



中华人民共和国国家标准

GB/T 17418.7—2010

地球化学样品中贵金属分析方法 第7部分：铂族元素量的测定 镍钨试金-电感耦合等离子体质谱法

Methods for analysis of noble metals in geochemical samples—

Part 7: Determination of platinum group elements—

By nickel sulfide fire assay-inductively coupled plasma mass 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 发布
中国国家标准化管理委员会



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 7 部分：铂族元素量的测定
镍铈试金-电感耦合等离子体质谱法
GB/T 17418.7—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 14 千字
2010 年 12 月第一版 2010 年 12 月第一次印刷

*

书号：155066·1-41034

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

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：铂量和铑量的测定 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 镍铈试金-电感耦合等离子体质谱法。

本部分为 GB/T 17418 的第 7 部分。

本部分的附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C 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。

本部分起草单位：国家地质实验测试中心。

本部分主要起草人：李冰、杨红霞、刘崴。



地球化学样品中贵金属分析方法

第7部分:铂族元素量的测定

镍钨试金-电感耦合等离子体质谱法

警示——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镍钨试金-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定铂族元素的方法。

本部分适用于地球化学样品中铂、钯、铑、铱、钼、钨元素的测定。

测定范围:见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过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 14506.1 硅酸盐岩石化学分析方法 第1部分:吸附水量的测定

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

试料与混合熔剂按比例混合,于1 100 °C高温熔融。贵金属通过镍钨捕集与其他元素分离,用盐酸溶解镍钨扣,抽滤,沉淀和滤膜转入封闭溶样器中,用王水溶解。在 ICP-MS 上直接测定铂族元素,其中钼用同位素稀释法测定。采用碲共沉淀法可以改善贵金属的回收和重现性。

4 试剂和溶液

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和去离子水或相当纯度的水,所用水标准符合 GB/T 6682—2008。在空白试验(7.1)中,若已检测到所用分析纯试剂中含有大于本部分待测元素方法检出限的含量,并确认已经影响试料中待测元素低量的测定,应纯化试剂。

4.1 硼砂:100 °C烘烤脱水,研碎后备用。

4.2 四硼酸锂。

4.3 碳酸钠。

4.4 羰基镍:粒度 2.2 μm~2.8 μm,使用前先进行铂族元素空白试验。**警示——剧毒化学品,小心操作。**

4.5 升华硫。

4.6 二氧化硅。

4.7 面粉:市售普通面粉。

4.8 覆盖剂(1+1):硼砂(4.1)与碳酸钠(4.3)混合均匀。

4.9 氯化亚锡溶液(ρ 1 mol/L):用氯化亚锡制备成 1 mol/L 的氯化亚锡溶液(3 mol/L 盐酸介质)。

4.10 盐酸(ρ 1.18 g/mL):优级纯或高纯。

4.11 盐酸(1+9)。

4.12 硝酸(ρ 1.42 g/mL):优级纯或高纯。

4.13 王水:由盐酸(4.10)和硝酸(4.12)按 3+1 比例配制。

4.14 碲共沉淀剂:用碲酸钠制备成 0.5 mg/mL 的碲溶液(3 mol/L 盐酸介质)。

4.15 单元素标准储备液:具体配制参见附录 B。

4.16 铂族元素混合标准储备溶液:

直接分取单元素标准储备溶液(4.15)制备混合标准储备液,也可用市售多元素混合标准储备溶液进行稀释得到。各元素含量 10 μ g/mL,介质为王水(4.13)(1+9)。

4.17 校准标准溶液:

用混合标准储备溶液(4.16)稀释制备。浓度为 20 μ g/L,介质为王水(1+9)。

4.18 ^{190}Os 稀释剂:

市售 ^{190}Os 稀释剂, $^{190}\text{Os}/^{192}\text{Os}$ 比值和 Os 的质量浓度已知,符合同位素稀释法要求。

4.19 内标元素混合溶液:

直接分取铟和铊单元素标准储备溶液(4.15)配制内标元素混合溶液,铟和铊含量各为 10 ng/mL。

4.20 空白溶液:

a) 校准空白溶液:王水(1+9);

b) 清洗空白溶液:硝酸(2+98)。

5 仪器和设备

5.1 电感耦合等离子体质谱仪:

a) 仪器能在 5 u~250 u 质量范围内进行扫描,最小分辨率为在 5%峰高处 1 u 峰宽。以四极杆电感耦合等离子体质谱仪为例的工作参数参见附录 C;

b) 氦气:高纯级(氦质量分数 $\geq 99.99\%$)。

5.2 耐火试金坩埚:容积 300 mL。

5.3 试金炉:功率 15 kW,最高温度为 1 600 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.4 温控式电热板:最高温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.5 干燥箱:最高温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.6 封闭溶样器:不锈钢外套,聚四氟乙烯内罐,容积为 10 mL。

5.7 负压抽滤装置:耐强酸滤膜,孔径 0.45 μm 。

5.8 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

5.9 铸铁模。

5.10 碎扣装置。

6 试样

6.1 试样粒径应小于 74 μm 。

6.2 试样应在 105 $^{\circ}\text{C}$ 预干燥 2 h~4 h,置于干燥器中,冷却至室温。

6.3 对易吸水的岩石,应取空气干燥试样,在称样的同时,按 GB/T 14506.1 进行吸附水量的测定。最终以干态计算结果。

7 分析步骤

7.1 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瓶,加入同等的量。

7.2 验证试验

随同试料分析同矿种、含量相近的标准物质。

7.3 试料分解

7.3.1 根据试料基体的种类进行熔剂配比，不同基体的试金熔剂配比见表 1。

表 1 试金熔剂配比 单位为克

试样种类	样品量	硼砂	碳酸钠	氧化镍	二氧化硅	硫	四硼酸锂	面粉
一般岩石	20	20	12	1	1.5	1.4		0.5~1
超基性岩	10	25	16	3.5	5	2		1
铬铁矿	10		18	10	9	5	25	1

注：未知试料分析前，最好进行半定量分析，了解试料主要组成，以利于试金熔剂的配比。

7.3.2 称取 10 g~20 g 试料(精确到 0.01 g)于 250 mL 三角瓶中，加入混合溶剂(7.3.1)，充分摇匀后转入坩埚(5.2)中，准确加入适量(相应于样品中含量)的钡稀释剂(4.18)，覆盖少量覆盖剂(4.8)，放入已升温至 1 100 ℃ 的马弗炉中熔融 1 h~1.5 h。

7.3.3 熔融体倒入铁模(5.9)中，冷却后砸碎熔块，取出镍钨扣。

7.3.4 用碎扣装置(5.10)粉碎，转入 150 mL 烧杯中，加入 60 mL~100 mL 盐酸(4.11)，置于 100 ℃ 的电热板上加热至溶液变清且不再冒气泡为止。

7.3.5 加入 0.5 mL~1 mL 碲共沉淀剂(4.14)，1 mL~2 mL 氯化亚锡溶液(4.9)。加热 0.5 h 并放置数小时。

7.3.6 用负压抽滤装置(5.7)将溶液抽滤，用盐酸(4.11)及水反复冲洗沉淀。将沉淀和滤膜转入封闭溶样器(5.6)中，加入 1 mL~2.5 mL 王水(4.13)，置于干燥箱(5.5)中，100 ℃ 加热 2 h~3 h。

7.3.7 冷却后移入 10 mL~25 mL 玻璃试管中，用水稀释至刻度，摇匀，备上机测定。

7.4 测定

7.4.1 按照仪器操作说明书规定条件启动仪器。选择分析同位素和内标元素，见附录 A，编制样品分析表。

7.4.2 仪器点燃后至少稳定 30 min，期间用含 1 ng/mL 铍、钴、铜、铈、铀的混合溶液进行仪器参数最佳化调试。在测定过程中通过三通在线引入内标元素混合溶液(4.19)。

7.4.3 校准。以校准空白溶液[4.20a)]和校准标准溶液(4.17)建立校准标准曲线。

7.4.4 每批样品测定时，同时测定实验室试剂空白溶液(7.1)。

7.4.5 样品测定中间用清洗空白溶液[4.20b)]清洗系统。

8 结果计算

8.1 分析结果的计算

按式(1)计算固体样品中待测物的量：

$$w(B) = \frac{(\rho - \rho_0)V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- w(B)——样品中待测物 B 的量，单位为微克每克(μg/g)；
- ρ——测定溶液中待测物浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；
- ρ₀——实验室试剂空白溶液中待测物浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；
- V——测定溶液体积，单位为毫升(mL)；
- m——被称取样品的质量，单位为克(g)。

8.2 干扰校正

¹⁹²Os 存在 ¹⁹²Pt 的同量异位素干扰,按式(2)校正。

$$I_{192Os} = I_{192} - 0.023 \times I_{195Pt} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

I_{192Os} ——¹⁹²Os 的计数率;

I_{192} ——192 质量数的总计数率;

0.023——¹⁹²Pt 和 ¹⁹⁵Pt 两种同位素的天然同位素丰度比值。

8.3 钌的浓度计算

根据校正后 ¹⁹²Os 的计数率,按同位素稀释法计算公式计算试料中 Os 的量:

$$\omega(Os) = \frac{m_s k (A_s - B_s R)}{m (B_x R - A_x)} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

ω ——Os 的量,单位为纳克每克(ng/g);

R ——测得的 ¹⁹²Os/¹⁹⁰Os 比值;

m_s ——稀释剂加入量,单位为纳克(ng);

k ——试料中 Os 的原子量与稀释剂中 Os 的原子量之比;

A_s ——稀释剂中 ¹⁹²Os 的同位素丰度;

B_s ——稀释剂中 ¹⁹⁰Os 的同位素丰度;

A_x ——试料中 ¹⁹²Os 的同位素丰度;

B_x ——试料中 ¹⁹⁰Os 的同位素丰度;

m ——试料量,单位为克(g)。

9 精密度

铂族元素量测定结果的精密度见表 2。

表 2 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	0.26~5 700	$r=0.307\ 3m^{0.929\ 9}$	$R=0.441\ 4m^{0.958\ 6}$
Pd	0.26~1 660	$r=0.220\ 2m^{0.896\ 4}$	$R=0.364\ 8m^{0.981\ 3}$
Rh	0.018~7.7	$r=0.255\ 2m^{0.925\ 8}$	$R=0.465\ 3m^{1.037\ 4}$
Ir	0.032~29	$r=0.295\ 3m^{0.832\ 3}$	$R=0.555\ 3m^{0.966\ 7}$
Os	0.05~42	$r=0.562\ 0m^{0.941\ 8}$	$R=0.834\ 1m^{0.931\ 6}$
Ru	0.05~72	$r=0.691\ 7m^{0.976\ 6}$	$R=0.894\ 7m^{0.897\ 3}$
注:表中 m 为 n 次测定含量平均值。			

附 录 A
(规范性附录)

分析同位素、方法检出限和测定范围

本部分测定元素的分析同位素、内标、方法检出限及测定范围见表 A. 1。

表 A. 1 分析同位素、方法检出限和测定范围

分析同位素	内 标	方法检出限 ^a / (ng/g)	测定范围 / (ng/g)	干扰注释
¹⁹⁵ Pt	²⁰⁵ Tl	0.026	0.026~50 000	
¹⁰⁵ Pd	¹¹⁵ In	0.06	0.06~50 000	含铜高的样品,应选用 ¹⁰⁶ Pd 或 ¹⁰⁸ Pd
¹⁰³ Rh	¹¹⁵ In	0.001	0.001~5 000	
¹⁹³ Ir	 ²⁰⁵ Tl	0.013	0.013~5 000	
¹⁹² Os	¹⁹⁰ Os(稀释剂)	0.007	0.007~5 000	
¹⁰¹ Ru	¹¹⁵ In	0.02	0.02~5 000	
^a 方法检出限是用流程空白溶液(相对于 20 g 样品)的 10 次测定结果的 10 倍标准偏差计算求得。所列检出限是在附录 C 所列仪器条件下测定。				

附 录 B
(资料性附录)

单元素标准储备溶液的配制

B.1 铂标准溶液(1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 光谱纯金属铂,置于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 王水(6.15),在电热板上加热溶解后,加入 0.2 g 氯化钠,在水浴上蒸发至干。用盐酸(2+1)反复蒸干以除去硝酸。加入 20 mL 盐酸(2+1)溶解,移入 100 mL 容量瓶中,用盐酸(2+1)稀释至刻度,摇匀。

B.2 钯标准溶液(1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 光谱纯金属钯丝于 100 mL 烧杯中,按 6.17.5 相同步骤配制。

B.3 铑标准溶液(1.000 mg/mL)

准确称取 0.368 2 g 氯铑酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6 \cdot 1(1/2)\text{H}_2\text{O}]$ 溶于盐酸(1+9)中,移入 100 mL 容量瓶中,并以盐酸(1+9)稀释至刻度,摇匀。

B.4 铱标准溶液(1.000 mg/mL)

准确称取 0.229 4 g 氯铱酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6]$ 溶于盐酸(1+9),移入 100 mL 容量瓶中并以盐酸(1+9)稀释至刻度,摇匀。

B.5 钌标准溶液(1.000 mg/mL)

准确称取 0.328 9 g 氯钌酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$,置于 200 mL 烧杯中,加入 0.2 g~0.3 g 硫酸亚铁铵和 25 mL 水,待盐类溶解后,慢慢加入 25 mL 硫酸($\rho 1.84 \text{ g/mL}$),在电热板上加热至冒白烟,再继续保持 5 min,取下冷却,稀释至 100 mL,摇匀。

B.6 铟标准溶液(1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 高纯金属铟(In),置于烧杯中,加入 10 mL 浓盐酸溶解。将溶液移入 100 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

B.7 铊标准溶液(1.000 mg/mL)

准确称取 0.111 7 g,经 105 °C 烘 2 h 的光谱纯三氧化二铊(Tl_2O_3),置于烧杯中,加入 10 mL 硝酸(1+1),低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

附 录 C
(资料性附录)

电感耦合等离子体质谱仪工作参考条件

以某四极杆电感耦合等离子体质谱仪为例的工作参数见表 C.1。

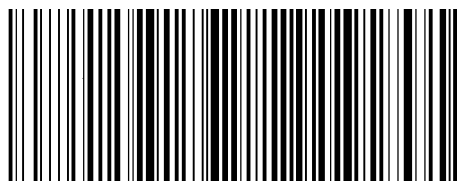
表 C.1 电感耦合等离子体质谱仪工作参考条件

参 数	设定值	参 数	设定值
ICP 功率/W	1 350	数据获取	
冷却气流量/(L/min)	13.0	跳峰	3 点/质量
辅助气流量/(L/min)	0.7	停留时间	10 ms/点
雾化气流量/(L/min)	1.0	扫描次数	40 次
取样锥孔径/mm	1.0	测量时间	60 s
截取锥孔径/mm	0.7		



参 考 文 献

- [1] 何红蓼,吕彩芬,周肇如,李冰. 铈镍试金-等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金Ⅰ. 分析流程的简化. 岩矿测试,2001,20(3):191-194.
- [2] 吕彩芬,何红蓼,周肇如,李冰. 铈镍试金-等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金Ⅱ. 分析流程空白的降低. 岩矿测试,2002,21(1):7-11.
- [3] 李冰,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用. 北京:地质出版社,2005.
-



GB/T 17418.7—2010

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-41034