



中华人民共和国国家标准

GB/T 17418.5—2010
代替 GB/T 17418.5—1998

地球化学样品中贵金属分析方法 第 5 部分：钌量和锇量的测定 蒸馏分离-催化分光光度法

Methods for analysis of noble metals in geochemical samples—
Part 5: Determination of ruthenium and osmium content—
Separation by distillation-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 发布
中国国家标准化管理委员会

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 5 部分。

本部分代替 GB/T 17418.5—1998《地球化学样品中贵金属分析方法 蒸馏分离-催化分光光度法测定钌量和锇量》。

本部分与 GB/T 17418.5—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、刘清辉。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 17418.5—1998。

地球化学样品中贵金属分析方法

第5部分:钨量和钼量的测定

蒸馏分离-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钨、钼的测定方法。

本部分适用于含铂族元素的超基性岩等地质物料中钨、钼的测定。测定范围,以质量分数表示:
1 ng/g~1 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

试料经过氧化钠熔融,用硫酸酸化,加高锰酸钾作氧化剂,使钨和钼生成挥发性的四氧化物被蒸馏出来从而与伴生元素分离。采用盐酸-乙醇-硫酸溶液作钼、钨分离剂并还原吸收钨。当水蒸汽把第一吸收管中的溶液加热沸腾后,四氧化钼被蒸至第二吸收管中由三氧化二砷还原吸收。利用钨和钼对 Ce(IV)-As(III)体系的催化作用,分别进行钨、钼的分光光度测定。

经蒸馏分离之后,卤素影响测定的元素。加入硫酸汞可以消除。

采用固定时间法时,可测定含量<50 ng/g 钨或钼;采用固定浓度法时,可测定含量>50 ng/g 的钨、钼。

4 试剂

- 4.1 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。
- 4.2 硫酸(1+1)。**警告**——不当的稀释易发生危险。
- 4.3 硫酸 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}$ 。
- 4.4 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 4.5 乙醇。
- 4.6 氯化钠溶液 $w(\text{NaCl})=20\%$ 。
- 4.7 过氧化钠。
- 4.8 氢氧化钠。
- 4.9 三氧化二砷。
- 4.10 硫酸汞。
- 4.11 硫酸铈铵 $\{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ 。

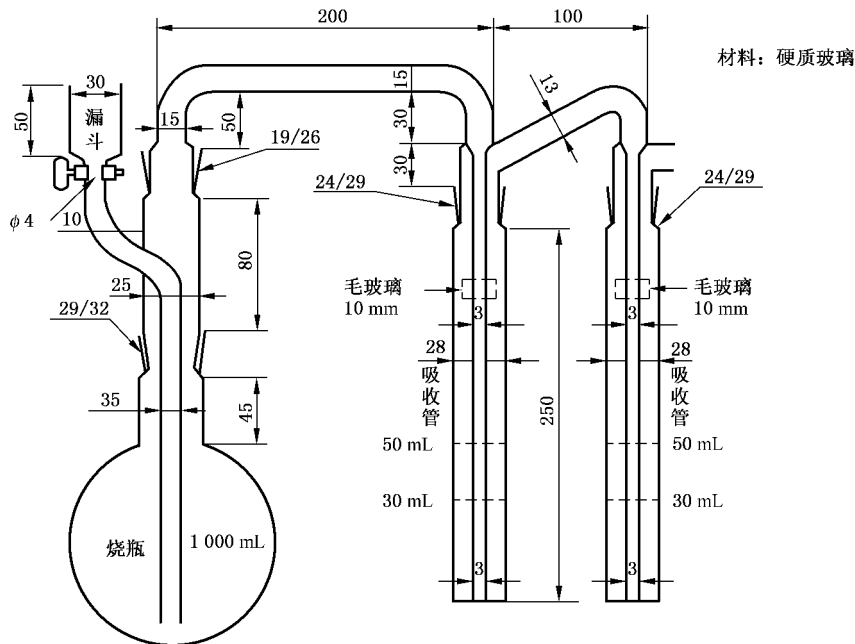
- 4.12 氯钌酸铵 $\{(\text{NH}_4)_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5\}$,光谱纯。
- 4.13 高锰酸钾。
- 4.14 硫酸亚铁铵。
- 4.15 氯铱酸铵 $\{(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6\}$,光谱纯。
- 4.16 溴酸钠 $w(\text{NaCl})=15\%$ 。
- 4.17 氯气。警告——氯气有毒,小心操作。
- 4.18 钌吸收液(铱、钌分离剂):在 400 mL 水中,加入 222 mL 硫酸(4.2),40 mL 乙醇(4.5),1 mL 盐酸(4.4),搅拌均匀,冷却至室温后移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。
- 4.19 铱吸收液(10 g/L 三氧化二砷-2 mol/L 硫酸溶液):称取 10 g 三氧化二砷(4.9),加入 5 g 氢氧化钠(4.8)和约 20 mL 水,微热使溶解后,用水稀释至约 700 mL,加入 230 mL 硫酸(4.2),搅拌,冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- 4.20 铱稀释液(5 g/L 三氧化二砷-1 mol/L 硫酸溶液):将铱吸收液(4.19)用水稀释一倍。
- 4.21 三氧化二砷(10 g/L)-硫酸(1 mol/L)溶液:称取 10 g 三氧化二砷(4.9),加入 5 g 氢氧化钠(4.8)和约 20 mL 水,微热使其溶解后,用水稀释至约 700 mL,加入 118 mL 硫酸(4.2),搅拌,冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- 4.22 硫酸汞溶液 $w(\text{HgSO}_4)=5\%$:50 g 硫酸汞(4.10)溶解于 1 000 mL 硫酸(4.3)溶液中。
- 4.23 硫酸铈铵溶液:73 g 硫酸铈铵(4.11)溶解于 1 000 mL 硫酸(4.3)中,摇匀。如有白色沉淀析出,静置数天后过滤。铈的浓度可按实际情况配制,一般调至空白溶液的吸光度 $A \leq 1$ 。
- 4.24 高锰酸钾饱和溶液:高锰酸钾(4.13)溶解于水中,直至饱和为止。
- 4.25 钌标准溶液的配制:
- 钌标准储备溶液(5.00 $\mu\text{g/mL}$):准确称取 8.22 mg 氯钌酸铵(4.12)置于 100 mL 烧杯中,用水润湿,加入 0.5 g 硫酸亚铁铵(4.14),5 mL 硫酸(4.2),搅拌使之溶解,盖上表面皿,于中温电热板上加热至微冒白烟,取下冷却,用水洗烧杯壁及表面皿,再加热至冒白烟并继续保持 5 min,取下,冷却后移入 500 mL 容量瓶中,用硫酸(4.3)稀释至刻度,摇匀;
 - 钌标准工作溶液(0.050 $\mu\text{g/mL}$):移取 10.0 mL 钌标准溶液[4.25a)],置于 1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(4.3)稀释至刻度,摇匀;
 - 钌标准工作溶液(0.005 $\mu\text{g/mL}$):移取 10.0 mL 钌标准溶液[4.25b)],置于 10 mL 容量瓶中,用硫酸(4.3)稀释至刻度,摇匀;
 - 钌标准工作溶液(0.001 $\mu\text{g/mL}$):移取 10.0 mL 钌标准溶液[4.25c)],置于 50 mL 容量瓶中,用硫酸(4.3)稀释至刻度,摇匀。
- 4.26 铱标准溶液的配制:
- 铱标准储备溶液(5.00 $\mu\text{g/mL}$):准确称取 5.77 mg 氯铱酸铵(4.15),置于 100 mL 烧杯中,用水润湿,加入 0.5 g 硫酸亚铁铵(4.14),5 mL 硫酸(4.2),搅拌使之溶解,盖上表面皿,于中温电热板上加热至微冒白烟。取下冷却,用水洗烧杯壁及表面皿,再加热至冒白烟并继续保持 5 min,取下,冷却后用硫酸(4.3)移入 500 mL 容量瓶中,用硫酸(4.3)稀释至刻度,摇匀;
 - 铱标准工作溶液(0.050 $\mu\text{g/mL}$):移取 10.0 mL 铱标准溶液[4.26a)],置于 1 000 mL 容量瓶中,以铱稀释液(4.20)稀释至刻度,摇匀;
 - 铱标准工作溶液(0.005 $\mu\text{g/mL}$):移取 10.0 mL 铱标准溶液[4.26b)],置于 100 mL 容量瓶中,以铱稀释液(4.20)稀释至刻度,摇匀;
 - 铱标准工作溶液(0.001 $\mu\text{g/mL}$):移取 10.0 mL 铱标准溶液[4.26c)],置于 50 mL 容量瓶中,以铱稀释液(4.20)稀释至刻度,摇匀。

5 仪器及装置

5.1 分光光度计。

- 5.2 天平,感量 0.1 mg。
5.3 钺钉蒸馏器(见图 1)。

单位为毫米



注：蒸馏器皿在使用前要洗净,办法是用热王水浸泡,使沉积物溶解,用水冲洗干净,再用热的 15% 溴酸钠溶液 (4.16) 洗涤或用氯气 (4.17) 熏内壁,清除可能沉积的钉。

图 1 钺钉蒸馏器

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 °C 预干燥 2 h,硫含量较高的试样在 60 °C 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

含量范围 (ng/g)	试料量 m / g	试液总体积 V / mL	测定分取体积 V_1 / mL
1~250	5	50	1~5
250~1 000	5	50	1~5
>1 000	5	50	稀释后分取 1~5

7.2 空白试验

随同试料进行双份空白试验。所有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 试料的分解

将试料(7.1),置于 30 mL~50 mL 铁坩埚中,加入 4 倍~5 倍过氧化钠(4.7),搅匀,上面再盖一层过氧化钠(4.7),盖上坩埚盖,放入 700 °C 高温炉中熔融 20 min~30 min。如试料中含硫或有机物较多,先用 10 g 氢氧化钠(4.8)在 500 °C 熔融 10 min,取出,趁热在不断摇动下撒入过氧化钠(4.7)直至剧烈的反应停止,分次加入 15 g 过氧化钠(4.7),再在 650 °C~700 °C 高温炉中熔融 15 min~20 min,取出坩埚,冷却。

7.4.2 蒸馏分离

将坩埚(7.4.1)置于 400 mL 烧杯中,用 150 mL 温水提取熔块,用水洗出铁坩埚和坩埚盖。冷却至室温。

将溶液移入 1 000 mL 蒸馏瓶中,加入几粒约 1 cm³ 大小的方解石,用水洗烧杯及蒸馏瓶内壁,滴加硫酸(4.2)涂于瓶颈及蒸馏瓶和支管连接之磨口处。

在第一吸收管中,准确加入 25 mL 钨吸收液(4.18),在第二吸收管中,准确加入 25 mL 钼吸收液(4.19)。将蒸馏器漏斗插入蒸馏瓶口,用联管将第一、第二吸收管联结起来,接口处涂抹几滴硫酸(4.2)。见图 1。

从边管漏斗加入 120 mL 硫酸(4.2)、25 mL 高锰酸钾饱和溶液(4.24)和 4~5 滴氯化钠溶液(4.6),用水洗漏斗,关闭活塞,摇动蒸馏瓶使溶液均匀。此时溶液应澄清透明。

将蒸馏瓶架于电炉上,第二吸收管浸入冷水槽中,加热蒸馏,待溶液沸腾后适当调节炉温,蒸馏进行到第二吸收管内溶液增至 37 mL~40 mL 时,迅速取下导管和吸收系统,将吸收管置于水中冷却至室温,卸下吸收管,用水冲洗支管,以水稀释至 50 mL 刻度,摇匀。第一吸收管中溶液测定钨,第二吸收管中溶液测定钼。

7.5 工作曲线的配制

7.5.1 钨工作曲线的配制

7.5.1.1 固定时间法工作曲线的配制

移取 0.00 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,5.00 mL 钨标准溶液[4.25d)]或[4.25c)],分别置于一组 25 mL 比色管中,补加硫酸(4.3)至 5 mL,加入 2 mL 三氧化二砷溶液(4.21)、1 mL 硫酸汞溶液(4.22),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 1.00 mL 硫酸铈铵溶液(4.23),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钨量之吸光度值降至 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 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,钨的量作横坐标,绘制工作曲线。

7.5.1.2 固定浓度法工作曲线的配制

移取 0.00 mL,0.50 mL,1.00 mL,1.50 mL,2.00 mL 钨标准溶液[4.25b)],置于一组 25 mL 比色管中,以硫酸溶液(4.3)补加至 5 mL,加入 2 mL 三氧化二砷溶液(4.21),1 mL 硫酸汞溶液(4.22),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 1.00 mL 硫酸铈铵溶液(4.23),同时立即开启秒表并摇匀,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 波长处测量溶液的透光率增至一定值(例如取 50%)所需时间 $t(\text{min})$,求 $1/t$ 值。以 $1/t$ 值作纵坐标,钨的量作横坐标,绘制工作曲线。

7.5.2 钼工作曲线的配制

7.5.2.1 固定时间法工作曲线的配制

移取 0.00 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,5.00 mL 钼标准溶液[4.26d)]或[4.26c)],分别置于一组 25 mL 比色管中,补加钼稀释液(4.20)至 5 mL,加入 2 mL 硫酸(4.3),1 mL 硫酸汞溶液(4.22),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 1.00 mL 硫酸铈铵溶液

(4.23),同时立即开启秒表并摇匀,在室温水槽中放置一定时间(以工作曲线中钽最高量之吸光度值降至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,钽的量作横坐标,绘制工作曲线。

7.5.2.2 固定浓度法工作曲线的配制

移取0.00 mL,0.50 mL,1.00 mL,1.50 mL,2.00 mL钽标准溶液[4.26b)],分别置于一组25 mL比色管中,补加钽稀释液(4.20)至5 mL,加入2 mL硫酸(4.3),1 mL硫酸汞溶液(4.22),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1.00 mL硫酸铈铵溶液(4.23),同时立即开启秒表并摇匀,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波长处测量溶液的透光率增至一定值(例如取50%)所需时间 $t(\text{min})$,求 $1/t$ 值。以 $1/t$ 值作纵坐标,钽的量作横坐标,绘制工作曲线。

7.6 测定

7.6.1 催化分光光度法测定钽

移取1 mL~5 mL第一吸收管溶液(7.4.2),于25 mL比色管中,不足5 mL时,补加硫酸(4.3)至5 mL,加入2 mL三氧化二砷溶液(4.21),1 mL硫酸汞溶液(4.22),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。

7.6.1.1 固定时间法测定

迅速加入1.00 mL已恒温的硫酸铈铵溶液(4.23),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钽量之吸光度值降至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钽量。

7.6.1.2 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 $t(\text{min})$ 。求出 $1/t$ 值。从工作曲线上查出含钽量。

7.6.2 催化分光光度法测定钼

移取1 mL~5 mL第二吸收管溶液(7.4.2),置于25 mL比色管中,不足5 mL时,补加钽稀释液(4.20)至5 mL,加入2 mL硫酸(4.3),1 mL硫酸汞溶液(4.22),摇匀。将比色管连同比色管架浸入室温水槽中恒温20 min,用固定时间法或固定浓度法测定。

7.6.2.1 固定时间法测定

迅速加入1.00 mL已恒温的硫酸铈铵溶液(4.23),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钼量之吸光度值降至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钼量。

7.6.2.2 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),同时立即开启秒表并摇匀,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 $t(\text{min})$,求出 $1/t$ 值。从工作曲线上查出含钼量。

8 结果计算

按式(1)计算钽、钼的含量 w ,以质量分数纳克每克(ng/g)表示:

$$w(\text{Ru 或 Os}) = \frac{(m_1 - m_0)V}{mV_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查得试料溶液的钌或锇量，单位为纳克(ng)；

m_0 ——从工作曲线上查得试料空白溶液的钌或锇量，单位为纳克(ng)；

m ——试料量，单位为克(g)；

V ——试料蒸馏分离后制成试料溶液总体积，单位为毫升(mL)；

V_1 ——测定时从试料溶液总体积中分取的体积，单位为毫升(mL)。

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

9 精密度

表 2 精密度

元素	水平范围 m /(ng/g)	重复性限 r /(ng/g)	再现性限 R /(ng/g)
Ru	2.5~557	$r=0.240\ 0m^{0.913\ 8}$	$R=0.407\ 4m^{0.884\ 2}$
Os	2.5~558	$r=0.234\ 9+0.184\ 4\ m$	$R=1.002\ 6+0.218\ 3m$
注：本精密度数据是由五个实验室对 7~8 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 5 部分:钨量和钼量的测定
蒸馏分离-催化分光光度法
GB/T 17418.5—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 · 1-41201

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 17418.5—2010