



中华人民共和国国家标准

GB/T 17418.3—2010
代替 GB/T 17418.3—1998

地球化学样品中贵金属分析方法 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

Methods for analysis of noble metals in geochemical samples—
Part 3: Determination of palladium content—
Preconcentration by thiourea-graphite furnace atomic absorption
spectrophotometric 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 镍铈试金-电感耦合等离子体质谱法。

本部分为 GB/T 17418 的第 3 部分。

本部分代替 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》。

本部分与 GB/T 17418.3—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；
- 规范了标准中的名词；
- 修改补充了结果计算的内容；
- 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；
- 删除仪器对仪器检出限、工作曲线和精密度的要求；
- 删除附录 A。

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、章秋芳。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 17418.3—1998。

地球化学样品中贵金属分析方法

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

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钯的测定方法。

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

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 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,硫脲与钯、钼、铌、钽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、钼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)。**警告**——不当的稀释易发生危险。
- 4.6 氢氟酸($\rho 1.15\text{ g/mL}$)。**警告**——氢氟酸有毒并有腐蚀性,小心操作。
- 4.7 磷酸($\rho 1.69\text{ g/mL}$)。
- 4.8 高氯酸($\rho 1.67\text{ g/mL}$)。优级纯。**警告**——易爆,小心操作。
- 4.9 过氧化钠。
- 4.10 过氧化氢($\rho 1.11\text{ g/mL}$)。
- 4.11 氯化钠溶液 $w(\text{NaCl})=20\%$ 。

4.12 硫脲。

4.13 丙酮。

4.14 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。

4.15 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(4.14),用水溶解后稀释至100 mL。

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(4.13)中,并用丙酮(4.13)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 钡标准溶液的配制:

- a) 钡标准储备溶液(1.00 mg/mL):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;
- b) 钡标准工作溶液(10 μg/mL):移取10.0 mL钡标准溶液[4.18a)],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;
- c) 钡标准工作溶液(0.1 μg/mL):移取10.0 mL钡标准溶液[4.18b)],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。

5 仪器

原子吸收分光光度计,配有钡空心阴极灯及石墨炉装置,塞曼效应或氘灯背景校正器。

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称取试料,精确到1 mg。

表1 试液分取量

钡含量/ (ng/g)	试料量 <i>m</i> / g	试液体积 <i>V</i> / mL	分离富集体积 <i>V</i> ₁ / mL	测定体积 <i>V</i> ₂ / mL	分取体积 <i>V</i> ₃ / mL	萃取体积 / mL
1~4	5	200~300	全量	约10	全量	1
>4~20	5	200~300	全量	25	5	1
>20~100	5	200~300	全量	25	1~5	1
>100~500	5	500	100~500	25	1~5	1

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 铁坩埚中,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(4.9),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 °C 的高温炉中熔融 20 min~30 min,取出坩埚冷却至室温。对于硅含量较高的试料,若未熔好,可补加过氧化钠(4.9),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。

取下烧杯放置稍冷,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,用水洗烧杯(3~4)遍,加 50 mL 硫酸(4.4),加 3 g 硫脲(4.12),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 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。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 玻璃烧杯中,加入 0.5 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.14),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(4.14),盖上坩埚盖,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。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。

7.5 工作曲线的配制

7.5.1 工作曲线系列溶液的配制

移取 1.00 mL 钯标准溶液[4.18c)]于 30 mL 瓷坩埚中,加入 0.5 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.14)、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(4.14),盖上坩埚盖,随同试料将坩埚放在 600 °C 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 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、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(4.15)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 °C 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 7.5.2 步骤测定有机相中钯的吸光度。

7.5.2 绘制工作曲线

按优化的仪器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 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 μL 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料溶液(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。

在测量试料溶液的过程中,应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,则应重新测量全部工作曲线系列溶液后再继续测量。

7.7 定容

将试料溶液的平均吸光度和随同试料的空白溶液平均吸光度,从工作曲线上分别查出试料溶液和空白溶液中钯的浓度(ng/mL)。

8 结果计算

按(1)式计算钯的含量 w ,以质量分数纳克每克(ng/g)表示:

$$w(\text{Pd}) = \frac{(m_1 - m_0) \times VV_2}{mV_1V_3} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得试料溶液的钯量,单位为纳克(ng);

m_0 ——从工作曲线上查得试料空白溶液的钯量,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)。

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

9 精密度

表 2 精密度

水平范围 $m/(\text{ng/g})$	重复性限 $r/(\text{ng/g})$	再现性限 $R/(\text{ng/g})$
1.4~538	$r=1.419\ 1+0.414\ 9m$	$R=1.362\ 7m^{0.774\ 0}$
注：本精密度数据是由四个实验室对八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
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
GB/T 17418.3—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 11 千字
2010 年 12 月第一版 2010 年 12 月第一次印刷

*

书号：155066·1-41141

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 17418.3—2010