



中华人民共和国国家标准

GB/T 17418.4—2010
代替 GB/T 17418.4—1998

地球化学样品中贵金属分析方法 第 4 部分：铱量的测定 硫脲富集-催化分光光度法

Methods for analysis of noble metals in geochemical samples—
Part 4: Determination of iridium content—
Preconcentration by thiourea-catalytic 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4部分。

本部分代替 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铱量》。

本部分与 GB/T 17418.4—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。

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、孙朝阳。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 17418.4—1998。

地球化学样品中贵金属分析方法

第4部分:铌量的测定

硫脲富集-催化分光光度法

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铌的测定方法。

本部分适用于含铂族元素的超基性岩等地质物料中铌的测定。测定范围,以质量分数表示:1 ng/g~5 μg/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,加氢氟酸除硅。在浓硫酸介质中,加热至 230 ℃时,硫脲与铌、钼、铂、钯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,使铌、钼等铂族元素转化为硫酸盐络合物。利用铌能催化铈(Ⅳ)-砷(Ⅲ)体系的氧化还原反应,且催化反应速度与铌的浓度成比例,借此测定微量铌。

采用固定浓度法时,适用的测定范围是 2 ng/mL~10 ng/mL;固定时间法为 0.2 ng/mL~2 ng/mL。延长反应时间可测定低至 0.01 ng/mL 的铌。

4 试剂

- 4.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 4.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 4.3 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。
- 4.4 硫酸(1+1)。**警告**——不当的稀释易发生危险。
- 4.5 硫酸 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}$ 。
- 4.6 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。**警告**——氢氟酸有毒并有腐蚀性,小心操作。
- 4.7 磷酸(ρ 1.69 g/mL)。
- 4.8 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。**警告**——易爆品,小心操作。
- 4.9 氯化钠溶液 $\omega(\text{NaCl})=20\%$ 。
- 4.10 过氧化氢(ρ 1.11 g/mL)。
- 4.11 过氧化钠。



- 4.12 硫脲。
- 4.13 硫酸锂。
- 4.14 焦硫酸钠。
- 4.15 三氧化二砷。
- 4.16 硫酸铈铵 $\{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ 。
- 4.17 硫酸汞。
- 4.18 氯铈酸铵。
- 4.19 氢氧化钠。
- 4.20 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(1+1):1份硫酸锂(4.13)与1份焦硫酸钠(4.14)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。
- 4.21 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(4.20),用水溶解后稀释至100 mL。
- 4.22 三氧化二砷溶液(10 g/L):称取10 g三氧化二砷(4.15)放于1 000 mL烧杯中,加入5 g氢氧化钠(4.19)和约20 mL水。微热溶解后用水稀释至约700 mL。加入118 mL硫酸(4.4),用水转移至1 000 mL容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。
- 4.23 硫酸铈铵溶液(72 g/L):称取72 g硫酸铈铵(4.16)溶于 H_2SO_4 (4.5)中,并用此酸稀释至1 000 mL。过滤后使用。
- 4.24 硫酸汞溶液(50 g/L):称取50 g硫酸汞(4.17)溶于 H_2SO_4 (4.5)中,并用此酸稀释至1 000 mL。
- 4.25 铈标准溶液的配制:
- 铈标准储备溶液(1.00 mg/mL):称取57.35 mg光谱纯氯铈酸铵(4.18),置于100 mL烧杯中,加入25 mL水。再加入25 mL盐酸(4.1),温热使其溶解,取下冷却。移入250 mL容量瓶中,补加25 mL盐酸(4.1),以水稀释至刻度,摇匀;
 - 铈标准工作溶液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$):移取10.0 mL铈标准溶液[4.25a)],置于100 mL容量瓶中,加入20 mL盐酸(4.1),以水稀释至刻度,摇匀;
 - 铈标准工作溶液(0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$):移取5.0 mL铈标准溶液[4.25b)],置于100 mL容量瓶中,加入20 mL盐酸(4.1),以水稀释至刻度,摇匀。

5 仪器

分光光度计。

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。

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 样品处理

表 1 试液分取量

铈含量/ (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
1~20	5	200~300	全量	25	1~5
20~100	5	500	100~500	25	1~5
100~500	5	500	100~500	25	1~5

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(4.11),搅匀,上面再覆盖一层约 1 g 过氧化钠(4.11),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(4.11),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(4.10)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。(对铬铁矿或铈含量>20 ng/g 时,应将溶液移入 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。一般情况分取相当于 1 g 试料溶液置于 400 mL 聚四氟乙烯烧杯中。)

加 10 mL 硫酸(4.3),10 mL 氢氟酸(4.6),用塑料棒搅匀。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,放至冷却。加入 50 mL 水,加 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)],温热使盐类溶解后,移入 500 mL 玻璃烧杯中,用水聚四氟乙烯烧杯 3 次~4 次,加 50 mL 硫酸(4.3),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℃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 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 次~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。若试料为铬铁矿时按上述方法除硅。

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(4.20)、5 mL 硫酸(4.3),10 mL 硝酸(4.2),盖上表面皿,将烧杯置于电热板上加热,破坏滤纸及除去硫磺,待冒硫酸烟时,用滴管由烧杯嘴顺着杯壁补加硝酸(4.2),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,取下烧杯,放置冷却。

加入 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, 取下, 将溶液移入 30 mL 瓷坩埚中, 加 10 滴高氯酸(4.8)除钨钉将坩埚置于电热板上, 先在低温加热至冒白烟, 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: 当比色测定铀的溶液中钨含量 $> 0.5 \mu\text{g}$ 时, 在王水溶解钨族元素时分离钨。方法是: 将已破坏有机物及硫的溶液冒尽白烟, 取下, 冷却。加入 10 mL 王水, 加热使盐类溶解并蒸发至小体积后移至水浴上蒸干, 以盐酸(4.1)赶硝酸三次。以 6 mol/L 盐酸加热溶解, 放入 100 mL 分液漏斗中, 使体积控制在约 15 mL, 加入 10 滴氢碘酸($\rho 1.55 \text{ g/mL}$), 摇匀, 放置 10 min。加入 15 mL 含 30% TBP 的四氯化碳溶液(TBP: $\text{CCl}_4 = 3:7$), 萃取 1 min。分层后弃去有机相。将水相溶液放入 30 mL 瓷坩埚中, 加入 10 滴硫酸(4.4)、10 滴高氯酸(4.8)、5 滴硝酸(4.2)。以下按 7.4.4 步骤进行。

7.4.5 将铀转化为硫酸盐络合物

加入 1 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.20)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 工作曲线系列溶液的配制

移取 1.00 mL 铀标准溶液 [4.25c)] 置于 30 mL 瓷坩埚中, 加入 0.5 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.20)、10 滴硫酸(4.3)、5 滴硝酸(4.2)、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。取下补加 1 g 硫酸锂-焦硫酸钠混合盐(4.20), 盖上坩埚盖, 在 600 °C 高温炉中熔融 1 min 和试料同时熔, 取出坩埚, 放置冷却至室温。用水提取, 移入 25 mL 容量瓶中, 摇匀。此溶液 1 mL 含 20.0 ng 铀。

7.5.2 移取铀标准溶液(7.5.1) 10 mL 置于 25 mL 容量瓶中, 以硫酸锂-焦硫酸钠溶液(4.21)稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1 mL 含 8.0 ng 铀。

7.5.3 固定时间法工作曲线的配制

移取 0.00 mL、0.10 mL、0.25 mL、0.50 mL、0.75 mL、1.00 mL 铀标准溶液(7.5.1)或(7.5.2), 分别置于一组 25 mL 比色管中, 补加硫酸锂-焦硫酸钠溶液(4.21)至 5 mL, 加入 2 mL 三氧化二砷溶液(4.22), 1 mL 硫酸汞溶液(4.24), 摇匀, 将比色管连同比色管架浸入室温水槽中恒温 20 min。迅速加入 1.0 mL 硫酸铈铵溶液(4.23), 同时立即启动秒表并摇匀。在室温水槽中放置一定时间(以工作曲线中的最高铀含量之吸光度值降至 0.3 时所需要的时间来确定)。

将溶液移入 1 cm 比色杯中, 在恰到设定时间时, 以水作参比, 在 420 nm 或 450 nm 波长处测量溶液的吸光度 A 。求 $\lg(1/A)$ 值。以 $\lg(1/A)$ 值作纵坐标, 铀的浓度作横坐标, 绘制工作曲线。空白的吸光度应在 1.0 附近。

7.5.4 固定浓度法工作曲线的配制

移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 铀标准溶液(7.5.1), 置于一组 25 mL 比色管中, 以硫酸锂-焦硫酸钠溶液(4.21)稀释至 5 mL, 加入 2 mL 三氧化二砷溶液(4.22), 1 mL 硫酸汞溶液(4.24), 摇匀。将比色管连同比色管架浸入室温水槽中恒温 20 min。迅速加入 1.0 mL 硫酸铈铵溶液(4.23), 同时立即启动秒表并摇匀。在室温水槽中放置一定时间。

将溶液移入 1 cm 比色杯中, 以水作参比, 在 420 nm 或 450 nm 波长处, 测量溶液的透光率增至一定值(例如 50%)所需要的时间 $t(\text{min})$ 。求 $1/t$ 值。以 $1/t$ 值作纵坐标, 以铀的浓度作横坐标, 绘制工作曲线。

7.6 催化光度法测定

移取 1 mL~5 mL 上述澄清溶液(7.4.5)置于 25 mL 比色管中, 补加硫酸锂-焦硫酸钠溶液(4.21)至 5 mL, 加入 2 mL 三氧化二砷溶液(4.22)、1 mL 硫酸汞溶液(4.24), 摇匀, 将比色管连同比色管架浸入室温水槽中恒温 20 min。用固定时间法或用固定浓度法测定。

7.6.1 固定时间法测定

迅速加入 1.00 mL 已恒温的硫酸铈铵溶液(4.24), 同时立即开启秒表并摇匀, 在室温水槽中放置

一定时间(以工作曲线中的最高铱含量之吸光度值降至 0.3 附近时所需的时间来确定),然后移入 1 cm 比色杯中,在恰到设定时间时,以水作参比,在 420 nm 或 450 nm 波长处测量溶液的吸光度 A。求 lg(1/A)值。从工作曲线上查出含铱量。一般空白的吸光度应在 1.0 附近。

7.6.2 固定浓度法测定

迅速加入 1.00 mL 已恒温的硫酸铈铵溶液(4.23),同时开动秒表并摇匀,在室温水槽中放置一定时间,将溶液移入 1 cm 比色杯中,以水作参比,在 420 nm 或 450 nm 波长处,测量溶液的透光率增至一定值(例如取 50%)所需的时间 t(min)。求 1/t 值。从工作曲线上查出含铱量。

8 结果计算

按式(1)计算铱的含量 w,以质量分数纳克每克(ng/g)表示:

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

式中:

- m₁——从工作曲线上查得试料溶液的铱量,单位为纳克(ng);
- m₀——从工作曲线上查得试料空白溶液的铱量,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);
- V₁——从试料溶液总体积中分取的体积,单位为毫升(mL);
- V₂——分离富集后制成测定溶液体积,单位为毫升(mL);
- V₃——从测定溶液中分取的体积,单位为毫升(mL)。

铱含量的计算结果以 ng/g 表示,有效位数为××、×.×、0.×。

9 精密度

表 2 精密度

水平范围 m/(ng/g)	重复性限 r/(ng/g)	再现性限 R/(ng/g)
2.5~326	$r=0.667\ 6m^{0.800\ 2}$	$R=1.058\ 3+0.402\ 7m$
注:本精密度数据是由五个实验室对七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 4 部分：铀量的测定
硫脲富集-催化分光光度法
GB/T 17418.4—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
2011 年 1 月第一版 2011 年 1 月第一次印刷

*

书号：155066·1-41200

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 17418.4—2010