



中华人民共和国国家标准

GB/T 17418.2—2010
代替 GB/T 17418.2—1998

地球化学样品中贵金属分析方法 第2部分：铂量和铑量的测定 硫脲富集-催化极谱法

Methods for analysis of noble metals in geochemical samples—
Part 2: Determination of platinum and rhodium content—
Preconcentration by thiourea-catalytic polarographic method

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 镍钨试金-电感耦合等离子体质谱法。

本部分为 GB/T 17418 的第2部分。

本部分代替 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》。

本部分与 GB/T 17418.2—1998 相比，主要变化如下：

- 增加了警告内容；
- 明确了以质量分数表示测定范围；
- 规范了标准中的名词；
- 修改简化了试料量表、试液分取量表的内容；
- 改变了部分试剂顺序和硫化物烘样条件；
- 改变了部分试剂的顺序编号；
- 补充修改了结果计算的内容。

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、张明杰。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 17418.2—1998。



地球化学样品中贵金属分析方法

第2部分:铂量和铑量的测定

硫脲富集-催化极谱法

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和铑的测定方法。

本部分适用于含铂族元素的超基性岩等地质物料中铂和铑的测定。测定范围,以质量分数表示:铂 $2\text{ ng/g} \sim 5\text{ }\mu\text{g/g}$;铑 $1\text{ ng/g} \sim 0.5\text{ }\mu\text{g/g}$ 。

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

试料经灼烧除硫及有机质,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 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $0.2\text{ ng/mL} \sim 2\text{ ng/mL}$ 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 $0.025\text{ ng/mL} \sim 0.25\text{ ng/mL}$ 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。

在地球化学样品中一般铂含量不高,铂、铑可以连续测定。在测定条件下, 10 mL 体积中,小于 100 ng 铂不干扰铑的测定,但大量铂应分离。 $10\text{ mg Pb, Co, Bi, Mo, 2 mg Cu, Ni, Cr, 200 }\mu\text{g Zn, 100 }\mu\text{g As, Tl, 10 }\mu\text{g Au, Se, Pd, 5 }\mu\text{g Ir, Os, 2 }\mu\text{g Ru, 1 }\mu\text{g Te, 0.1 }\mu\text{g Rh}$ 不干扰铂的测定。 NO_3^- 严重干扰应赶尽。

4 试剂

- 4.1 盐酸($\rho 1.19\text{ g/mL}$)。
- 4.2 硝酸($\rho 1.42\text{ g/mL}$)。
- 4.3 硫酸($\rho 1.84\text{ g/mL}$)。
- 4.4 硫酸(1+1),警告——不当的稀释易发生危险。
- 4.5 氢氟酸($\rho 1.15\text{ g/mL}$),警告——氢氟酸有毒并有腐蚀性,操作时应戴手套,防止皮肤接触。
- 4.6 磷酸($\rho 1.69\text{ g/mL}$)。

4.7 高氯酸(ρ 1.67 g/mL),优级纯。警告——易爆,小心操作。

注:对高氯酸要用催化极谱法进行用前检查,若含有铂,则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 硫脲。

4.12 氯化铵。

4.13 六次甲基四胺。

4.14 硫酸联胺。

4.15 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。

4.16 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(4.15),用水溶解后稀释至100 mL。

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(4.13)、30 g氯化铵(4.12)、0.05 g硫酸联胺(4.14),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 d后使用。此溶液可稳定一个月。

4.18 铂标准溶液的配制:

a) 铂标准储备溶液(100.0 $\mu\text{g/mL}$):

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;

b) 铂标准工作溶液(1 $\mu\text{g/mL}$):

移取10.0 mL铂标准溶液[4.18a)],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;

c) 铂标准工作溶液(0.1 $\mu\text{g/mL}$):

移取10.0 mL铂标准溶液[4.18 b)],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。

4.19 铑标准溶液的配制:

a) 铑标准储备的配制溶液(100.0 $\mu\text{g/mL}$):

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;

b) 铑标准工作溶液(1.0 $\mu\text{g/mL}$):

移取10.0 mL铑标准溶液[4.19a)],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;

c) 铑标准工作溶液(0.050 $\mu\text{g/mL}$):

移取5.0 mL铑标准溶液[4.19b)],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。

5 仪器

5.1 示波极谱仪。

警告——汞污染环境并对人体有害,极谱仪应在有良好通风条件的设施中进行操作,需对排放的气体、固体和液体废弃物进行处理,达到国家有关排放标准。

- 5.2 参比电极:银电极。
- 5.3 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

按表 1 和表 2 的试料量称取试样(6.1~6.2),精确到 1 mg。

表 1 试液分取量

铂含量/(ng/g)	试料量 <i>m</i> /g	试液体积 <i>V</i> /mL	分取体积 <i>V</i> ₁ /mL	测定体积 <i>V</i> ₂ /mL	测定分取体积 <i>V</i> ₃ /mL
2~20	5	200~300	全量	25	5
>20~100	5	200~300	全量	25	1~5
>100~500	5	500	100	25	1~5
>500~5 000	5	500	10	25	1~5

表 2 试液分取量

铂含量/(ng/g)	试料量 <i>m</i> /g	试液体积 <i>V</i> /mL	分取体积 <i>V</i> ₁ /mL	测定体积 <i>V</i> ₂ /mL	测定分取体积 <i>V</i> ₃ /mL
0.5~10	5	200~300	全量	25	1~5
>10~50	5	500	100~500	25	1~5
>50~100	5	500	50~100	25	1~5
>100~500	5	500	10~50	25	1~5

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,含量相近的标准物质。

7.4 测定

7.4.1 灼烧

将试料(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 ℃并保持 2 h。对含硫和含碳高的试料在灼烧过程中要搅拌试料 1 次~2 次。灼烧后取出冷却至室温。

7.4.2 试料的分解

在灼烧后的试料(7.4.1)中,加入 4 倍~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),盖上坩锅盖,放入已升温至 700℃的高温炉中熔融 20 min~30 min,取出坩锅冷却至室温。对于硅含量较高的试料,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

将铁坩锅(7.4.2)放入 400 mL 烧杯中,加入约 150 mL 热水提取,洗净坩锅和盖,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 40 0mL 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 μg/g,铑含量>0.01 μg/g 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。将聚四氟乙烯烧杯置于中温电热板上加热蒸发至冒硫酸烟。取下冷却。用水洗聚四氟乙烯烧杯壁,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,用水洗聚四氟乙烯烧杯 3 遍~4 遍,加 50 mL 硫酸(4.3),加 3 g 硫脲(4.11),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 °C 温度计,此时液体的温度约 180 °C~200 °C。继续加热,要求在 4 min 内达到 230 °C。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 次~8 次,洗沉淀 7 次~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(4.15)、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,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(4.15)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 7.4.4 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(4.15)于瓷坩埚中。盖上瓷坩埚盖,放入温度已升至 600 °C 的高温炉中,在 600 °C 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。

7.5 工作曲线的配制

7.5.1 工作曲线配制溶液的制备

移取 1.00 mL 铂标准溶液[4.18c)]和 0.25 mL 铑标准溶液[4.19c)],置于 30 mL 瓷坩埚中,加入 0.5 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.15),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(4.15),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 0 μg 铂和 0.000 5 μg 铑。

7.5.2 铂、铑工作曲线的配制

分别取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 铂、铑混合

标准溶液(7.5.1),置于一系列 10 mL 比色管中,用硫酸锂-焦硫酸钠溶液(4.16)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)。这一系列中分别含铂:0.00 ng/mL、0.20 ng/mL、0.40 ng/mL、0.60 ng/mL、0.80 ng/mL、1.20 ng/mL、1.60 ng/mL、2.00 ng/mL 和铑:0.025 ng/mL、0.050 ng/mL、0.075 ng/mL、0.100 ng/mL、0.150 ng/mL、0.200 ng/mL、0.250 ng/mL。

7.6 极谱测定

分取 1 mL~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(4.16)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。

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。从工作曲线上查得相应的铂量和铑量。

8 结果计算

按式(1)计算铂、铑的含量 w ,以质量分数纳克每克(ng/g)表示:

$$w(\text{Pt 或 Rh}) = \frac{(m_1 - m_0)VV_2}{mV_1V_3} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- m_1 ——从工作曲线上查得试料溶液的铂量或铑量,单位为纳克(ng);
- m_0 ——从工作曲线上查得试料空白溶液的铂量或铑量,单位为纳克(ng);
- m ——试料量,单位为克(g);
- V ——试料分解后制成试料溶液总体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——从试料溶液总体积中分取的体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——分离富集后制成测定溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_3 ——从测定溶液中分取的体积,单位为毫升(mL)。

铂、铑含量的计算结果以 ng/g 表示,有效位数为 $\times\times$ 、 $\times.\times$ 、 $0.\times$ 。

9 精密度

表 3 精密度

元素	水平范围 $m/(\text{ng/g})$	重复性限 $r/(\text{ng/g})$	再现性限 $R/(\text{ng/g})$
铂	1.2~400	$r=0.822\ 0m^{0.735\ 5}$	$R=1.099\ 2m^{0.725\ 9}$
铑	0.49~19.6	$r=0.511\ 5m^{0.877\ 0}$	$R=0.001\ 3+0.590\ 4m$
注:本精密度数据是由四个实验室对 7~9 个水平的试样所作的试验中确定的。			

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
第 2 部分:铂量和铑量的测定
硫脲富集-催化极谱法
GB/T 17418.2—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 12 千字
2010 年 12 月第一版 2010 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-41033

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 17418.2—2010