ICS 73.060
D 46

中华人民共和国国家标准

GB/T 17418.6—2010
代替 GB/T 17418.6—1998

地球化学样品中贵金属分析方法 第6部分：铂量、钯量和金量的测定 火试金富集-发射光谱法

Methods for analysis of noble metals in geochemical samples—Part 6：Determination of platinum，palladium and gold content—Preconcentration by fire assay-emission spectrometry

2010-11-10 发布　　2011-02-01 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 17418《地球化学样品中贵金属分析方法》分为七个部分：

——第1部分：总则及一般规定；

——第2部分：铂量和钯量的测定　硫脲富集-催化极谱法；

——第3部分：钯量的测定　硫脲富集-石墨炉原子吸收分光光度法；

——第4部分：铱量的测定　硫脲富集-催化分光光度法；

——第5部分：钌量和锇量的测定　蒸馏分离-催化分光光度法；

——第6部分：铂量、钯量和金量的测定　火试金富集-发射光谱法；

——第7部分：铂族元素的测定　镍锍试金-电感耦合等离子体质谱法。

本部分为GB/T 17418的第6部分。

本部分代替GB/T 17418.6—1998《地球化学样品中贵金属分析方法　火试金富集-发射光谱法测定铂钯金》。

本部分与GB/T 17418.6—1998相比，主要变化如下：

——增加了警告；

——明确了以质量分数表示测定范围；

——仪器中增加了天平；

——规范了标准中的名词；

——将“标准试样”改为“标准物质”；

——修改补充了结果计算公式；

——修改了配料比例表示方式；

——改变了部分试剂顺序和硫化物烘样条件。

本部分的附录A为资料性附录。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位：国家地质实验测试中心。

本部分起草单位：浙江省地质矿产研究所。

本部分主要起草人：郑存江、胡勇平、陆丁荣。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 17418.6—1998。

地球化学样品中贵金属分析方法 第6部分：铂量、钯量和金量的测定 火试金富集-发射光谱法

警告——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并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 17418的本部分规定了地球化学样品中铂、钯和金的测定方法。

本部分适用于含铂族元素的岩石中铂、钯和金的测定，也适用于水系沉积物等地球化学样品的测定。不适用于铬铁矿矿石中铂、钯和金的测定。测定范围，以质量分数表示：铂0.2 ng/g～100 ng/g，钯1 ng/g～100 ng/g，金0.1 ng/g～100 ng/g。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过GB/T 17418的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分，然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本部分。

GB/T 17418.1 地球化学样品中贵金属分析方法 总则及一般规定

3 原理

试料与火试金熔剂混合，加入1 mg银，在950 ℃熔融得到含贵金属的铅扣。铅扣与熔渣分离后在900 ℃灰吹得含铂、钯和金的银合粒。钯银合粒装入电极，以发射光谱法同时测定铂、钯和金的含量。

4 试剂

4.1 碳酸钠，工业纯，粉状。

4.2 硼砂 $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$，工业纯，粉状。

4.3 乙酸(36+64)。

4.4 二苯基硫脲。

4.5 硝酸(ρ1.42 g/mL，优级纯)。

4.6 盐酸(ρ1.19 g/mL)。

4.7 锑粉(优级纯)。

4.8 碳酸锶。

4.9 氧化铅(工业级)。

4.10 活性碳(粒度为0.074 mm)。

4.11 面粉(市售一般面粉)。

4.12 石墨粉(光谱纯，0.074 mm)。

4.13 石英粉(粒度为0.074 mm)，经过王水处理除去贵金属后烘干。

4.14 银粉(优级纯)。

4.15 碱式碳酸铅 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$，粉状。

铂、钯和金的含量皆应小于 0.05 ng/g。试剂制备方法如下：

称取 1.2 kg 氧化铅(4.9)，放入 5 000 mL 烧杯中，加 3 500 mL 自来水。在搅拌下加入 600 mL 硝酸(4.5)和 100 mL 冰乙酸(4.3)。搅拌 25 min。另取 1 g 二苯基硫脲(4.4)，溶于 15 mL 热的冰乙酸(4.3)中，趁热将此溶液倒入铅盐溶液中，继续搅拌 2 h。加入 1 g 活性碳(4.10)，再搅拌 1 h。减压过滤。滤液盛于 20 L 塑料桶中。不溶物弃去。

另取 800 g 碳酸钠(4.1)，用 3 000 mL 热自来水溶解。在搅拌下逐步将碳酸钠溶液加入铅盐溶液中，直至溶液的 pH＞8。放置澄清后，倾析洗去上层清液，再用 15 L 自来水倾析洗涤沉淀 3 次。将沉淀移入布氏漏斗中，减压过滤，并用自来水洗涤 3 次，取出产品，在 150 ℃烘干，得 1.35 kg 碱式碳酸铅，研碎后备用。

4.16　硝酸银溶液，$\rho(Ag)=10$ mg/mL。

称取 0.50 g 银粉(4.14)置于烧杯中，加入 10 mL 水和 2 mL 硝酸(4.5)，微热至银溶解后，用水稀释至 50 mL。

4.17　碳酸锶-石墨混合粉末(1＋4)。

称取 1 g 碳酸锶(4.8)和 4 g 石墨粉(4.12)，在玛瑙研钵中研磨均匀。

4.18　铂、钯和金标准系列合粒的制备：

每粒含有银 1.0 mg，铂、钯和金各 0.001 μg、0.003 μg、0.010 μg、0.030 μg、0.100 μg、0.300 μg、1.00 μg。

a)　制备铂、钯、金标准粉末 A

称取光谱纯铂粉、钯粉、金粉各 10.00 mg，置于 50 mL 瓷坩埚中。加入 30 g 锑粉(4.7)，搅匀，上面再盖 12 g 锑粉(4.7)。盖上坩埚盖后将坩埚放入 900 ℃高温炉中熔融 30 min。取出坩埚，去盖，稍冷但在开始结晶前将熔融锑以细流状全部倒入冷水中。收集全部锑粒，在 110 ℃烘干。冷却后称量(精确至 0.01 g)。在瓷研钵中钯、锑粒研磨至 0.15 mm。该标准粉末中铂、钯、金的含量通过式(1)计算得到：

$$w_A(Pt、Pd、Au)=\frac{0.01}{m_A} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

$w_A(Pt、Pd、Au)$——A 标准粉末中铂、钯、金的含量，单位为克每克(g/g)；

m_A——锑粒质量，单位为克(g)。

b)　制备铂、钯、金标准粉末 B

称取 m_a g 铂、钯、金标准粉末 A[4.18a)]置于 30 mL 瓷坩埚中，加 15 g 锑粉(4.7)，搅匀，上面再盖 7 g 锑粉(4.7)。盖上坩埚盖，将坩埚放入 900 ℃高温炉中熔融 20 min。以下按[4.18a)]步骤，经水淬、烘干，称量和研磨，制得铂、钯、金标准粉末 B。该标准粉末中铂、钯、金的含量通过式(2)计算：

$$w_B(Pt、Pd、Au)=\frac{w_A m_a\times10^{-3}}{m_B} \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：

$w_B(Pt、Pd、Au)$——B 标准粉末中铂、钯、金的含量，单位为克每克(g/g)；

m_a——称取标准粉末 A 的质量，单位为毫克(mg)；

m_B——锑粒质量，单位为克(g)。

c)　制备铂、钯、金标准系列粉末

制备 1 000 套合粒所需的标准粉末量及其制备方法如下：

取 7 个 30 mL 瓷坩埚，编号 1～7。向每个坩埚加入 1.00 g 银粉(4.14)。分别称取铂、钯、金标准粉末 B[4.18b)]1×10^{-6} g、3×10^{-6} g、10×10^{-6} g，依次放入 1 号～3 号坩埚中；分别称取

铂、钯、金标准粉末 A[4.18a)]0.03×10^{-3} g、0.1×10^{-3} g、0.3×10^{-3} g、1×10^{-3} g，依次放入4～7号坩埚中。向每个坩埚中都加入锑粉(4.7)至总质量为16.5 g，搅匀，再盖5.0 g锑粉(4.7)。盖上坩埚盖，将坩埚放入900 ℃高温炉中熔融20 min。以下按[4.18a)]步骤，经水淬、烘干，称量和研磨，制得铂、钯、金标准系列粉末1～7号。设各号锑粒的质量依次为m_1、m_2、m_3、m_4、m_5、m_6、m_7。并以m_i代表之。

d) 制备铂、钯、金标准系列合粒

从铂、钯、金标准系列粉末1号～7号[4.18c)]分别称取(m_i×10^{-3})g(精确至0.2 mg)，各自置于铅皿[此铅皿由质量约1 g、面积约1 cm^2的铅片压成表面皿状，铅片中铂、钯、金的含量均<0.1×10^{-9} g/g]中。将盛有标准粉末的铅片放入已在900 ℃预热20 min的灰皿中灰吹至铅全部吹尽。以下按7.4.4步骤洗净，即得铂、钯、金的标准系列合粒。

5 仪器和设备

5.1 高铝坩埚，50 mL。

注：使用前先检查坩埚空白值。

5.2 镁砂灰皿：

顶部内径约33 mm，底部外径约38 mm，高约25 mm，深约15 mm。

制法：按水泥(标号425)—镁砂(0.099mm)—水(20+80+10)，搅拌均匀，在灰皿机上压制成型，阴干三个月后备用。

5.3 高温炉。

5.4 石墨电极：

下电极为带颈杯形，规格：孔径1.2 mm，孔深(带尖)1.5 mm，壁厚0.5 mm，高2.0 mm，颈径1.6 mm，颈长4 mm；

上电极为圆筒形，孔径1.9 mm，孔深4.0 mm，壁厚0.5 mm，筒长6.0 mm；孔中充填碳酸锶-石墨混合粉末(4.17)，压紧刮平。

5.5 一米平面光栅摄谱仪。

5.6 测微光度计。

5.7 天平，感量0.1 mg。

6 试样

6.1 试样按GB/T 17418.1规定的方法进行加工制备。

6.2 试样应在105 ℃预干燥2 h，硫含量较高的试样在60 ℃的鼓风干燥烘箱内干燥2 h～4 h，然后置于干燥器中，冷却至室温。

7 分析步骤

7.1 试料量

称取均匀试样10 g，精确至0.1 g。

7.2 空白试验

随同试料进行双份空白试验，所用试剂应取自同一试剂瓶，加入同等的量。

7.3 验证实验

随同试料分析同类型，含量相近似的标准物质。

7.4 测定

7.4.1 配料

将试料(7.1)放入200 mL锥形瓶中，根据试料的性质配料如下：

酸性岩:17 g 碳酸钠(4.1),4 g 硼砂(4.2),12 g 碱式碳酸铅(4.15),1.4 g 面粉(4.11);

基性和超基性岩:11 g 碳酸钠(4.1),9 g 硼砂(4.2),12 g 碱式碳酸铅(4.15),1.4 g 面粉(4.11);

碳酸盐:11 g 碳酸钠(4.1),9 g 硼砂(4.2),12 g 碱式碳酸铅(4.15),1.4 g 面粉(4.11),3 g 石英粉(4.13)。

注:若用硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)配料,则酸性试样 5.3 g;中性试样和碱性试样各加 11.8 g。

根据试样酸碱特性,选择相应的配料,将试料和配料摇匀后,倒入高铝坩埚(5.1)中,然后挖一小坑,加入 0.1 mL 硝酸银溶液(4.16)。

7.4.2 熔融

将坩埚置于已升温至 950 ℃的高温炉中,关闭炉门升温至约 7 min 时,反应剧烈,应微启炉门,以避免溢出,关闭炉门继续升温至 950 ℃并保持 5 min。取出坩埚,将熔融体倒入铁模中。冷却后取出铅扣,砸去熔渣。铅扣质量 7 g～9 g。

警告——氧化铅(锑)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(锑)或氧化铅(锑)有毒气体进行处理,并达到国家规定的排放标准。

7.4.3 灰吹

将铅扣(7.4.2)放入已在 920 ℃高温炉内预热 20 min 的镁砂灰皿(5.2)中,关闭炉门,升温。待熔铅脱模后,半启炉门,并控制温度在 900 ℃灰吹至铅全部吹尽。取出灰皿。

7.4.4 洗净合粒

从灰皿(7.4.3)中取出银合粒,放入 10 mL 瓷坩埚中,加入 0.5 mL 乙酸(4.3),放在已预热的电热板上微热至银合粒上的沾附物溶脱。取出银合粒,在水中漂洗一次,放在滤纸上吸干。

7.4.5 工作曲线的配制

将铂、钯和金标准系列合粒(4.10)分别放入下电极(5.4)中。

7.4.6 光谱测定

先将合粒装入下电极(5.4)中,然后用石墨粉(4.12),充填电极孔,压紧,进行光谱测定。交流电弧激发(仪器工作参考条件参见附录 A.1)。采用天津产Ⅰ型光谱相板,AB 显影液,25 ℃显影 4 min,定影至透明。

注 1:装上电极压紧刮平,否则一受热 $SrCO_3$-石墨粉就可能脱出,影响摄谱重复性。

注 2:将下电极的头部烧光,各实验室的条件不尽相同,可以预先试验(空下电极装石墨粉,上电极装 $SrCO_3$-石墨粉)确定弧烧时间。

用测微光度计测量分析线的黑度,以绝对黑度法测定;或兼测分析线背景的黑度,以背景内标法测定。分析线、测量背景黑度的位置以及所用测定方法的具体规定参见附录 A.2。

同时进行标准系列的测量。分别以黑度 P 或黑度差 ΔP 为纵坐标,以金属量的对数($\lg C$)为横坐标,绘制铂、钯和金的工作曲线。从工作曲线查得相应的铂、钯和金的含量。

8 结果计算

按式(3)计算铂、钯和金的含量,以质量分数纳克每克(ng/g)表示:

$$w(Pt、Pd、Au)=\frac{m_s}{m} \qquad \cdots\cdots(3)$$

式中:

m_s——从工作曲线上查得试料中铂、钯或金的量,单位为纳克(ng);

m——试料量,单位为克(g)。

铂、钯和金含量的计算结果以 ng/g 表示,有效位数为××、×.×、0.×。

9 精密度

表 1 精密度

元 素	水平范围 m/(ng/g)	重复性限 r/(ng/g)	再现性限 R/(ng/g)
Pt	0.26～63	$r=0.704\ 2m^{0.804\ 3}$	$R=0.285\ 0+0.445\ 2m$
Pd	0.26～74	$r=0.054\ 0+0.444\ 7m$	$R=0.611\ 3m^{0.888\ 3}$
Au	0.27～10	$r=0.891\ 8m^{0.813\ 5}$	$R=0.917\ 0m^{0.845\ 5}$
注：本精密度数据是由四个实验室对 6～7 个水平的试样所做的实验中确定的。			

附 录 A
（资料性附录）
火试金富集-发射光谱法仪器工作参考条件

A.1 1 m 平面光栅摄谱仪，测定铂、钯和金的工作参考条件见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 仪器工作参考条件

仪器参数	电学参数	预燃时间	曝光时间
光栅刻度 1 200 条/mm 中心波长 290 nm 狭缝 10 μm 中间光栅 2 mm	交流电 220 V，10 A	5 s	35 s

A.2 测微光度计测量谱线黑度，分析线的选择见表 A.2。

表 A.2 分析线

测定元素	分析线/nm	内标线	测量范围/ng
Pt	265.95	b	1～30
	265.95	a	30～300
	270.24	a	100～1 000
Pd	340.46	b	1～10
	324.27	a	10～100
	311.40	a	100～1 000
Au	267.60	b	1～10
	267.60	a	1～100
	274.83	a	100～1 000

注：a——绝对黑度法；b——紧靠分析线短波一侧背景最浅处。

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
第 6 部分:铂量、钯量和金量的测定
火试金富集-发射光谱法
GB/T 17418.6—2010
*
中 国 标 准 出 版 社 出 版 发 行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码:100045
网址 www.spc.net.cn
电话:68523946 68517548
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销
*
开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字
2011 年 1 月第一版 2011 年 1 月第一次印刷
*
书号:155066·1-41142

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

GB/T 17418.6-2010