围

本标准规定了地质物料中铂和铑的测定方法。

本标准适用于超基性岩等含铂族元素的岩石及地质物料中铂和铑的测定。测定范围：铂 $2 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-6}$ 。铑 $1 \times 10^{-9} \sim 0.5 \times 10^{-6}$ 。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 1.4—88 标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定

GB/T 14505—93 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定

GB/T 17418.1—1998 地球化学样品中贵金属分析方法总则及一般规定

DZG 93-010 铂族元素矿石分析规程

3 方法提要

试样经灼烧除硫及有机质后，用过氧化钠分解，水提取，以硫酸酸化，加氢氟酸蒸发冒烟除硅。在浓硫酸介质中，加热至 230℃ 时，硫脲与铂、钯、铑、铱等铂族元素生成硫化物沉淀，从而与大量贱金属分离。加硝酸-硫酸溶解沉淀并破坏滤纸和除去硫磺后，再用硫酸锂-焦硫酸钠熔融，使铂、铑等铂族元素转化为硫酸盐络合物。

铂和铑在硫酸-氯化铵-六次甲基四胺-硫酸联胺底液中产生灵敏度很高的催化波。铂的峰电位约为 -1.00 V(对银电极)。铂在 0.2 ng/mL ~ 2 ng/mL 范围内与其导数峰高呈线性关系。铑的峰电位约为 -1.10 V(对银电极)。铑在 0.025 ng/mL ~ 0.25 ng/mL 范围内，催化电流与铑的浓度并不完全成直线关系，要用曲线法计算浓度。

在岩石中一般铂含量不高，铂、铑可以连续测定。在测定条件下，10 mL 体积中， <100 ng 铂不干扰铑的测定，但大量铂必须分离。10 mg Pb、Co、Bi、Mo，2 mg Cu、Ni、Cr，200 μ g Zn，100 μ g As、Tl，10 μ g Au、Se、Pd，5 μ g Ir、Os，2 μ g Ru，1 μ g Te，0.1 μ g Rh 不干扰铂的测定。 NO_3^- 严重干扰应赶尽。

4 试剂

4.1 盐酸($\rho 1.19$ g/mL)。

国家质量技术监督局 1998-06-17 批准

1999-01-01 实施

- 4.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 4.3 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。
- 4.4 硫酸(1+1)。
- 4.5 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。
- 4.6 磷酸(ρ 1.69 g/mL)。
- 4.7 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。优级纯。

注：对高氯酸要用催化极谱法进行用前检查，若含有 Pt，则应采用重蒸馏的高氯酸。

- 4.8 过氧化钠。
- 4.9 过氧化氢(ρ 1.11 g/mL)。
- 4.10 氯化钠溶液 $w(\text{NaCl})=20\%$ 。
- 4.11 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(1+1)：1份硫酸锂与1份焦硫酸钠混匀，置于100 mL瓷坩埚中，加坩埚盖，放入高温炉中于600℃熔融15 min，取出坩埚，冷却至室温。将熔块倒入瓷研钵中研细。密封保存备用。
- 4.12 硫酸锂-焦硫酸钠溶液(60 g/L)：称取6 g硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.11)，用水溶解后稀释至100 mL。
- 4.13 硫脲。
- 4.14 氯化铵。
- 4.15 六次甲基四胺。
- 4.16 硫酸联胺。
- 4.17 测定铂、铑极谱底液：1.5 mol/L H_2SO_4 -30 g/L NH_4Cl -0.008 mol/L $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ -0.05 g/L $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ：称取1.12 g六次甲基四胺(4.15)、30 g氯化铵(4.14)、0.05 g硫酸联胺(4.16)，用水溶解，加入165 mL硫酸(4.4)，移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。放置1天后使用。此溶液可稳定一个月。
- 4.18 铂标准溶液
 - 4.18.1 称取0.100 0 g光谱纯(99.99%)铂丝，置于100 mL烧杯中，加入15 mL盐酸(4.1)、5 mL硝酸(4.2)，放在电热板上加热溶解后，加入5滴氯化钠溶液(4.10)，在水浴上蒸干。用盐酸赶硝酸三次。加入10 mL盐酸(4.1)和20 mL水，加热溶解后移入1 000 mL容量瓶中，补加90 mL盐酸(4.1)，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含100.0 μg 铂。
 - 4.18.2 移取10.0 mL铂标准溶液(4.18.1)，置于1 000 mL容量瓶中，加入100 mL盐酸(4.1)，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1.0 μg 铂。
 - 4.18.3 移取10.0 mL铂标准溶液(4.18.2)，置于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸(4.1)，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含0.10 μg 铂。
- 4.19 铑标准溶液
 - 4.19.1 称取38.56 mg光谱纯氯铑酸铵 $\{(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\}$ 置于100 mL烧杯中，加入20 mL水，加20 mL盐酸(4.1)，溶解后移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含100.0 μg 铑。
 - 4.19.2 移取10.0 mL铑标准溶液(4.19.1)，置于1 000 mL容量瓶中，加入100 mL盐酸(4.1)，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1.0 μg 铑。
 - 4.19.3 移取5.0 mL铑标准溶液(4.19.2)，置于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸(4.1)，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含0.050 μg 铑。

5 仪器

示波极谱仪。

参比电极:银电极。

6 试样

6.1 试样粒度应小于 $74\ \mu\text{m}$ 。

6.2 一般岩石样品应在 105°C 预干燥,硫化矿应在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 预干燥约 4 h;置于干燥器中,冷却至室温。

7 分析步骤

7.1 试样量

按表 1 和表 2 称取试样,精确至 $0.001\ \text{g}$ 。

表 1 试液分取量

铂含量 10^{-6}	试样量 g	制成试液体积 mL	富集分取体积 mL	富集后制成 测定溶液体积 mL	测定分取体积 mL
0.002~0.02	5	200~300	全量	25	5
$>0.02\sim 0.10$	5	200~300	全量	25	1~5
$>0.10\sim 0.50$	5	500	100	25	1~5
$>0.50\sim 5.0$	5	500	10	25	1~5

表 2 试液分取量

铈含量 10^{-6}	称样量 g	制成试液体积 mL	富集分取体积 mL	富集后制成 测定溶液体积 mL	测定分取体积 mL
0.000 5~0.01	5	200~300	全量	25	1~5
$>0.01\sim 0.05$	5	500	100~500	25	1~5
$>0.05\sim 0.10$	5	500	50~100	25	1~5
$>0.10\sim 0.5$	5	500	10~50	25	1~5
注 1 表中称样量 5 g 是在样品均匀的前提下设计的。若矿样的最小取样量为 10 g 时,应称取二份 5 g 试样,用过氧化钠(4.8)熔融后,提取在同一烧杯中,用硫酸(4.4)酸化后,移入 500 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。分取 250 mL(相当于 5 g 试样)进行测定。 2 若样品为铬铁矿,经过氧化钠(4.8)熔融后,用硫酸(4.4)酸化,移入 500 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,分取 50~100 mL 富集					

7.2 空白试验

随同试样进行双份空白试验,所用试剂须取自同一试剂瓶,加入同等的量。

7.3 校正试验

随同试样分析同类型,含量相近的标准试样。

7.4 测定

7.4.1 灼烧

将试样(7.1)置于 30 mL 铁坩锅中,放入高温炉内,炉门留一小缝,由低温升至 700°C 并保持 2 h。对含硫和含碳高的试样在灼烧过程中要搅拌试样 1~2 次。灼烧后取出冷却至室温。

7.4.2 试样的分解

在灼烧后的试样(7.4.1)中,加入4~6倍的过氧化钠(4.8),搅匀,上面再覆盖一层约1 g 过氧化钠(4.8),盖上坩埚盖,放入已升温至700℃的高温炉中熔融20~30 min,取出坩埚冷却至室温。对于硅含量较高的试样,若未熔好,可补加过氧化钠(4.8),再次送入高温炉直至完全熔融。

7.4.3 分离富集

将铁坩埚(7.4.2)放入400 mL 烧杯中,加入约150 mL 热水提取,洗净坩埚和盖,冷却。以硫酸(4.4)中和至氢氧化物沉淀全部溶解。滴加过氧化氢(4.9)至溶液清亮。将溶液转移至400 mL 聚四氟乙烯烧杯中,沉在烧杯底部的铁皮则弃去。(铂含量 $>0.1 \times 10^{-6}$,铑含量 $>0.01 \times 10^{-6}$ 时,应将溶液移入500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。按表1和表2分取部分溶液,置于400 mL 聚四氟乙烯烧杯中。)加10 mL 硫酸(4.3)、10 mL 氢氟酸(4.5),用塑料棒搅拌均匀。将塑料烧杯置于中温电热板上加热蒸发至冒硫酸烟。取下冷却。用水洗塑料烧杯壁,将烧杯重新放在电热板上继续加热蒸发至冒硫酸烟,如此反复三遍,以除尽氟离子。取下烧杯放至稍冷,加入20 mL 盐酸(4.1)。加20 mL 磷酸(4.6)掩蔽铬(铬铁矿加40 mL 磷酸(4.6))。加入50 mL 水,温热使盐类溶解后移入500 mL 烧杯中,用水洗塑料烧杯3~4遍,加50 mL 硫酸(4.3),加3 g 硫脲(4.13),用玻棒搅拌均匀,加盖表面皿。将烧杯置于电炉上加热蒸发至硫酸开始冒白烟。插入一支300℃温度计,此时液体的温度约180℃~200℃。继续加热,要求在4 min 内达到230℃。取下烧杯,放至高温电热板上继续保温约1 h。取下烧杯,冷却,在不断搅拌下加入温水至约400 mL,将烧杯放在电炉上加热煮沸,再移至电热板上保温直至硫磺完全凝聚溶液清亮为止。取下烧杯,冷却至室温。用有机玻璃漏斗经双层慢速定量滤纸抽气过滤,将沉淀全部移至漏斗中的滤纸上,擦净烧杯,用水洗烧杯7~8次,洗沉淀7~8次,抽干。

注:若经氢氟酸处理后,尚有部分硅未除尽时,将沉淀移至漏斗上后,用氢氟酸(1+1)洗2~3次。每次加氢氟酸前先把抽气瓶的水泵龙头关小,轻轻转动抽气瓶,使氢氟酸充分与沉淀接触将硅酸溶解,再打开水泵龙头,将硅酸及多余的氢氟酸抽去,用水洗约20次至无氟离子。

7.4.4 除硫磺,溶解铂族元素

将沉淀连同滤纸放入100 mL 烧杯中,加入0.5 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.11)、5 mL 硫酸(4.3)、10 mL 硝酸(4.2),盖上表面皿,将烧杯置于高温电热板上加热破坏滤纸分解硫磺。待硫酸冒烟时,用滴管由烧杯嘴顺着杯壁补加硝酸(4.2)数次,直至有机物及硫磺全部除尽。打开表面皿,继续加热至烧杯中剩下约1 mL 硫酸时,取下烧杯,冷却。放入7.5 mL 盐酸(4.1)、2.5 mL 硝酸(4.2),盖上表面皿,置于电热板上加热煮沸至反应完全后,取下,将溶液移入30 mL 瓷坩埚中,加10滴高氯酸(4.7)除钨钼。将坩埚置于电热板上,先在低温加热至冒烟,取下冷却,用水洗坩埚壁,再加热至冒白烟,然后移至高温处冒尽白烟,取下坩埚。

注:当极谱测定铑的10 mL 溶液中铂含量 >100 ng 时,应在破坏滤纸及硫磺后,王水溶解铂族元素时分离铂。方法是:加入10 mL 王水,加热使盐类溶解并蒸发至小体积后将烧杯移至水浴上蒸干。用6 mol/L 盐酸赶硝酸三次。加入6 mol/L 盐酸20 mL,盖上表面皿,煮沸10 min。将溶液移至25 mL 比色管中,冷却后用6 mol/L 盐酸稀释至刻度,摇匀。分取10 mL 溶液置于30 mL 瓷坩埚中,补加硫酸锂-焦硫酸钠混合盐至0.5 g 测定铂。另取10.0 mL 溶液置于分液漏斗中分离铂后测定铑,加入10滴氢碘酸,摇匀。放置10 min。加入15 mL 含30% TBP 的四氯化碳溶液(TBP:CCl₄=3:7),萃取1 min。分层后弃去有机相。将水相溶液放入预先加有0.3 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.11)的30 mL 瓷坩埚中,加入10滴硫酸(4.4)、10滴高氯酸(4.7)、5滴硝酸(4.2)。以下按第7.4.4条步骤进行。

7.4.5 将铂族元素转化为硫酸盐络合物

加入1 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.11)于瓷坩埚中。盖上瓷坩埚盖,放入温度已升至600℃的高温炉中,在600℃熔融12 min。取出坩埚,冷却至室温。用水浸取熔块,搅拌溶解完全后,移入25 mL 比色管中,以水洗坩埚数次,并稀释至刻度,摇匀。放置澄清后测定。

7.4.6 极谱测定

分取1~5 mL 试液(7.4.5),置于干燥的10 mL 比色管中,不足5 mL 者,以硫酸锂-焦硫酸钠溶液(4.12)补足至5 mL,加入5 mL 测定铂、铑极谱底液(4.17),摇匀。将部分溶液倾入电解池中,于示波极

谱仪上,起始电位为 -0.9 V (对银电极),测量铂和铑的导数极谱波。铂波在前,铑波在后。同时进行工作曲线的极谱测定。从工作曲线上查得相应的铂量和铑量。

7.5 工作曲线的绘制

7.5.1 工作曲线绘制溶液的制备

移取 1.00 mL 铂标准溶液(4.18.3)和 0.25 mL 铑标准溶液(4.19.3),置于 30 mL 瓷坩埚中,加入 0.5 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.11),加 10 滴硫酸(4.3)、 5 滴硝酸(4.2)和 10 滴高氯酸(4.7)。将坩埚置于电热板上加热至冒尽三氧化硫白烟,取下冷却。加入 1 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.11),盖上坩埚盖,在 600°C 高温炉中熔融 12 min ,取出冷却。用水浸取熔块,溶解完全后移入 25 mL 比色管中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 $0.004\text{ }\mu\text{g}$ 铂和 $0.000\text{ }\mu\text{g}$ 铑。

7.5.2 铂、铑工作曲线的绘制

分取 0.00 、 0.50 、 1.00 、 1.50 、 2.00 、 3.00 、 4.00 、 5.00 mL 铂、铑混合标准溶液(7.5.1),分别置于一组干燥的 10 mL 比色管中,用硫酸锂-焦硫酸钠溶液(4.12)稀释至 5 mL ,加入 5 mL 测定铂、铑极谱底液(4.17),摇匀。将部分溶液倾入电解池中,用示波极谱仪导数部分进行测定,起始电位为 -0.9 V (对银电极)。以铂量或铑量为横坐标,相应的峰高为纵坐标,绘制铂或铑的工作曲线。

8 分析结果的计算

按下式计算铂、铑的含量:

$$w(\text{Pt 或 Rh})/10^{-6} = \frac{(m_1 - m_0)VV_2}{mV_1V_3}$$

式中: m_1 ——从工作曲线上查得试样溶液的铂量或铑量, μg ;

m_0 ——从工作曲线上查得试样空白溶液的铂量或铑量, μg ;

m ——试样量, g ;

V ——试样分解后制成试样溶液总体积, mL ;

V_1 ——从试样溶液总体积中分取的体积, mL ;

V_2 ——分离富集后制成测定溶液体积, mL ;

V_3 ——从测定溶液中分取的体积, mL 。

9 精密度

表 3 精密度

$w(\text{Pt 或 Rh})/10^{-9}$

元素	水平范围	重复性 r	再现性 R
铂	1.2~400	$r=0.822\text{ }0\text{ }m^{0.735\text{ }5}$	$R=1.099\text{ }2\text{ }m^{0.725\text{ }9}$
铑	0.49~19.6	$r=0.511\text{ }5\text{ }m^{0.877\text{ }0}$	$R=0.001\text{ }3+0.590\text{ }4\text{ }m$

本精密度数据是在1994~1995年,由四个实验室对7~9个水平的试样所作的实验中确定的。

中华人民共和国国家标准

地球化学样品中贵金属分析方法 硫脲富集-石墨炉原子吸收分光光度法 测定 钯 量

GB/T 17418.3—1998

Methods for analysis of noble metals in geochemical samples
—Determination of palladium content-Preconcentration by
thiourea-Graphite furnace atomic absorption
spectrophotometric method

1 范围

本标准规定了地质物料中钯的测定方法。

本标准适用于超基性岩等含铂族元素的岩石及地质物料中钯的测定。测定范围： $1 \times 10^{-9} \sim 0.5 \times 10^{-6}$ 。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 1.4—88 标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定

GB/T 14505—93 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定

GB/T 17418.1—1998 地球化学样品中贵金属分析方法总则及一般规定

3 方法提要

试样经灼烧除硫及有机质后,用过氧化钠分解,水提取,以硫酸酸化,加氢氟酸蒸发冒烟除硅。在浓硫酸介质中,加热至 230℃时,硫脲与钯、铑、铈、铈等贵金属元素生成硫化物沉淀,从而与大量贱金属分离。加硝酸-硫酸溶解沉淀并破坏滤纸及硫磺。再用硫酸锂-焦硫酸钠熔融,使钯、铑等铂族元素转化为硫酸盐络合物。

钯在 6 mol/L 盐酸介质中与 DDO 形成的螯合物可用石油醚-氯仿萃取,使钯进一步被富集。有机相中钯以石墨炉原子吸收法测定。

4 试剂

4.1 盐酸($\rho 1.19 \text{ g/mL}$)。

4.2 盐酸(1+1)。

4.3 硝酸($\rho 1.42 \text{ g/mL}$)。

4.4 硫酸($\rho 1.84 \text{ g/mL}$)。

4.5 硫酸(1+1)。

- 4.6 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。
- 4.7 磷酸(ρ 1.69 g/mL)。
- 4.8 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。
- 4.9 过氧化钠。
- 4.10 过氧化氢(ρ 1.11 g/mL)。
- 4.11 氯化钠溶液 $w(\text{NaCl})=20\%$ 。
- 4.12 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(1+1):1份硫酸锂与1份焦硫酸钠混匀,置于100 mL瓷坩埚中,加坩埚盖,放入高温炉中于600℃熔融15 min,取出,冷却至室温。将熔块倒入瓷研钵中研细。密封保存备用。
- 4.13 硫酸锂-焦硫酸钠溶液(60 g/L):称取6 g硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.12),用水溶解后稀释至100 mL。
- 4.14 硫脲。
- 4.15 丙酮。
- 4.16 双十二烷基二硫代乙二酰二胺(DDO)溶液(2 g/L):称取0.2 g DDO溶于丙酮中,并用丙酮稀释至100 mL。
- 4.17 石油醚-氯仿混合液(3+1):3份石油醚与1份氯仿混匀。
- 4.18 钡标准溶液
- 4.18.1 称取0.100 0 g光谱纯(99.99%)钡丝,置于100 mL烧杯中,加入15 mL盐酸(4.1)、5 mL硝酸(4.3),盖上表面皿,在电热板上加热,待钡丝全部溶解后,加入5滴氯化钠溶液(4.11),放在水浴上蒸干,用盐酸(4.1)赶硝酸三次。加入10 mL盐酸(4.1)和20 mL水,加热溶解后移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液1 mL含1.00 mg钡。
- 4.18.2 移取10.0 mL钡标准溶液(4.18.1),放入1 000 mL容量瓶中,加入100 mL盐酸(4.1),用水稀释至刻度,摇匀。此溶液1 mL含10.0 μg 钡。
- 4.18.3 移取10.0 mL钡标准溶液(4.18.2),放入1 000 mL容量瓶中,加入100 mL盐酸(4.1),用水稀释至刻度,摇匀。此溶液1 mL含0.10 μg 钡。

5 仪器

原子吸收分光光度计,配有钡空心阴极灯、空气-乙炔预混合燃烧器,塞曼效应或连续光谱灯背景校正器,打印机或记录仪以及石墨炉装置。所用原子吸收分光光度计均应达到下列指标:

- 5.1 检出限:在与最终测量样品溶液的基体相一致的溶液中,钡的检出限应小于0.007 $\mu\text{g/mL}$ 。
- 5.2 工作曲线线性:工作曲线上部20%浓度范围内的斜率(表示为吸光度的变化量)与下部20%浓度范围内斜率之比值,应不小于0.7。
- 5.3 最低精密度要求:工作曲线中浓度最高的标准溶液的10次吸光度的标准偏差,应不超过其平均吸光度的1.5%;浓度最低的标准溶液(不是零浓度溶液)的10次吸光度的标准偏差,应不超过浓度最高的标准溶液平均吸光度的0.5%。

6 试样

- 6.1 试样粒度应小于74 μm 。
- 6.2 一般岩石样品应在105℃预干燥,硫化矿应在60~80℃预干燥约4 h;置于干燥器中,冷却至室温。

7 分析步骤

7.1 试样量

按表1称取试样,精确至0.001 g。

表1 试液分取量

钼含量 10^{-6}	称样量 g	制成试液体积 mL	富集分离体积 mL	富集后制成 测定溶液体积 mL	测定分取体积 mL	萃取有机 相体积 mL
0.001~0.004	5	200~300	全量	约10	全量	1
>0.04~0.02	5	200~300	全量	25	5	1
>0.02~0.10	5	200~300	全量	25	1~5	1
>0.10~0.50	5	500	100~500	25	1~5	1
注： 1 表中称样量5 g是在样品均匀的前提下设计的。若矿样的最小取样量为10 g时，应称取二份5 g试样，用过氧化钠(4.9)熔融，提取在同一烧杯中，用硫酸(4.5)酸化后，移入500 mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。分取250 mL进行测定。 2 若矿样为铬铁矿时，用过氧化钠(4.9)熔融，提取后用硫酸(4.5)酸化后移入500 mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。分取50~100 mL进行富集后全量测定或分取部分溶液测定						

7.2 空白试验

随同试样进行双份空白试验，所用试剂须取自同一试剂瓶，加入同等的量。

7.3 校正试验

随同试样分析同类型、含量相近的标准试样。

7.4 测定

7.4.1 灼烧

将试样(7.1)置于30 mL铁坩埚中，放入高温炉内，炉门留一小缝，由低温升至700℃并保持2 h。对含硫和含碳高的试样在灼烧过程中要搅拌试样1~2次。灼烧后取出冷却至室温。

7.4.2 试样的分解

在灼烧后的试样(7.4.1)中，加入4~6倍的过氧化钠(4.9)，搅匀，上面再覆盖一层约1 g过氧化钠(4.9)，盖上坩埚盖，放入已升温至700℃的高温炉中熔融20~30 min，取出坩埚冷却至室温。对于硅含量较高的试样，若未熔好，可补加过氧化钠(4.9)，再次送入高温炉直至完全熔融。

7.4.3 分离富集

将铁坩埚(7.4.2)放入400 mL烧杯中，加入约150 mL热水提取，洗净坩埚和盖，冷却。以硫酸(4.5)中和至氢氧化物沉淀全部溶解。滴加过氧化氢(4.10)至溶液清亮。将溶液转移至400 mL聚四氟乙烯塑料烧杯中，沉在烧杯底部的铁皮则弃去。(钼含量 $>0.1 \times 10^{-6}$ 时，将溶液移至500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。按表1分取部分溶液置于400 mL聚四氟乙烯烧杯中。)加10 mL硫酸(4.4)、10 mL氢氟酸(4.6)，用塑料棒搅拌均匀。将塑料烧杯置于中温电热板上加热蒸发至硫酸冒烟。取下冷却。用水洗塑料烧杯壁，将烧杯重新放在电热板上继续加热蒸发至硫酸冒烟，如此反复三遍，以除尽氟离子。取下烧杯放至稍冷，加入20 mL盐酸(4.1)。加20 mL磷酸(4.7)掩蔽铬(铬铁矿加40 mL磷酸(4.7))。加入50 mL水，温热使盐类溶解后移入500 mL烧杯中，用水洗塑料烧杯3~4遍，加50 mL硫酸(4.4)，加3 g硫脲(4.14)，用玻棒搅拌均匀，加盖表面皿。将烧杯置于电炉上加热蒸发至硫酸开始冒白烟。插入一支300℃温度计，此时液体的温度约180~200℃，继续加热，要求在4 min内达到230℃。取下烧杯，放至高温电热板上继续保温约1 h。取下烧杯，冷却，在不断搅拌下加入温水至约400 mL，将烧杯放在电炉上加热至沸腾，再移至电热板上保温直至硫磺将铂族元素硫化物完全聚集，溶液清亮为止。取下烧杯，冷却至室温。用有机玻璃漏斗经双层慢速定量滤纸抽气过滤，将沉淀全部移至漏斗中的滤纸上，擦净烧杯，用水洗烧杯7~8次，洗沉淀7~8次，抽干。

注：若经氢氟酸处理后，尚有部分硅未除尽时，将沉淀移至漏斗上后，用氢氟酸(1+1)洗2~3次。每次加氢氟酸前先把抽气瓶的水泵龙头关小，轻轻转动抽气瓶，使氢氟酸充分与沉淀接触将硅酸溶解，再打开水泵龙头，将硅酸及多余的氢氟酸抽去，用水洗约20次至无氟离子。若未经氢氟酸处理，也应采用上述办法除硅。

7.4.4 除硫磺，溶解铂族元素

将沉淀连同滤纸放入100 mL烧杯中，加入0.5 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.12)、5 mL 硫酸(4.4)、10 mL 硝酸(4.3)，盖上表面皿，将烧杯置于高温电热板上加热破坏滤纸及硫磺。待冒硫酸烟时，用滴管由烧杯嘴顺着杯壁补加硝酸(4.3)，直至有机物及硫磺全部除尽为止。打开表面皿，继续加热至烧杯中剩下约1 mL 硫酸时取下，放至室温。加入7.5 mL 盐酸(4.1)、2.5 mL 硝酸(4.3)，盖上表面皿，置于电热板上加热煮沸至反应完全后，取下烧杯，将溶液移入30 mL 瓷坩埚中。

7.4.5 将铂族元素转化为硫酸盐络合物

滴加10滴高氯酸(4.8)于瓷坩埚中，先在低温加热至硫酸开始冒烟时，取下放置冷却，以水吹洗坩埚壁，再加热至冒白烟，移至高温处，冒尽白烟后，取下坩埚，补加1 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.12)，盖上坩埚盖，放入温度已升至600℃的高温炉中，在600℃熔融12 min，取出坩埚冷却至室温。以水浸泡熔块，用小玻棒搅拌，完全溶解后，移入25 mL 比色管中，以水洗净坩埚，并稀释至刻度，摇匀。放置澄清后进行测定。

7.4.6 石墨炉原子吸收法测量吸光度

在配有石墨炉装置的原子吸收分光光度计上，调节波长为244.8 nm，狭缝为0.7 nm，装好石墨炉，接通冷却水及保护气体(一般采用氩气)按石墨炉升温程序设计好各个步骤，用20或50 μL 微量吸液器吸取工作曲线系列溶液浓度为零的溶液调零，然后按浓度由低到高的顺序吸取溶液注入石墨炉中，测量钯工作曲线系列溶液和待测试样溶液(包括空白与标准样品)。每个溶液至少测量两次，记下获得的稳定读数，求得各自的平均吸光度。

在测量试样溶液的过程中，须经常测量工作曲线系列溶液中的某一份，以了解仪器的稳定性，如果该溶液的读数有明显变化，则须重新测量全部工作曲线系列溶液后再继续测量。

7.5 工作曲线的绘制

7.5.1 工作曲线系列溶液的配制

移取1.00 mL 钯标准溶液(4.18.3)于30 mL 瓷坩埚中，加入0.5 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.12)、10滴硫酸(4.5)、5滴硝酸(4.3)、10滴高氯酸(4.8)。将坩埚置于电热板上加热蒸发至冒尽白烟。取下坩埚，补加1 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.12)，盖上坩埚盖，随同试样将坩埚放在600℃高温炉中熔融12 min，取出坩埚，放置冷却至室温。用水提取并移入25 mL 比色管中，摇匀。此溶液1 mL 含0.004 0 μg 钯。

移取0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 钯标准溶液(7.5.1)置于一组10 mL 比色管中，以硫酸锂-焦硫酸钠溶液(4.13)稀释至5 mL，加5 mL 盐酸(4.1)，摇匀。加1 mL DDO 溶液(4.16)，摇匀，放入60℃温水中保温30 min，取出冷却至室温，加入1 mL 石油醚-氯仿混合溶液(4.17)，激烈振荡萃取1 min，分层后，按第7.4.6条步骤测定有机相中钯的吸光度。

7.5.2 绘制工作曲线

按附录A工作条件测量钯的吸光度，工作曲线系列每一溶液的平均吸光度减去零浓度溶液的平均吸光度，为钯工作曲线系列溶液的净吸光度。以钯的浓度为横坐标，净吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

7.6 将试样溶液的平均吸光度和随同试样的空白溶液平均吸光度，从工作曲线上分别查出试样溶液和空白溶液中钯的浓度，μg/mL。

8 分析结果的计算

按下式计算钯的含量：

$$w(\text{Pd})/10^{-6} = \frac{(m_1 - m_0)VV_2}{mV_1V_3}$$

式中: m_1 ——从工作曲线上查得试样溶液的钯量, μg ;
 m_0 ——从工作曲线上查得试样空白溶液的钯量, μg ;
 m ——试样量, g ;
 V ——试样分解后制成试样溶液总体积, mL ;
 V_1 ——从试样溶液总体积中分取的体积, mL ;
 V_2 ——分离富集后制成测定溶液体积, mL ;
 V_3 ——从测定溶液中分取的体积, mL 。

9 精密度

表 3 精密度

 $w(\text{Pd})/10^{-9}$

水平范围	重复性 r	再现性 R
1.4~538	$r=1.419\ 1+0.414\ 9\ m$	$R=1.362\ 7\ m^{0.774\ 0}$

本精密度数据是在 1994~1996 年,由四个实验室对八个水平的试样所作的实验中确定的。