



中华人民共和国国家标准

GB/T 19720—2005

铂合金首饰 铂、钯含量的测定 氯铂酸铵重量法和丁二酮肟重量法

**Platinum jewellery alloys—Determination of platinum and palladium—
Gravimetric method after precipitation of diammonium
hexachloroplatinate and dimethylglyoxime**

(ISO 11210:1995, Determination of platinum in platinum jewellery alloys—Gravimetric method after precipitation of diammonium hexachloroplatinate, MOD)

2005-03-23 发布

2005-09-01 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

本标准修改采用了 ISO 11210:1995(E)《铂合金首饰中铂含量的测定——氯铂酸钽重量法》(英文版)。

本标准根据 ISO 11210:1995 重新起草,为便于比较,在附录 A 中列出了本标准条款和国际标准条款的对照一览表。

根据我国首饰生产和销售的实际情况(国内没有钯首饰,部分铂首饰中含有少量的钯),当需要测定铂首饰中钯的含量时,本标准增加了“加溴酸钠氧化水解”分离铂与钯、铜等其他杂质以便于测定钯含量的内容。有关技术性差异用垂直单线标识在它们所涉及的条款的页边空白处。在附录 B 给出了这些技术性差异及其原因的一览表以供参考。

为便于使用,本标准还做了下列编辑性修改:

- a) “本国际标准”一词改为“本标准”;
- b) 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- c) 用体积分数“g/mL”代替质量分数“g/g”;
- d) 用“mL”代替“cm³”;
- e) 删除国际标准的前言。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC 256)归口。

本标准起草单位:国家首饰质量监督检验中心。

本标准主要起草人:范积芳、李玉鸣、李素青、李武军。

铂合金首饰 铂、钯含量的测定

氯铂酸铵重量法和丁二酮肟重量法

1 范围

本标准规定了采用重量法测定铂合金首饰中铂、钯含量。

本标准适用于 GB 11887 标准所规定铂首饰的纯度范围和铂合金中 5%~150% 的钯。

注 1: 铂合金首饰中可能含有铼、银、铜、铱等元素, 在分析时需采用适当方法进行处理。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。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标准, 然而, 鼓励根据本标准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标准。

GB 11887 首饰 贵金属纯度的规定及命名方法(GB 11887—2002, ISO 9202:1991, NEQ)

3 方法原理

本标准采用直接沉淀法测定铂含量。样品用王水溶解, 使铂以氯铂酸铵形式沉淀出来用重量法测主铂, 用氯化亚锡比色法测定滤液中残存的微量铂。再将海绵铂重新溶解, 用原子吸收法或等离子体发射光谱法测定共沉淀的合金元素含量, 以对计算结果进行修正。

含钯的铂首饰也可加溴酸钠氧化水解分离钯和杂质组分, 分别采用氯铂酸铵重量法测主铂, 丁二酮肟重量法测定钯含量。样品用王水溶解, 加溴酸钠氧化水解, 用碳酸氢钠调节 pH 值, 使钯和其他杂质呈水合氧化物与铂分离。钯等水合氧化物用盐酸溶解加丁二酮肟乙醇溶液, 以丁二酮肟钯重量法测定钯量。除去钯等水合氧化物的滤液加饱和氯化铵溶液得氯铂酸铵沉淀测定主铂, 过滤氯铂酸铵及丁二酮肟钯所得的滤液中残存的微量铂采用适当方法测定, 两部分铂量之和为样品中的铂含量。

4 试剂

除非另有说明, 在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

- 4.1 盐酸, 质量分数为 36%~38%, 1.19 g/mL。
- 4.2 硝酸, 质量分数为 65%~68%, 1.41 g/mL。
- 4.3 王水, 硝酸(4.2)+盐酸(4.1)=1+3。
- 4.4 1+99 稀盐酸。
- 4.5 饱和氯化铵溶液。
- 4.6 氯化钠溶液, 0.1 g/mL。
- 4.7 溴酸钠溶液, 0.1 g/mL。
- 4.8 碳酸氢钠溶液, 0.05 g/mL。
- 4.9 氯化钠溶液, 0.01 g/mL。
- 4.10 丁二酮肟乙醇溶液, 0.01 g/mL。
- 4.11 氯化铵溶液, 0.2 g/mL。
- 4.12 氯化亚锡溶液, 0.1 g/mL: 称取 10 g 氯化亚锡溶于盐酸(4.1)20 mL 中, 置于 100 mL 棕色容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀(此溶液应透明无浑浊, 配好可使用一周)。

4.13 铂标准溶液:称取铂标准样品0.100 0 g,精确至0.1 mg,置于100 mL烧杯中,加入王水(4.3)10 mL,溶解后蒸至近干,再加入盐酸(4.1)5 mL蒸至近干,如此反复三次以去除硝酸。再加入盐酸(4.1)10 mL溶解,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此铂标准溶液含铂量为1 mg/mL,留做母液。用移液管吸取1 mL铂标准母液于100 mL容量瓶中,加入盐酸(4.1)2 mL,用水稀释至刻度,摇匀,此铂标准溶液含铂量为0.01 mg/mL。

5 仪器设备

常用实验室仪器和

- 5.1 分析天平,感量0.1 mg,精度等级为三级。
- 5.2 马弗炉一套,温度0℃~1 300℃。
- 5.3 原子吸收或电感耦合等离子体发射光谱仪,能够检测痕量金属。
- 5.4 慢速定量滤纸,φ12.5 cm。
- 5.5 分光光度计,波长420 nm~700 nm。
- 5.6 恒温干燥箱,温度0℃~300℃。
- 5.7 真空泵,抽气速率1 L/s。
- 5.8 G4砂芯漏斗,40 mm。
- 5.9 精密试纸,pH5.5~pH9.0;广泛试纸,pH1~pH14。

6 分析步骤

6.1 直接沉淀法测定铂含量

6.1.1 样品的溶解

6.1.1.1 用分析天平(5.1)称取试样(预先压成薄片)300 mg~500 mg两份,精确至0.1 mg,分别置于250 mL烧杯中。加入王水(4.3)20 mL放在小电炉上微热,盖上表面皿,待试样完全溶解后,加入盐酸(4.1)5 mL蒸至近干,如此反复3次~5次以除尽硝酸。

6.1.1.2 如试样中含有少量银,在加入王水溶解过程中,可用玻璃棒弄碎生成的氯化银沉淀,并补加盐酸(4.1)以确保所有金属都溶解。如6.1.1.1所述除去硝酸后,加入盐酸(4.1)2 mL和水40 mL,加热煮沸至氯化银凝聚,冷却后,用慢速滤纸(5.4)过滤,用热的稀盐酸(4.4)洗涤烧杯及沉淀5次~6次,再用热水洗涤,将滤纸洗至无色为止。滤液转移至250 mL烧杯中,加热浓缩。

6.1.2 将除去硝酸的试样加入盐酸(4.1)2 mL和水8 mL,不断搅拌下加入85℃±5℃饱和氯化铵溶液(4.5)50 mL,铂以黄色的氯铂酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6]$ 形式沉淀出来,小心温和地加热带有沉淀的溶液,蒸至近干直至赶尽盐酸,自然冷却,边搅拌边加入足够的水,溶解残留的氯化铵晶体,静置过夜。

6.1.3 主量铂的测定:用定量滤纸(5.4)过滤,用饱和氯化铵溶液(4.5)洗涤沉淀5次~6次,滤液和洗液适量定容后留做铂的微量分析。用另一张滤纸擦拭烧杯和表面皿,将带有沉淀的滤包裹在此滤纸内,一起放入在900℃~1 000℃下已恒重的瓷坩埚中,并在上面覆盖一层2 mm厚的固体氯化铵薄层,在小电炉上逐渐升温烘干灰化,直至白色烟雾消失为止(氯化铵在340℃下分解)。将瓷坩埚放入马弗炉(5.2)中,在900℃~1 000℃下恒重90 min。取出瓷坩埚,放入干燥器中冷却,称量。

6.1.4 微量铂的测定:以下的分析采用氯化亚锡比色法测定,也可采用原子吸收或等离子体发射光谱法测定。

6.1.4.1 工作曲线的绘制:用移液管分别吸取铂标准溶液(4.13)0.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL,分别置于6个50 mL容量瓶中,依次加入盐酸(4.1)8 mL、氯化铵溶液(4.11)10 mL和氯化亚锡溶液(4.12)5.00 mL,用水稀释至刻度摇匀。用1 cm比色槽在分光光度计(5.5)420 nm处分别测定其吸光度,并绘制工作曲线。

6.1.4.2 测定:将6.1.3中定容后的溶液用移液管吸取适当体积于50 mL容量瓶中,加入盐酸(4.1)8 mL和氯化亚锡溶液(4.12)5.00 mL,稀释至刻度摇匀。用1 cm比色槽在分光光度计420 nm处,以空

白溶液做参比溶液分别测定其吸光度,在工作曲线上查出相应的浓度,换算出滤液中微量铂的质量 m_3 。

6.1.5 共沉淀元素的测定:当样品中含有钡、铜等元素时,这些元素可能会与氯化铵形成沉淀共沉积,可将最终形成的海绵铂用王水(4.3)溶解并适当定容,采用原子吸收法或等离子体发射光谱法分析杂质的浓度,并换算出海绵铂中共沉积的杂质元素质量 m_4 。

注2:当样品中含有铊时,共沉淀分析再次溶解时需密闭容器中加压进行。含铊的铂样品可以用6.2方法测其铂含量。

6.2 分离钡及其他杂质后测定铂、钡含量

6.2.1 钡的测定

6.2.1.1 用分析天平(5.1)称取试样(预先压成薄片)0.300 0 g~0.500 0 g 两份,精确至0.1 mg,分别置于250 mL烧杯中。加入王水(4.3)20 mL放在小电炉上微热,盖上表面皿,待试样完全溶解后,加氯化钠溶液(4.6)5 mL蒸至近干,加入盐酸(4.1)5 mL蒸至近干,如此反复3次~5次以除尽硝酸。当样品中含有银时,处理方法同6.1.1.2。

6.2.1.2 将除去硝酸的试样加入100 mL~150 mL水溶解,溶液蒸至近沸,加入溴酸钠溶液(4.7)20 mL煮沸约30 min,当pH约4~5时在玻棒不断搅拌下滴加碳酸氢钠溶液(4.8)至有大量沉淀生成,用精密试纸(5.9)调节pH6~pH7。加入10 mL溴酸钠溶液(4.7)煮沸15 min,滴加碳酸氢钠溶液调节pH7.5~pH8后,使溶液在微沸状态下保持30 min。自然冷却,陈化60 min~90 min。

6.2.1.3 用G4砂芯漏斗(5.8)抽滤,用热的氯化钠溶液(4.9)洗涤烧杯和沉淀5次~6次,洗液与滤液合并转移至400 mL烧杯中留做铂分析。

6.2.1.4 在有沉淀的漏斗中加入盐酸(4.1)6 mL~10 mL使沉淀全部溶解,用热水洗涤漏斗直至中性,将溶液转移到原烧杯中,在小电炉上加热蒸至近干。为使钡等杂质与铂完全分离,加入125 mL水重复6.2.1.2过程。第二次抽滤后将洗液和滤液与6.2.1.3中的滤液合并留用。将洗净的沉淀用盐酸(4.1)6 mL~10 mL溶解,用热水洗至中性,溶液转移至原烧杯蒸至近干,加入盐酸(4.1)5 mL蒸至近干,如此反复3次~5次使溴酸钠完全破坏。再加入盐酸(4.1)5 mL溶解,加100 mL~150 mL水放置冷却。

6.2.1.5 在不断搅拌下加入丁二酮肟乙醇溶液(4.10)10 mL~15 mL,搅拌10 min,静置10 min。用在105℃~110℃温度下已恒重的G4砂芯漏斗抽滤,用热的稀盐酸(4.4)洗涤沉淀5次~6次,再用热水洗5次~6次,抽干。滤液适量定容后留做铂的微量分析。

6.2.1.6 将带样漏斗置于烘箱(5.6)中,于105℃~110℃下恒重60 min~90 min后,取出漏斗,放入干燥器中冷却,称量。

6.2.2 主量铂的测定

在分离钡等杂质后收集的滤液和洗液中加入20 mL盐酸(4.1)20 mL,加热浓缩至近干,再加入5 mL盐酸(4.1)5 mL蒸至近干,如此反复3次~5次,以使溴酸钠全部破坏。加入盐酸(4.1)10 mL和少量水,加热煮沸至盐类全部溶解,按6.1.2和6.1.3操作。

6.2.3 微量铂的测定

微量铂的测定可采用氯化亚锡比色法,也可采用原子吸收或等离子体发射光谱法。

6.2.2过程中得到滤液按6.1.4步骤测定微量铂。将6.2.1.5中定容后的溶液用移液管吸取适当体积于50 mL容量瓶中,加入盐酸(4.1)8 mL、氯化铵溶液(4.11)10 mL和氯化亚锡溶液(4.12)5.00 mL,稀释至刻度再摇匀,按6.1.4.2步骤测定微量铂。两部分滤液测得的微量铂之和为 m_3 。

7 结果的表示

7.1 铂含量的计算方法

7.1.1 直接沉淀法的铂含量 W_{Pt} 以 10^{-3} 或 % 表示,按式(1)计算:

$$W_{Pt} = \frac{(m_2 - m_1) + m_3 - m_4}{m} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- m_1 ——瓷坩埚的质量,单位为克(g);
- m_2 ——瓷坩埚和铂的总质量,单位为克(g);
- m_3 ——滤液中微量铂的质量,单位为克(g);
- m_4 ——共沉淀杂质元素的质量,单位为克(g);
- m ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后一位。

7.1.2 分离钯及其他杂质后的铂含量 W_{Pt} 以 10^{-3} 或 % 表示,按式(2)计算:

$$W_{Pt} = \frac{(m_2 - m_1) + m_3}{m} \times 1\ 000 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中：

- m_1 ——瓷坩埚的质量,单位为克(g);
- m_2 ——瓷坩埚和铂的总质量,单位为克(g);
- m_3 ——滤液中微量铂的质量,单位为克(g);
- m ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后一位。

7.1.3 允许差:小于 3%。

7.2 钯含量的计算方法

7.2.1 钯含量 W_{Pd} 以 10^{-3} 或 % 表示,按式(3)计算。

$$W_{Pd} = \frac{(m_2 - m_1) \times 0.316\ 1}{m} \times 1\ 000 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

- m_1 ——漏斗的质量,单位为克(g);
- m_2 ——漏斗和沉淀的总质量,单位为克(g);
- m ——试样质量,单位为克(g);

0.316 1——丁二酮肟钯换算成钯的系数。

计算结果表示到小数点后一位。

7.2.2 允许差:小于 5%。

8 试验报告

试验报告应至少包括以下信息：

- 样品的识别,包括样品来源、接收日期和形状;
- 使用的标准(包括发布或出版年号);
- 使用的方法;
- 样品含铂量和含钯量的千分值,包括单个样品的值及平均值,按第 7 章的规定计算;
- 如有必要,应有与此标准方法规定的分析步骤的差异;
- 测试过程中任何异常情况的记录;
- 测试日期;
- 完成分析的实验室签章;
- 实验室负责人和操作人员的签名。

附录 A
(资料性附录)

本标准章条编号与 ISO 11210:1995 章条编号对照

表 A.1 给出了本标准章条编号与 ISO 11210:1995 章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 ISO 11210:1995 章条编号对照

本标准章条编号	对应的国际标准章条编号
1	1 的第一段
2	2
3 的第一段	3
3 的第二段	—
4.1	4.1
4.2	4.3
4.3	4.7
4.4	4.2
4.5	4.4
4.6~4.13	—
5.1	—
5.2	5.3
5.3	5.2
5.4	5.4
5.5~5.9	—
—	6
6.1.1.1	7.1 的第一段和第三段
6.1.1.2	7.1 的第二段和第三段
6.1.2	7.1 的第四段
6.1.3	7.1 的第五段 1.2 句和第六段、第八段
6.1.4	7.1 的第五段 3 句
6.1.5	7.1 的第九段
6.2	—
—	7.2
7.1.1	8.1.2
7.1.2	8.1.1
7.1.3	8.2
7.2	—
8	9a), c)~i)
—	9b)

附录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 11210:1995 技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 11210:1995 的技术性差异及其原因的一览表。

表 B.1 本标准与 ISO 11210:1995 技术性差异及其原因

本标准的章条编号	技术性差异	原因
1	增加了“钯含量”和“铂合金中 5% _w ~15% _w 的钯”。 删除了 ISO 11210:1995 的第一章第二段的内容,同时增加了“注 1:铂合金首饰中可能含有铍、银、铜、铱等元素,在分析时需采用适当方法进行处理。”	目前国内无钯首饰,部分铂首饰中含有少量钯,增加了测定钯含量及其范围。 国内外的铂首饰主要含有铜、银、铍及铱,不同于国际标准叙述。
2	引用了采用国际标准的国家标准,而非国际标准。	以适合我国国情。
3	增加了第二段内容	此段叙述了测定钯含量的原理。
4.4	“1+99 稀盐酸”代替了“稀盐酸,18% (m/m), $\rho_{20} = 1.09 \text{ g/cm}^3$ 。”	符合本标准方法要求。
4.6~4.13	增加了这些试剂。 删除了 ISO 11210:1995 的 4.5“还原气体”和 4.6“惰性气体”。	是本标准中测定钯含量和微量铂所需试剂。 符合本标准方法要求。
5.5~5.9	增加了这些仪器。 删除了 ISO 11210:1995 的 5.1“还原设备”。	是本标准中测定钯含量和微量铂所需仪器。 符合本标准方法要求。
—	删除了 ISO 11210:1995 的第六章。	目前国际国内均无适合的取样标准。
6.1.1.1	“试样 300 mg~500 mg,精确至 0.1 mg”代替了“250 mg~300 mg 铂样品,精确至 0.01 mg”。 “250 mL 烧杯”代替了“100 mL 烧杯”。 “加入盐酸 5 mL 蒸至近干,如此反复 3~5 次”代替了“加入稀盐酸 2 mL 蒸至近干,如此反复 5 次”	加大称样量可以降低误差,称量精度符合实际需要。 用大烧杯防止样品溅出带来损失。 用浓盐酸是为更易赶尽硝酸。
6.1.1.2	增加了样品含有银时的具体处理方法。	国际标准只简单叙述,本标准增加了具体的处理方法以便于本标准的执行。
6.1.2	“加入盐酸 2 mL 和水 8 mL”代替了“加入 1 mL 盐酸和 4 mL 水”。 “加入 85℃±5℃饱和氯化铵溶液 50 mL”代替了“加入 40 mL(85±5)℃的饱和氯化铵溶液”。 增加了“静置过夜”。	本标准加大了称样量,就需加大试剂量。 静置过夜可以使沉淀更好的凝聚,同时也考虑了时间的安排。
6.1.4	增加了氯化亚锡比色法测定微量铂的具体方法。	国际标准中简单举例用原子吸收和 ICP 发射光谱法测定滤液中的微量铂,本标准考虑国内实验室条件,增加了比色法。

表 B.1(续)

本标准的章条编号	技术性差异	原因
6.1.5	增加了注2的内容。	针对国内目前有部分含铱铂首饰,强调检测注意事项。
6.2	增加了加溴酸钠氧化水解分离铂与钯、铜等其他杂质以便于测定钯含量的内容。	目前国内无钯首饰,部分铂首饰中含有钯,增加了测定钯含量的内容。此处方法参照 QB/T 1656—1992《铂首饰化学分析方法 钯、铑、铂量的测定》编写。
—	删除了 ISO 11210:1995 的 7.2 的内容。	目前国内样品无此复杂成分。
7.2	增加了钯含量的计算公式和允差的内容。	根据钯含量的测定方法给出了钯含量的计算公式。
—	删除了 ISO 11210:1995 的 9b)。	由于目前国际国内均无适合的取样标准,此条款不适用。