



中华人民共和国国家标准

GB/T 43719—2024

首饰和贵金属 钯含量的测定 丁二酮肟重量法

Jewellery and precious metals—Determination of palladium—
Gravimetry using dimethylglyoxime

(ISO 11490:2023, MOD)

2024-03-15发布

2024-10-01实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分 :标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件修改采用 ISO 11490:2023《首饰和贵金属 钯含量的测定 丁二酮肟重量法》。

本文件与 ISO 11490:2023相比 ,在结构上有较多调整 。两个文件之间的结构编号变化对照一览表见附录 A。

本文件与 ISO 11490:2023相比 ,存在较多技术差异 ,在所涉及的条款的外侧页边空白位置用垂直单线(|)进行了标示 。这些技术差异及其原因一览表见附录 B。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利 。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国轻工业联合会提出。

本文件由全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC256)归 口。

本文件起草单位 :北京国首珠宝首饰检测有限公司、国首(深圳)珠宝首饰检测有限责任公司、北京国首珠宝首饰标准化研究中心。

本文件主要起草人 :李素青、高俊彩、申云峰、王健、文洁芳、程烨、黄恺、徐月巍。

首饰和贵金属 钯含量的测定
丁二酮肟重量法

1 范围

本文件描述了重量法测定钯含量的方法。
本文件适用于钯含量范围为 50.0‰ ~ 999.0‰的钯首饰及其合金。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 40114 首饰 贵金属含量的测定 ICP差减法
GB/T 43569 首饰和贵金属 贵金属及其合金的取样

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

海绵钯 palladium sponge;spongepalladium
丁二酮肟钯沉淀灼烧后得到的多孔状钯。

4 原理

方法一：样品用王水溶解，加丁二酮肟沉淀钯。通过灼烧将丁二酮肟钯转化为海绵钯，称重。然后将海绵钯重新溶解，使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES) 测量共沉淀中的元素含量以及滤液中的钯含量，并进行校正。如果样品中含有银，将银以氯化银形式分离。

方法二：样品用王水溶解。加溴酸钠氧化水解，用碳酸氢钠调节 pH，使钯和其他杂质元素呈水合氧化物与沉淀分离。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含量。同时使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测量滤液中的钯含量，进行校正。

5 试剂材料

除非另有说明，在分析过程中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或相当纯度的水。

- 5.1 盐酸：质量分数为 36% ~ 38%。
- 5.2 硝酸：质量分数为 65% ~ 68%。
- 5.3 乙醇：质量分数为 95%。
- 5.4 丁二酮肟。
- 5.5 氯化钠溶液：0.1 g/mL。

- 5.6 溴酸钠溶液 :0.1 g/mL。
- 5.7 碳酸氢钠溶液 :0.05 g/mL。
- 5.8 氯化钠溶液 :0.01 g/mL。
- 5.9 稀盐酸(1+1) :盐酸(5.1)和水按体积比配制。
- 5.10 盐酸溶液(1+99) :盐酸(5.1)和水按体积比配制。
- 5.11 稀硝酸(1+1) :硝酸(5.2)和水按体积比配制。
- 5.12 王水(3+1) :盐酸(5.1)和硝酸(5.2)按体积比配制,现配现用。
- 5.13 饱和丁二酮肟水溶液 :将丁二酮肟(5.4)溶于沸水中,直至丁二酮肟不再溶解,静置过夜。
- 5.14 饱和丁二酮肟乙醇溶液 :将丁二酮肟(5.4)溶于乙醇(5.3)中,直至丁二酮肟不再溶解,静置过夜。
- 5.15 还原气体 :氢气或氢气/氮气混合物。
- 5.16 惰性气体 :二氧化碳或氮气。

6 仪器设备

- 6.1 常用实验室仪器。
- 6.2 还原装置 :见附录 C 中图 C.1。
- 6.3 瓷坩埚 :体积为 20 mL~45 mL。
- 6.4 ICP-OES:波长分辨率不大于 0.01 nm,所测元素的检出限优于 0.02 mg/L,具有背景校正功能。
- 6.5 马弗炉 :最高工作温度不低于 900 ℃。
- 6.6 烘箱 :最高工作温度不低于 150 ℃。
- 6.7 定量滤纸 :孔径不大于 3 μm 的慢速滤纸。
- 6.8 G4砂芯漏斗 :孔径为 40 mm。
- 6.9 精密试纸:pH 5.5~9.0。
- 6.10 分析天平 :分度值不大于 0.01 mg,准确度级别为 II级。

7 取样

取样程序按 GB/T 43569的规定执行。

8 试验步骤

警示— 试验时应采取适当的安全、健康和环保措施。

8.1 预分析

若样品成分未知,应采用适当的方法进行初步分析,以确定样品的大致成分,如 X 射线荧光光谱法。

8.2 方法一:称量海绵钯

8.2.1 不含银试样的制备

将样品轧成厚度不大于 0.5 mm 的薄片,称取至少 2 份质量约为 250 mg 的钯合金样品,精确至 0.01mg,转移至 150mL玻璃烧杯中。加入 10mL~ 15mL王水(5.12),盖上表面皿,在加热板上溶解。待样品溶解后,继续加热溶液蒸发至 5 mL~ 7 mL再加入几滴盐酸(5.1),冷却至室温。

在质量和体积允许的情况下,可将称样量扩大至 1 000 mg。钯沉淀量较大,在确定称样量时宜考虑这一因素。

可在一定压力下的密闭容器(如微波消解仪)中溶解样品。此时,可适当增加王水(5.12)用量以便于样品完全溶解。

8.2.2 含银试样的制备

将样品轧成厚度不大于 0.5 mm 的薄片,称取至少 2 份质量约为 250 mg 的钯合金样品,精确至 0.01 mg,转移至 150 mL玻璃烧杯中。

加入 10mL稀硝酸(5.11),盖上表面皿,70 °C ~80 °C下加热 20 min。然后加入 30 mL盐酸(5.1),用玻璃棒压碎生成的氯化银沉淀,确保样品完全溶解。加热使沉淀凝固,并将溶液蒸发至 20 mL,避光环境下静置过夜。

用滤纸(6.7)过滤上清液,将滤液转移至 250 mL烧杯中。若氯化银沉淀呈黄色,加入 1 mL~ 2 mL稀盐酸(5.9),煮沸 1 min~ 2 min,过滤上清液。重复上述操作,直至沉淀变成白色。再用水洗涤沉淀。

8.2.3 丁二酮肟沉淀钯

8.2.3.1 将 8.2.1 中的溶液或 8.2.2 中的滤液转移至 1 000 mL锥形瓶中,加入 100 mL稀盐酸(5.9),混匀。然后加入 100 mL饱和丁二酮肟水溶液(5.13),再加入热水至溶液体积达到 450 mL~ 500 mL,混匀。继续加入 100 mL饱和丁二酮肟乙醇溶液(5.14),混匀。最后加入热水至溶液体积达到 750 mL~ 800 mL。静置 1 h。

8.2.3.2 用滤纸(6.7)过滤,再用 600 mL~ 700 mL热水洗涤。按照 GB/T 40114,使用 ICP-OES(6.4)测定滤液中的钯含量,钯元素的推荐波长为 340.458 nm 和 360.995 nm。另取一张滤纸(6.7)擦拭锥形瓶,将带有沉淀的滤包包裹在此滤纸内,一起放入预先在 900 °C下恒重(前后 2 次称量的质量差小于 0.000 5 g)的瓷坩埚(6.3)中。将滤纸压成平面,110 °C ~ 120 °C下在马弗炉(6.5)中烘干 3 h。

注：也能选择其他的过滤方式,如使用砂芯漏斗进行真空过滤。

8.2.3.3 将坩埚(6.3)缓慢加热至 800 °C ± 50 °C(约 40min),将滤纸灰化,钯的络合物分解。待烟雾消失后,在 800 °C ± 50 °C下继续加热 1 h。

8.2.3.4 灰化过程中能吸收大量氧气。通过在还原气体(5.15)下使用附录 C 中的设备进行灼烧能避免氧化,然后在惰性气体(5.16)或还原气体(5.15)下冷却。不使用还原气体可能会导致存在大量的氧化物。此时,部分氧化的钯应在还原气体(5.15)的条件下通过加热还原成金属态。

8.2.3.5 将灼烧后盛有海绵钯的坩埚置于干燥器中冷却,然后称取坩埚与海绵钯的总质量。坩埚与海绵钯的总质量减去坩埚的质量,得到海绵钯的质量。

8.2.3.6 用 20 mL王水(5.12)溶解海绵钯并适当定容。按照 GB/T 40114,使用 ICP-OES(6.4)测量共沉淀的元素。

8.3 方法二:称量丁二酮肟钯

8.3.1 样品的溶解

将样品压片,厚度不超过 0.5 mm,称取至少 2 份质量为 75 mg~ 100 mg 的钯合金样品,精确至 0.01mg,转移至 150mL玻璃烧杯中。加入 10mL~ 15mL王水(5.12),盖上表面皿,在加热板上溶解。待样品完全溶解后,加 5 mL氯化钠溶液(5.5)蒸至近干(湿盐状),加 5 mL盐酸(5.1)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 8.2.2。

8.3.2 分离

8.3.2.1 向 8.3.1 中的溶液中加入 100 mL~ 150 mL水溶解,溶液蒸至近沸。加入 25 mL溴酸钠溶液

(5.6)煮沸约 30 min,当 pH 为 4.0~5.0 时在玻璃棒不断搅拌下滴加碳酸氢钠溶液(5.7)至有大量沉淀生成,用精密试纸(6.9)调节 pH 至 6.0~7.0。加入 15 mL 溴酸钠溶液(5.6)煮沸 15 min,滴加碳酸氢钠溶液(5.7)调节 pH 至 7.5~8.0 后,使溶液在微沸状态下保持 30 min。自然冷却,静置 60 min~90 min。

8.3.2.2 用 G4 砂芯漏斗(6.8)抽滤,用热的氯化钠溶液(5.8)洗涤烧杯和沉淀 5 次~6 次,洗液与滤液合并转移至 500 mL 烧杯中留作钯含量分析。

8.3.2.3 在有沉淀的漏斗中加入 6 mL~10 mL 盐酸(5.1)使沉淀全部溶解,用热水洗涤漏斗直至中性,将溶液转移至原烧杯中,在加热板上加热蒸至近干。为使钯等元素与铂完全分离,加入 125 mL 水重复 8.3.2.1 过程。第 2 次抽滤后将洗液和滤液与 8.3.2.2 中的滤液合并。将第 2 次冲洗后的沉淀用 6 mL~10 mL 盐酸(5.1)溶解,用热水洗至中性,溶液转移至原烧杯蒸至近干,加入 5 mL 盐酸(5.1)蒸至近干,如此反复 3 次~5 次使溴酸钠完全破坏。再加入 5 mL 盐酸(5.1)溶解,加 100 mL~150 mL 水放置冷却至室温。

8.3.3 沉淀

8.3.3.1 在不断搅拌下加入 15 mL~20 mL 丁二酮肟乙醇溶液(5.14),搅拌 10 min,静置 10 min。用在 105 °C~110 °C 温度下已恒重的 G4 砂芯漏斗抽滤,然后用热的盐酸溶液(5.10)洗涤 5 次~6 次,再用热水洗涤 5 次~6 次,抽干。将滤液与 8.3.2.3 中的滤液合并,适当定容,按照 GB/T 40114,使用 ICP-OES(6.4)测量滤液中的钯含量,钯元素的推荐波长为 340.458 nm 和 360.995 nm。

8.3.3.2 将带样漏斗置于烘箱(6.6)中,于 105 °C~110 °C 下恒重 60 min~90 min 后,取出漏斗,置于干燥器中冷却,称量。

9 计算与结果表示

9.1 采用方法一的结果计算

如果最终质量仅包含钯,那么钯含量 W_{Pd} ,以质量干分数(%o)表示,按公式(1)计算:

$$w_{Pd} = \frac{m_3 + m_2}{m_1} \times 10^3 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- m_3 —海绵钯的最终质量,单位为毫克(mg);
- m_2 —滤液中钯的质量,单位为毫克(mg);
- m_1 —样品的质量,单位为毫克(mg)。

如果最后称量的质量还包含其他共沉淀元素,那么钯含量 W_{Pd} ,以质量干分数(%o)表示,按公式(2)计算:

$$w_{Pd} = \frac{m_3 + m_2 - m_x}{m_1} \times 10^3 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- m_x —海绵钯中其他共沉淀元素的总质量,单位为毫克(mg)。
- 计算结果保留至小数点后 1 位。

9.2 采用方法二的结果计算

钯含量 W_{Pd} ,以质量干分数(%o)表示,按公式(3)计算:

$$w_{Pd} = \frac{(m_5 - m_4) \times 0.3161 + m_6}{m_1} \times 10^3 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m_5 —漏斗和沉淀的总质量，单位为毫克(mg)；

m_4 —漏斗的质量，单位为毫克(mg)；

m_6 —滤液中钚的质量，单位为毫克(mg)；

m_1 —样品的质量，单位为毫克(mg)。

计算结果保留至小数点后 1 位。

9.3 重复性

平行测定结果的绝对差值应不大于 3.0‰。如果偏差大于该值，应重新试验。

10 试验报告

试验报告及原始记录应至少包括以下信息：

- 样品的识别信息：包括样品来源、接收日期和形状；
- 取样步骤；
- 所使用的标准编号；
- 样品的钚含量(平均值)，用质量千分数表示，必要时提供单个样品的值；
- 如有必要，指出与本文件所规定的方法的差异；
- 试验过程中观察到的异常情况；
- 试验日期；
- 实验室签章；
- 实验室负责人及操作人员的签名。

附 录 A
(资料性)

本文件与 ISO 11490:2023结构编号对照一览表

表 A.1 给出了本文件与 ISO 11490:2023结构编号对照一览表。

表 A.1 本文件与 ISO 11490:2023结构编号对照情况

本文件结构编号	ISO 11490:2023结构编号
1	1
2	2
3	3
4	4
5.1	5.1
5.2	5.3
5.3	5.6
5.4	5.7
5.5~5.8	—
5.9	5.2
5.10	—
5.11	5.4
5.12	5.5
5.13	5.8
5.14	5.9
5.15	5.10
5.16	5.11
6.1	6.1
6.2	6.2
6.3	6.3
6.4	6.4
6.5	6.5
6.6	—
6.7	6.6
6.8~6.9	—
6.10	6.7
7	7
8.1	8.1
8.2.1	8.2

表 A.1 本文件与 ISO 11490:2023结构编号对照情况 (续)

本文件结构编号	ISO 11490:2023结构编号
8.2.2	8.3
8.2.3.1~8.2.3.6	8.4
8.3	—
9.1	9.1
9.2	—
9.3	9.2
10	10
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	附录 A

附 录 B
(资料性)

本文件与 ISO 11490:2023技术差异及其原因

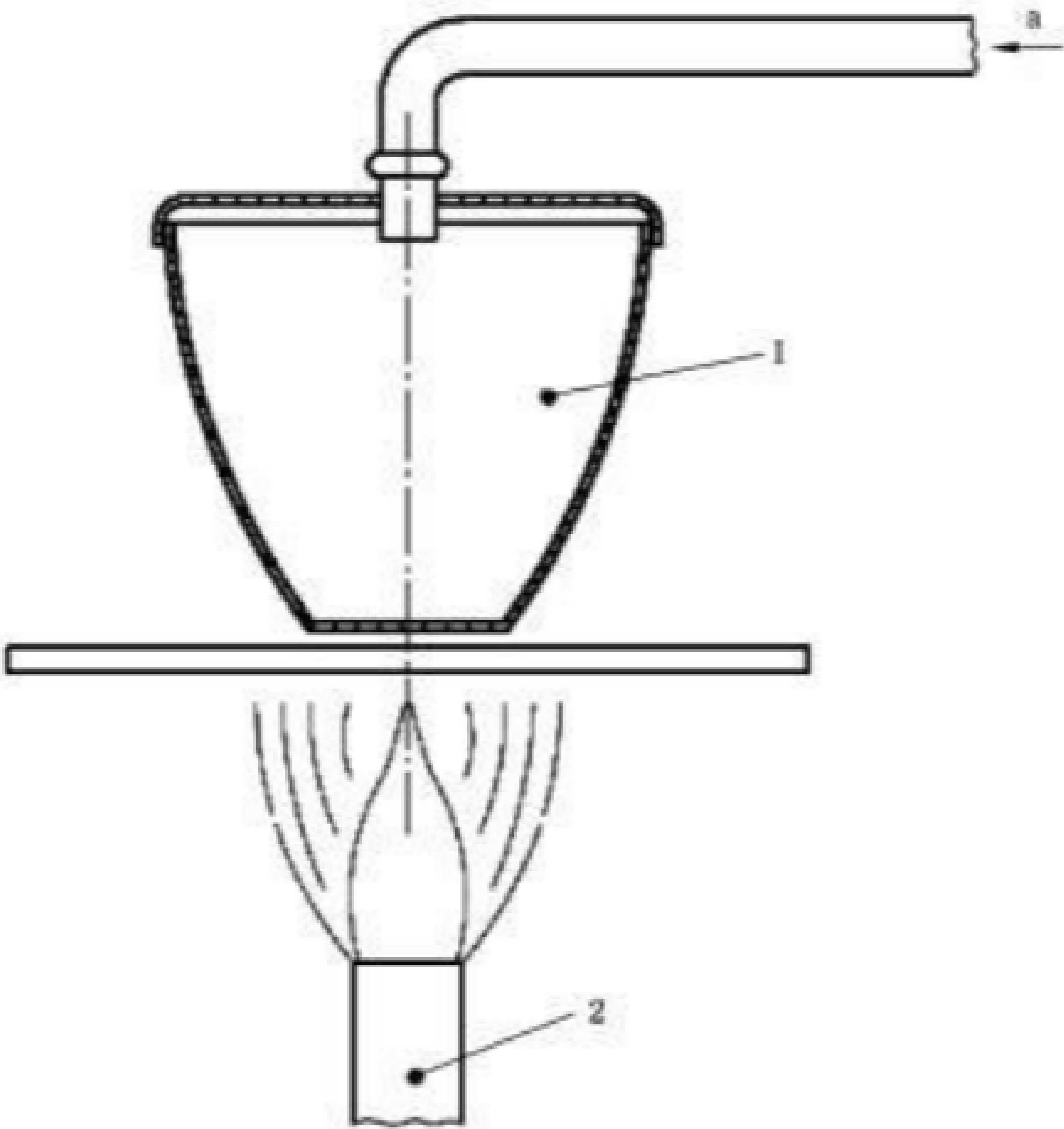
表 B. 1 给出了本文件与 ISO 1490:2023技术差异及其原因的一览表。

表 B. 1 本文件与 ISO 11490:2023技术差异及其原因

本文件结构编号	技术差异	原因
1	删除了对 999‰以上的铂含量测定的方法描述	按照我国国家标准范围的编写要求删除了不属于标准范围的内容
3.1	增加了海绵钯的英文表示	与国内相关标准保持一致
4	增加了通过称量丁二酮肟钯测定钯含量的方法原理	增加了丁二酮肟重量法测重量的另一种检测方法,增加了标准的适用性
5.1、5.2	修改了盐酸和硝酸的质量分数	和我国生产的盐酸和硝酸的质量分数一致
5.5~5.8、5.10	增加了氯化钠溶液、溴酸钠溶液、碳酸氢钠溶液、盐酸溶液	将钯和杂质元素进行分离所需的试剂
6.4	细化了 ICP-OES的仪器要求	便于标准的执行
6.6、6.8、6.9	增加了烘箱、G4砂芯漏斗和精密试纸	通过称量丁二酮肟钯测定钯含量所需的试验仪器设备
6.10	更改了对分析天平的分度值表述,增加了准确度级别要求	符合标准中对分析天平的描述
7	更改为“取样程序按 GB/T 43569 的规定执行”	用修改采用的我国文件代替,便于标准的执行
8.2.3.2、8.2.3.6	增加了按照 GB/T 40114,采用 ICP-OES法测定钯和共沉淀元素的推荐波长,以及恒重的判断标准	便于标准的执行
8.2.3.2	将“也能选择其他的过滤方式,如使用砂芯漏斗进行真空过滤”更改为注	符合我国标准的编写格式
8.2.3.5	将注“将灼烧后盛有海绵钯的坩埚置于干燥器中冷却,然后称取坩埚与海绵钯的总质量。坩埚与海绵钯的总质量减去坩埚的质量,得到海绵钯的质量”更改为条文	符合我国标准的编写格式
8.3	增加了通过称量丁二酮肟钯测定钯含量的方法	该方法为 GB/T 19720—2005 中规定的方法,该方法目前在国内也得到了普遍的应用
9.1	增加了结果小数位数的规定	增加可操作性,便于标准的执行
9.2	增加了通过称量丁二酮肟钯进行钯含量计算的方法	对应 8.3 的计算方法

附 录 C
(资料性)
还原装置示例

图 C. 1 中给出了还原装置的示例。



标引序号说明：
1—坩埚；
2—气焰；
a—气流。

图 C. 1 还原装置

参 考 文 献

[1] 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
