

ICS 73.060

D 46

备案号：

# DB63

## 青海省地方标准

DB63/T XXXXX—XXXX

### 地球化学样品中铂、钯、钌、铑、锇、铱的 测定 铈镍试金富集—电感耦合等离子体质 谱法

Determination of Platinum, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Osmium and Iridium in  
the Geochemical Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with  
Nickel Sulfide Fire Assay

(报批稿)

(本稿完成日期：2019年2月)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

青海省市场监督管理局 发布

## 目 次

前言 .....	I
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 原理 .....	1
4 试剂和材料 .....	1
5 仪器设备 .....	2
6 样品 .....	2
7 试验步骤 .....	3
8 试验数据处理 .....	3
9 精密度 .....	4
10 质量保证与控制 .....	4
11 废物处理 .....	4
12 特殊情况 .....	4
附录 A （规范性附录） 方法检出限及测定范围 .....	6
附录 B （资料性附录） 电感耦合等离子体质谱仪测试条件 .....	7

## 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由青海省地质矿产测试应用中心提出。

本标准由青海省自然资源厅归口。

本标准起草单位：青海省地质矿产测试应用中心。

本标准主要起草人：张明、杨生鸿、刘氙、石华、魏振宏、杜作朋、董迈青、孙晓华、朱琳。

# 地球化学样品中铂、钯、钌、铑、锇、铱的测定 铈镍试金富集-电感耦合等离子体质谱法

**警示：**使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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。羰基镍粉有剧毒，小心操作。王水稀释时操作不当易引起烧伤。

## 1 范围

本标准规定了地球化学样品中铈镍试金富集-电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）测定铂（Pt）、钯（Pd）、钌（Ru）、铑（Rh）、锇（Os）、铱（Ir）量的方法。

本标准适用于地球化学样品中铂、钯、钌、铑、锇、铱量的测定。

当样品的取样量为20.0g时，6种元素的检出限为0.06 ng/g~0.08ng/g，测定下限为0.24ng/g~0.32 ng/g。各元素的检出限和测定范围详见附录A。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

DZ/T 0130.2 地质矿产实验室测试质量管理规范 第2部分：岩石矿物分析试样制备

DZ/T 0130.3 地质矿产实验室测试质量管理规范 第3部分：岩石矿物样品化学分析

## 3 原理

试料与试金溶剂混匀后置于试金坩埚，于 1150℃±20℃熔融。铂族元素以硫化物的状态进入铈镍扣而同基体分离。铈镍扣用盐酸溶解，碲共沉淀后过滤出黑色残余物，将黑色残余物和滤膜转入高压反应釜中，用王水溶解。在电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）上直接测定，分别计算铂量、钯量、钌量、铑量、锇量、铱量。

## 4 试剂和材料

4.1 超纯水：符合 GB/T 6682 中实验室用水一级规格，同时电阻率大于 18MΩ·cm。

4.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

4.3 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

4.4 王水：用盐酸（4.2）和硝酸（4.3）按 3+1 比例配制。

4.5 硼砂：100℃烘烤脱水，研碎后备用，分析纯。

4.6 无水碳酸钠：分析纯。

- 4.7 羰基镍粉：分析纯，使用前先进行铂族元素空白试验。
- 4.8 面粉：市售普通面粉。
- 4.9 还原铁粉：分析纯。
- 4.10 二氧化硅粉：分析纯。
- 4.11 升华硫：分析纯。
- 4.12 轻质氧化镁：分析纯。
- 4.13 硝酸钾：分析纯。
- 4.14 铑镍试金溶剂：称取 25g 硼砂（4.5）、15g 无水碳酸钠（4.6）、2g 羰基镍粉（4.7）、2g 二氧化硅粉（4.8）、2g 升华硫（4.11）、1.5g 面粉（4.8）、2g 还原铁粉（4.9），充分混匀后，装入塑料袋中备用。
- 4.15 碲共沉淀剂：用分析纯  $\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  制备成 0.5 mg/mL 的碲溶液（3 mol/L HCl 介质）。
- 4.16 氯化亚锡溶液（1 mol/L）：用氯化亚锡制备成 1 mol/L 的氯化亚锡溶液（6 mol/L HCl 介质）。
- 4.17 覆盖剂（1+1）：轻质氧化镁（4.12）与硝酸钾（4.13）混合均匀。
- 4.18 铂、钯、钌、铑、钨、铱标准溶液（1000  $\mu\text{g/mL}$ ）：有标准物质证书的有效期内的标准品。
- 4.19 一级标准中间溶液（10.0  $\mu\text{g/mL}$ ）：移取铂、钯、钌、铑、钨、铱标准溶液（4.18）1.00mL 于 100mL 容量瓶中，用王水溶液（1+9）稀释至刻度，摇匀。
- 4.20 二级标准中间溶液（1.0  $\mu\text{g/mL}$ ）：移取铂、钯、钌、铑、钨、铱标准溶液（4.19）10.0mL 于 100mL 容量瓶中，用王水溶液（1+9）稀释至刻度，摇匀。
- 4.21 三级标准中间溶液（0.1  $\mu\text{g/mL}$ ）：移取铂、钯、钌、铑、钨、铱标准溶液（4.20）1.00mL 于 100mL 容量瓶中，用王水溶液（1+9）稀释至刻度，摇匀。
- 4.22 镱内标标准溶液（1000  $\mu\text{g/mL}$ ）：有标准物质证书的有效期内的标准品。
- 4.23 镱内标一级标准中间溶液（1.0  $\mu\text{g/mL}$ ）：移取镱内标标准溶液（4.22）1.00mL 于 1000mL 容量瓶中，用王水溶液（1+9）稀释至刻度，摇匀。
- 4.24 镱内标工作溶液（10.0ng/mL）：移取镱内标一级标准中间溶液（4.23）10.0mL 于 1000mL 容量瓶中，用王水溶液（1+9）稀释至刻度，摇匀。
- 4.25 质谱调谐液：由仪器生产商提供或建议购买。
- 4.26 滤膜：耐强酸滤膜，孔径 0.45  $\mu\text{m}$ 。
- 4.27 氩气：纯度  $\geq 99.99\%$

## 5 仪器设备

- 5.1 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）。
- 5.2 分析天平：感量为 0.1g。
- 5.3 温控电热板：最高温度为 250℃。
- 5.4 高温试金炉：功率 12KW，最高温度为 1400℃。
- 5.5 烘箱：最高温度为 250℃。
- 5.6 封闭溶样器：铝合金外套，聚四氟乙烯内罐，容积为 10mL。
- 5.7 铸铁模：普通圆钢车制。
- 5.8 耐火试金坩埚：容积 150mL。
- 5.9 磨口瓶：250mL。
- 5.10 容量瓶：由聚四氟乙烯（PTFE）或全氟烷氧基树脂（PFA）等耐氢氟酸腐蚀并可清洗的材料制成。

## 6 样品

- 6.1 按 DZ/T 0130.2 加工制备。
- 6.2 粒径应小于  $74\ \mu\text{m}$ ，在室温条件下风干后装入塑料袋中备用。

## 7 试验步骤

### 7.1 样品溶液制备

称取20.0g试样（精确至0.1g）于磨口瓶中(5.10)，加入一袋铈镍试金溶剂（4.14），将试料和溶剂充分混匀后，转入试金坩埚（5.9）中，表面加入少许覆盖剂（4.17）。将坩埚置于已升温至 $950^{\circ}\text{C}\pm 20^{\circ}\text{C}$ 的高温试金炉（5.4）中，关闭炉门保持20min后，溶剂反应剧烈时应微开启炉门，当观察到坩埚内的熔融体反应变缓后，关闭炉门，升温至 $1150^{\circ}\text{C}\pm 20^{\circ}\text{C}$ ，保持熔融1.5小时，取出坩埚，将熔融物倒入铸铁模（5.8）中，冷却后，砸去熔渣，取出铈镍扣。将铈镍扣转入250mL烧杯中加水60 mL,待扣松散成粉末后，加入60mL盐酸（4.3）放在电热板（5.3）（ $120^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$ ）上加热溶解至溶液变清且不再冒泡为止。再继续微沸30分钟，取下。用水冲洗表皿和杯壁，加入0.5mL~1mL碲共沉淀剂（4.15）（0.5mg/mL）、1mL~2mL 氯化亚锡溶液（4.16）（250 mg/mL），继续加热半小时出现沉淀并放置数小时使碲沉淀凝聚，然后用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜（4.26）进行负压抽滤，用（1+4）的盐酸（4.3）和水洗涤沉淀数次。将沉淀和滤膜一同转入封闭溶样器（5.6）中，加入2.5mL王水（4.4）。置于 $100^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 左右烘箱内（5.5）溶解2~3h，冷却后转入25mL比色管，用水稀释至刻度，摇匀，待测。

### 7.2 空白试验

随同试样进行双份空白试验，所用试剂应取同一试剂瓶，加入同等的量。

### 7.3 仪器分析

#### 7.3.1 仪器准备

点燃等离子体后，仪器预热稳定30 min。使用调谐液调整仪器各项指标，使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到规定要求。本方法所采用的分析仪器参考工作条件参见附录B。

#### 7.3.2 校准曲线绘制

分别吸取三级标准中间溶液（4.21）0.00mL、0.50 mL、1.00mL、5.00mL、10.00mL和二级标准中间溶液（4.20）2.00mL、5.00mL于100mL容量瓶中，用王水（1+9）进行稀释至刻度，混匀。得到铂、钯、钌、铑、铱混合标准浓度为0.00ng/mL、0.50ng/ mL、1.00ng/ mL、5.00ng/ mL、10.00ng/ mL、20.00ng/ mL、50.00ng/mL。内标标准工作液（4.24）需在样品雾化之前通过蠕动泵在线加入。以各元素的浓度为横坐标，以响应值和内标响应值的比值为纵坐标，建立校准曲线。

#### 7.3.3 测定

开机，当仪器真空度达到要求时，用调谐液调整仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标，当仪器各项指标达到要求，引入在线内标，观测内标灵敏度，脉冲与模拟模式的线性拟合，符合要求后，将标准系列引入仪器。以标准系列工作溶液中各元素信号与内标元素信号的比值为纵坐标，以标准系列工作溶液中各元素的浓度为横坐标做校正曲线。进行相关数据处理，计算回归方程。相同条件下，将试样溶液分别引入仪器进行测定。根据回归方程计算出试样中元素的浓度。

#### 7.3.4 空白试样测定

按照与试样相同的测定条件测定空白试样。

## 8 试验数据处理

8.1 试样中铂、钯、钌、铑、钇的含量按式（1）计算，结果数字修约规则按照 GB/T 8170 规定执行。

$$\omega = \frac{\rho_1 - \rho_0}{m} \times V \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $\omega$ —试样中待测贵金属元素的含量，ng/g；
- $\rho_1$ —由校准曲线查得测定试样中元素的浓度，ng/mL；
- $\rho_0$ —空白试样的浓度，ng/mL；
- $V$ —试样的定容体积，mL；
- $m$ —称取试样的质量，g。

## 9 精密度

贵金属样品化学成分重复分析相对偏差允许限见式（2）：

$$Y_G = 14.43 \overline{X_G}^{-0.3012} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $Y_G$ —贵金属矿物重复分析某组分的相对标准偏差允许限，%；
- $\overline{X_G}$ —贵金属矿物重复分析试样中某组分某次测定的质量分数， $10^{-6}$ ；

$C$ —贵金属矿物重复分析相对偏差允许限系数。（其中Pt、Pd、Ir、Rh、Ru、Os设单独允许限系数为1.40）

该数学模型的适用范围：

Pt、Pd、Ir、Rh、Ru、Os适用于  $(0.2 \sim 5) \times 10^{-6}$ 。大于  $5 \times 10^{-6}$  按12.4%执行，小于  $0.2 \times 10^{-6}$  按33.4%执行。

## 10 质量保证与控制

10.1 每次分析应建立标准曲线，曲线的相关系数应大于 0.999。

10.2 平行样控制

平行样品分析的总比例应不少于15%。每分析10个样品，应分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差小于应 $\leq 10\%$ ，否则查找原因或重新建立校准曲线。每批样品分析完毕后，应进行一次曲线最低点的分析，其测定结果与实际值相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

## 11 废物处理

实验过程中产生的废渣和废液，应置于密闭容器中分类保管，并送有资质的单位无害化处理。

## 12 特殊情况

12.1 分析所用器皿均需用（1+1）王水浸泡 12h 以上，用去离子水洗净后方可使用。

12.2 当向消解罐加入王水溶液时，应观察罐内的反应情况，若有剧烈的化学反应，待反应结束后再将消解罐密封。



## 附 录 A

(规范性附录)

## 分析同位素、内标、方法检出限及测定范围

## A.1 分析同位素、内标、方法检出限及测定范围

分析同位素	内标	方法检出限 <sup>a</sup> /(ng/g)	测定范围/ (ng/g)
<sup>195</sup> Pt	<sup>175</sup> Lu	0.07	0.07~50000
<sup>105</sup> Pd	<sup>175</sup> Lu	0.06	0.06~50000
<sup>101</sup> Ru	<sup>175</sup> Lu	0.08	0.08~50000
<sup>103</sup> Rh	<sup>175</sup> Lu	0.06	0.06~50000
<sup>192</sup> Os	<sup>175</sup> Lu	0.07	0.07~50000
<sup>193</sup> Ir	<sup>175</sup> Lu	0.06	0.06~50000

方法检出限<sup>a</sup>/(ng/g)是用流程空白溶液（相对于 20.0g 样品）的 10 次测定结果的 3 倍的标准偏差计算求得。所列检出限是在附录 B 所列仪器条件下测定

## 附 录 B

(资料性附录)

## 电感耦合等离子体质谱仪参考测试条件

表B.1 电感耦合等离子体质谱仪参考测试条件

名 称	技术参数	名 称	技术参数
功 率	1350 W	测量方式	跳峰
冷却气流量	15 L/min	停留时间	30ms/点
辅助器流量	1.2 L/min	扫描次数	20 次
雾化气流量	0.80 L/min	泵 速	24r/min
取样锥孔径	1.1 mm	截取锥孔径	0.9mm