

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»
Кафедра геологии

С.В.ВОРОБЬЁВА

МЕТОДЫ АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ, ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

МЕТОДИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО

Рекоменовано к изданию Редакционно-издательским советом государственного
образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

Оренбург 2004

ББК

В-75

УДК 553.3.071+622.7+669.21/32 : 543.5

Рецензент

доктор химических наук, профессор А.В.Стряпков

Воробьева С.В.

**В-75 Методы анализа металлов платиновой группы, золота и серебра:
Методическое руководство. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 18 с.**

В методическом руководстве охарактеризованы основные методы определения содержаний благородных металлов в разведочных пробах и промышленных продуктах и заводских сплавах. Описан метод определения пробы благородных металлов на пробирном камне.

Методическое руководство предназначено для студентов третьего курса специальности 080100, при изучении дисциплины «Лабораторные методы изучения полезных ископаемых»

© Воробьева С.В., 2004

© ГОУ ОГУ, 2004

Введение

К числу благородных металлов принадлежат золото, серебро и металлы платиновой группы. В группу платины входят платина, рутений, родий, палладий, осмий и иридий.

Золото и серебро с древнейших времён употребляются для изготовления ювелирных украшений и чеканки монет. Платина стала употребляться с XVIII века, с тех пор, когда европейцы начали разрабатывать золотые россыпи Колумбии, и платина извлекалась как попутный металл.

Золото является основным валютным металлом и добывается из собственно золоторудных коренных и россыпных месторождений. Попутно золото добывается при переработке сульфидных медных, свинцово-цинковых и полиметаллических месторождений. В природе золото встречается в самородном виде и обычно содержит примеси серебра, меди, висмута и других металлов в качестве продуктов распада твёрдых растворов. Количество примесей других металлов в самородном золоте превышает порой 15%, достигая иногда 50 %. Наиболее широко в природе распространены теллуристые соединения золота, которые часто представляют основную ценность золотосодержащих руд. Теллуристые соединения золота не дают самостоятельных высоких промышленных концентраций. В сульфидах и некоторых жильных и породообразующих минералах широко распространено тонкодисперсное золото, но такое золото не имеет большого экономического интереса в связи с большой трудностью его извлечения.

Серебро добывается попутно с золотом. Серебряные месторождения, несмотря на большое количество серебряных минералов, в природе встречаются очень редко. Как попутный металл серебро концентрируется в основном в свинцово-цинковых, полиметаллических и золоторудных месторождениях.

Высокие концентрации серебра обычны в комплексных сульфидных месторождениях, отличающихся высокими концентрациями никеля, кобальта, висмута, урана.

Металлы платиновой группы относятся к числу малораспространённых в природе элементов. Концентрации платины и металлов платиновой группы связаны с районами развития ультраосновных и основных изверженных горных пород.

Металлы платиновой группы часто образуют интерметаллические соединения. В природных условиях это редкие минералы, они имеют светло-серый цвет разных оттенков и металлический блеск. Среди минералов наиболее широко распространены *иридистая платина, палладистая платина, осмистый иридий и иридистый осмий*. Довольно часто платина образует интерметаллические соединения с железом и мышьяком. Значительно реже встречаются *сернистые и сурьмянистые соединения металлов платиновой группы*, которые были выявлены в медно-никелевых сульфидных рудах.

Металлы платиновой группы могут встречаться и в виде теллуридов.

С металлами платиновой группы часто химически связано золото: платиновое золото ($AuPt$), родит ($AuRh$), порпецит (Au_5Pd), ауросмирид ($AuJrOs$).

Основным методом точного определения количественного содержания благородных металлов в рудах и рудных концентратах является пробирный анализ /2/.

При пробирном анализе используются большие навески анализируемого вещества. Пробирный анализ позволяет точно определять содержание металла в пробах, где содержание металла не ниже первых единиц (г/т). Однако при анализе бедных руд, с содержанием металла менее 2-3 г/т, наблюдаются большие отклонения в точности определения содержания металла. Поэтому для анализа руд с низким содержанием благородных металлов используют пробирный анализ в комбинации с другими физическими и физико-химическими методами /3/.

Для определения кларковых содержаний благородных металлов применяется радиоактивационный метод и другие радиоактивные методы лабораторного анализа в сочетании с предварительными методами обогащения исходной пробы различными приёмами и способами /3/.

Для анализа проб с высокими содержаниями благородных металлов применяют пробирно-химический метод анализа /3/.

Для выявления благородных металлов в рудах и рудных концентратах исследуются оптические свойства рудных минералов в полированных шлифах /4, 5/. Основное внимание уделяется расшифровке оптических спектров поглощения в области энергии более 3 эВ, находящихся за краем их собственного поглощения. (Для золота и серебра, соответственно при $\lambda = 550$ и 380 нм, $E_\lambda = 2,25$ и 3,26 эВ).

Для определения пробности золота предприняты попытки исследований спектров отражения золота и серебра и их сплавов (Приложение А) в видимой части оптического спектра /6-9/.

Отходы горно-металлургического производства для определения потери благородных металлов анализируют атомно-абсорбционным методом с предварительным химическим разложением проб.

В заводских сплавах высокой степени очистки для определения содержаний золота и серебра применяют спектральные методы (метод испарения, спектрохимический метод).

В аффинированном золоте и серебре для определения микропримесей применяют эмиссионный спектральный анализ.

Для определения серебра в заводских серебряно-золотых сплавах и продуктах горно-металлургического производства наиболее широкое применение получил потенциометрический метод /3/.

Для определения концентраций платиновых металлов в сплавах золота и серебра применяется атомно-абсорбционный метод или эмиссионно-спектральный анализ с применением квантометров (если сплавы содержат более 1 % металлов платиновой группы). Если такие сплавы содержат менее 1% металлов платиновой группы, - применяют спектральный анализ /3/.

1 Физические и химические свойства благородных металлов

Золото – тяжёлый блестящий металл жёлтого цвета. Тонкодисперсное золото меняет цвет – от пурпурового до сине-серого и даже чёрного. Химически чистое золото – мягкий, ковкий металл, способный вытягиваться в тонкие нити. Плотность химически чистого золота равна $19,3 \text{ г/см}^3$. Плотность самородного золота несколько ниже, и колеблется в пределах от 18 до $18,5 \text{ г/см}^3$. При наличии примесей других металлов золото меняет свою окраску. При содержании в золоте значительных количеств серебра (до 25%) цвет приобретает заметный зеленовато-серебристый оттенок, а с увеличением содержания серебра (до 60 %) цвет становится бледным, и при 60 % Ag жёлтый цвет металла исчезает. Медь придаёт золоту красноватый оттенок. Температура плавления золота $1063,4 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения равна $2947 \text{ }^\circ\text{C}$. Примеси серебра и меди делают золото более твёрдым, поэтому сплавление золота с этими металлами придаёт ему большую твёрдость. Сплавление золота с мышьяком, кадмием, висмутом, платиной, теллуром и особенно со свинцом придаёт сплаву хрупкость. Все металлы, образующие сплавы с золотом, имеют более низкие температуры плавления, чем температура плавления химически чистого золота. При нагревании сплавов золота выше температуры плавления золото заметно улетучивается, причём важное значение имеет состав окружающей атмосферы (содержание в ней других химических элементов). Золото в ряду напряжений стоит после водорода и относится к числу наиболее электроположительных металлов. Золото не соединяется с кислородом даже при высокой температуре. Степень окисляемости золота +1; +2; +3. Наиболее устойчивы химические соединения, в которых золото проявляет степень окисления +3. Золото не реагирует на действие разбавленных и концентрированных кислот (соляной, азотной, серной, плавиковой и органических кислот), а также на действие расплавленных щелочей. Растворяется золото в царской водке, в растворах цианидов щелочных металлов и в слабокислых растворах тиомочевины. Растворителями золота являются гидросульфиты и полисульфаты щелочей.

Золото соединяется с хлором, бромом, йодом. В присутствии воды при соединении золота с хлором образуется хлорное золото (AuCl_3). Хлорное золото на свету постепенно разлагается. При температуре выше $100 \text{ }^\circ\text{C}$ хлорное золото легко распадается на хлор и хлористое золото, а выше $220 \text{ }^\circ\text{C}$ – на хлор и металлическое золото. Это используется при извлечении золота из руд методом хлоринации. Способность золота растворяться в присутствии кислорода в растворах цианистого калия и натрия с образованием комплексной соли

$(\text{KAu}(\text{CN})_2$ или $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ используется при извлечении золота из руд методом цианирования /14/.

Золото может быть осаждено из солянокислых растворов сернистым газом, углём, сернокислой солью закисного железа, хлористым оловом, щавелевой кислотой, солянокислым или сернокислым гидразином, гидрохиноном. Из щелочных и кислых растворов химически связанное золото

может быть восстановлено перекисью водорода, муравьиной кислотой, меркаптобензотиазолом, а также путём электродиализа.

Из смесей золото восстанавливается металлами – цинком, алюминием, магнием, железом, теллуром, селеном и амальгамами цинка, свинца и висмута.

Серебро – блестящий металл белого цвета, оно твёрже золота, но мягче меди. Из всех благородных металлов серебро имеет наибольшую отражательную способность и электропроводность. При длительном пребывании на воздухе серебро темнеет и покрывается плёнкой Ag_2S , которая возникает под действием содержащихся в воздухе малых количеств сернистых соединений. Хлор, бром, йод медленно реагируют с серебром даже при комнатной температуре.

Плотность серебра при 20 °С составляет 10,50 г/см³. Температура плавления серебра – 960,5 °С, температура кипения равна 2212 °С. При температуре 850 °С серебро начинает улетучиваться. Серебро в расплавленном состоянии поглощает до 22 объёмов кислорода, который начинает выделяться при застывании расплава и вызывает его вздутие и разбрызгивание, а также наросты в затвердевшем металле. Присутствие в металлическом серебре окиси серебра вызывает летучесть серебра задолго до перехода металла в расплавленное состояние. Велики потери серебра в присутствии хлора и других легколетучих веществ.

Галоидные соединения серебра малорастворимы.

Химическая связь атомов серебра и золота в сплаве определяется энергией диссоциации молекул исходного вещества. Свободные атомы золота и серебра и атомы, связанные в кристаллах и сплавах с различным содержанием серебра, имеют разные схемы резонансных электронных переходов, а следовательно и яркость спектральных линий в спектрах ионизации /16/.

Серебро и золото имеют разные потенциалы ионизации и энергию сродства к электрону и соответственно разные электроотрицательности.

Степень окисления серебра в его соединениях составляет преимущественно +1. В комплексных соединениях более устойчиво двухвалентное серебро. Известны трёхвалентные соединения серебра.

Металлическое серебро не растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах, а концентрированная серная кислота растворяет серебро при нагревании. Разбавленная и концентрированная азотная кислота растворяет серебро с образованием нитрата серебра. В соляной кислоте на серебре образуется защитная плёнка трудно растворимого хлористого серебра (характерная качественная реакция на серебро).

Металлическое серебро растворяется в цианистых щелочах, а его соединения – в аммиачных и тиосульфатных растворах.

Серебро соединяется с ртутью, образуя серебряную амальгаму.

Металлы платиновой группы устойчивы по отношению к химическому воздействию кислот, щелочей, различных реагентов, но всё же они способны в определённых условиях растворяться и взаимодействовать с кислотами, щелочами и летучими компонентами.

Палладий растворяется в горячей азотной кислоте, а платина (и палладий) – в смеси соляной и азотной кислот (но такая смесь на рутений слабо действует и ещё слабее – на родий и иридий).

Металлы платиновой группы можно сплавлять с оловом, свинцом, висмутом, цинком, медью. После сплавления они растворяются в кислотах. Металлы платиновой группы в присутствии окислителей сплавляются со щелочами, образуя растворимые в воде и кислотах соединения.

Металлы платиновой группы обладают большой склонностью к комплексообразованию. В своих соединениях металлы платиновой группы проявляют различную степень окисления.

2 Общая классификация руд, содержащих благородные металлы, для целей лабораторных исследований

Руды, содержащие золото и серебро, и поступающие на пробирный анализ, классифицируют в зависимости от их минералогического состава. На основании минералогического изучения руды разделяют на следующие классы /3/:

I класс. Руды, не имеющие восстановительной или окислительной способности: содержат незначительные количества сульфидов, арсенидов, антимонидов и теллуридов или вообще их не содержат; к ним относятся руды с кварцевой, силикатной, карбонатной и глинистой жильной массой.

II класс. Руды, обладающие восстановительной способностью: содержащие сернистые, сурьмянистые, мышьяковистые соединения и различные органические вещества. Такие руды требуют применение специальных методов плавки.

III класс. Окисленные руды: содержат высшие окислы железа и марганца.

IV класс. Руды, требующие специальной предварительной подготовки: содержащие значительные количества сульфидов, теллуридов, арсенидов, антимонидов; селенистые руды; руды со значительными примесями хрома, железа, никеля, кобальта.

Руды, содержащие металлы платиновой группы обычно представлены:

1) медно-никелевыми сульфидными рудами обычно с низкими содержаниями платины и палладия;

2) концентратами – продуктами обогащения коренных и россыпных месторождений платины;

3) продуктами обогащения первичных шламов, полученных при электролизе черновой меди и никеля; эти продукты обычно содержат значительное количество примесей тяжёлых металлов, осложняющих проведение пробирного анализа.

3 Пробирный анализ

Пробирный анализ /2, 3/ основан на свойстве расплавленного металлического свинца хорошо растворять благородные металлы с получением легкоплавких сплавов. Для последующего отделения благородных металлов от свинца используют процесс купелирования, который заключается в отделении благородных металлов от свинцового сплава.

В общем виде пробирный анализ проводится по следующей схеме:

- 1) шихтование;
- 2) тигельная или шерберная плавка на свинцовый сплав;
- 3) купелирование;
- 4) взвешивание королька;
- 5) квартование (при необходимости);
- 6) разваривание королька;
- 7) промывка, сушка, прокаливание корточка;
- 8) взвешивание корточка.

Анализируемая руда обычно состоит из ценной части и пустой породы.

В качестве коллекторов (собирателей) благородных металлов при пробирном анализе используют глёт (PbO), реже сурик (Pb_3O_4), уксуснокислый свинец $Pb(CH_3COO)_2$, плюмбит ($N_2O \cdot PbO$).

В процессе плавки эти коллекторы восстанавливаются до металлического свинца. В специальных случаях в качестве коллекторов используют другие металлы (медь, никель, олово) и их сплавы.

Коллекторами благородных металлов в корольках, получающихся в процессе плавки, являются зерненный (пробирный) свинец (температура плавления $960,5^\circ C$), металлическая медь (температура плавления $1083^\circ C$), а также никель и олово.

Первая стадия пробирного анализа состоит из взятия навески и приготовления *шихты* для плавки на свинцовый сплав. Тонкоизмельченную пробу массой 400-500 г тщательно перемешивают, разрыхляют и взвешивают на технических весах первого класса /17/. Затем взвешивают восстановитель с точностью до 0,01 г. Смешивают навеску руды, окись свинца (глёт) и восстановитель, потом добавляют *флюсы* – соду, буру и измельчённое обыкновенное оконное стекло.

При обжиге приготовленной шихты происходит окисление и удаление летучих компонентов. Окислителями служат кислород воздуха, селитра, глёт, сурик. Селитра (KNO_3) одновременно является и основным флюсом. Большое количество селитры вызывает бурное кипение и поэтому во избежание потерь при вскипании пробы плавку следует вести медленно и осторожно. Для обеспечения тесного контакта с рудой глэта и флюсов шихту предварительно перемешивают с помощью лабораторных механических перемешивателей. Зашихтованную пробу высыпают в бумажный кулёк, покрывают крышкой (предохраняющей пробу от доступа воздуха) из смеси буры и кальцинированной соды толщиной 2-6 мм и подвергают тигельной плавке.

Если проба содержит большое количество примесей, производят шерберную плавку. (В процессе шерберной плавки примеси окисляются и переходят в шлак). После окончания плавки затвердевший свинцовый сплав отделяют от шлака, отковывают молотком на наковальне, придавая форму куба, и взвешивают. Если масса сплава, полученного тигельной плавкой превышает 30-35 г, то сплав содержит примеси и его очищают шерберной плавкой.

В результате тигельной плавки наряду со свинцовым сплавом и шлаком, в случае неудачной плавки, могут образоваться *штейн* и *шпейза*.

Свинцовый сплав должен быть светлым, мягким, ковким и легко отделяться от шлака. Но если свинцовый сплав твёрдый и хрупкий или масса его превышает 35 г, то в нём присутствуют примеси. Твёрдость свинцового сплава указывает на присутствие в нём меди, мышьяка, сурьмы, олова, никеля и других металлов, а хрупкость – на наличие серы, сурьмы, мышьяка.

Шлак тигельной плавки должен быть однородным и не содержать частиц неразложившейся руды и включений свинца. Цвет шлаков зависит от состава шихты и служит показателем присутствия в шихте тех или иных металлов. Хороший шлак при удачной плавке имеет небольшую плотность и хорошо отделяется от свинцового сплава.

Шпейза представляет собой сплав арсенидов или антимонидов, получающихся в процессе плавки руд и концентратов, содержащих сурьму и мышьяк. Шпейза в процессе плавки располагается над свинцовым сплавом и прочно к нему прирастает.

Штейн образуется в процессе плавки сульфидных руд и представляет собой сплав сульфидов типа $\text{FeS} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$.

Штейн и шпейза растворяют некоторое количество золота и серебра.

В результате тигельной или шерберной плавки получают свинцовый сплав, в который извлекаются благородные металлы. Затем производят *купелирование* (окислительное плавление свинцового сплава на *капели* в камерной или муфельной печи при температуре 850-900° С).

Для осуществления процесса купелирования применяют пористые сосуды – *капели*, которые имеют минеральные перегородки, проницаемые для расплавленного глѐта и непроницаемые для свинца и благородных металлов. Применяют костяные, цементные, магнезитовые капели.

В процессе купелирования свинец окисляется до окиси свинца, большая часть которой (до 98,5%) всасывается пористой массой капели, а остальная часть – испаряется. Окись свинца энергично окисляет неблагородные металлы, находящиеся в сплаве, растворяет окислы и вместе с ними поглощается капелью, а благородные металлы в виде *королька* (слитка) остаются на капели. Некоторые потери благородных металлов при купелировании происходят в результате их улетучивания при высоких температурах. Значительно влияет на потери золота при купелировании содержание серебра и соотношение между золотом и серебром в сплаве. Серебро при купелировании защищает от повышенных потерь (чем больше серебра, тем меньше потери золота). Примеси меди, теллура, селена, цинка, мышьяка, сурьмы, железа, олова, висмута, марганца, молибдена, содержащиеся в свинцовом сплаве, также повышают

потери золота при купелировании. Во избежание потерь благородных металлов при купелировании разработаны методы пробирного анализа благородных металлов, исключая процесс купелирования частично или полностью из схемы пробирного анализа, что создаёт необходимые предпосылки для получения более достоверных балансов благородных металлов в исследуемых пробах /3,18/.

В результате купелирования получают сплавы благородных металлов (корольки). Полученные корольки растворяют в кислотах. (Обычно пользуются азотной кислотой).

Для успешного разделения золота и серебра в кислоте производится квартование: королёк завёртывают с необходимым количеством серебра в свинцовую фольгу массой 3-5 г и этот пакет опускают в квартовочную капель). В некоторых случаях серебро вводят в шихту в виде раствора азотнокислого серебра.

После разделения золота и серебра получают *золотую корточку*. Золотую корточку прокаливают. Остывшую золотую корточку взвешивают на пробирных весах с чувствительностью 0,01 мг.

Платина по своим свойствам при коллектировании близка золоту и серебру. Пробирное коллектирование металлов платиновой группы в свинцово-серебряном, медном и медно-никелевом коллекторах описана в специальных работах. Применение этих видов коллекторов позволяет повысить извлечение металлов-спутников платины.

В пробирном анализе применяют специальные методы плавки золотосодержащих кварцевых сульфидных руд и огарков на так называемый железо-натриевый шлак /2/. При плавке на железо-натриевый шлак используется либо чистая окись железа, либо окисленная железная (гематитовая) руда.

Для анализа платиновых руд с низким содержанием платиновых металлов используют комбинированные методы пробирного анализа: пробирно-спектральное определение платины, палладия, золота из золотосеребряного королька и пробирно-химико-спектральное определение родия, иридия, рутения из медного и медно-никелевого коллекторов. Для анализа проб с высоким содержанием металлов платиновой группы применяют пробирно-химический метод анализа /3/.

4 Комбинированные физические и физико-химические методы анализа

Для определения металлов платиновой группы в пробах сульфидных медно-никелевых руд с малым ($n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-8}\%$) их содержанием, при значительном содержании в этих пробах меди, никеля, железа, наибольшее применение получил *эмиссионный спектральный анализ* в сочетании с эффективными методами, позволяющими определять металлы платиновой группы и концентрировать их из больших навесок /3, 19, 20/.

Для определения платины, палладия и золота используют пробирный анализ и коллектирование благородных металлов в свинцово-серебряном сплаве с последующим спектральным определением из серебряного королька /3/.

Для определения благородных металлов в хвостах, остающихся при цианировании руд и рудных концентратов, широкое распространение получил атомно-абсорбционный анализ (и в экстракционном варианте) /3, 21/. Для прямого определения благородных металлов в порошковых и солевых пробах атомно-абсорбционным способом разработаны схемы с применением атомизатора, включающего печь-пламя, дугу переменного тока и последующий искровой разряд с абсолютной чувствительностью 10^{-8} г для навесок массой 1 г с коэффициентом вариации 7-10%. Для анализа металлических сплавов рекомендуется /2/ использовать искровой разряд. При этом образуются пары и аэрозоль, которые вдуваются в пламя. (Чувствительность определения золота проверена на золотых корольках и составила $10^{-3}\%$ с коэффициентом вариации 4-8%). При решении ряда технологических задач по определению благородных металлов применяется атомно-флуоресцентный метод анализа /3, 23/, электрометрические методы /3, 24/, титриметрические методы /3/, спектральные методы /25, 26/.

Для анализа сложных сплавов и растворов, содержащих малые концентрации благородных металлов применяют методы предварительного отделения и концентрирования благородных металлов. Такие методы разработаны для золота /28/ и основаны на восстановлении золота до элементарного состояния или до получения соединений соответствующего состава, не содержащих избытка осадителей (FeSO_4 , SO_2 , щавелевая кислота, гидразин, аскорбиновая кислота, фосфорноватистая кислота, гидрохинон, Na_2S и др.).

Отделение и концентрирование золота возможно с использованием носителей, среди которых можно использовать активированный уголь разных марок, спирты, кетоны, различного рода эфиры, амины, серусодержащие соединения (сульфиды, сульфоксиды, сульфоны), дитизон, диантипирилпропилметан и ряд других органических реагентов.

Для анализа платиновых металлов в продуктах гидрометаллургического и пирометаллургического циклов /14, 22/ переработки руд и рудных концентратов применяют пробирный метод и спектральное определение

платины, палладия, золота из серебряного королька. (Количественный спектральный анализ проводится с использованием эталонных образцов на медной основе /3, 20, 27/). Содержание родия в серебряных корольках устанавливается методом атомной спектрофотометрии (в связи с неоднородностью распределения родия в серебряном корольке вследствие ограниченной его растворимости в серебре, особенно при анализе материалов с малым соотношением родия к платине и к палладию).

Для определения рутения и осмия используют *спектрофотометрический метод* /3, 29/.

В медных и никелевых шлаках благородные металлы определяют *радиоактивационным методом* (в пробу вводят радиоактивные изотопы золота и палладия с известной удельной активностью и осуществляют радиохимическую очистку по разработанной схеме /30/.

При анализе благородных металлов практическое значение получили радиоактивные изотопы: для золота с массовыми числами 197, 198, для серебра - 110, для иридия - 193.

Для золота известны изотопы с массовыми числами 183-201, однако стабилен только изотоп ^{197}Au . Для серебра известны изотопы с массовыми числами 102-117, но стабильны два изотопа с массовыми числами 107 и 109 /31/. В природе радиоактивные изотопы неустойчивы. Искусственные радиоактивные изотопы получают в результате ядерных реакций и их легко обнаружить по излучению специальными приборами-счётчиками (поэтому радиоактивные изотопы - «меченые атомы», получили широкое использование для изучения механизма химических реакций).

Платина, палладий, родий, осмий, иридий также имеют радиоактивные изотопы /31/.

В промышленных цианистых и тиомочевинных растворах золотоизвлекательных фабрик низкие содержания золота определяют с помощью фотоколориметрических методов /32/.

Для определения палладия в сплавах в присутствии платины применяются титриметрические и гравиметрические методы /3, 33, 34/.

5 Определение сплавов благородных металлов на пробирном камне

Пробу благородного металла (в самородках, в сплавах, в ювелирных изделиях) можно определить с помощью пробирного камня .

Пробирный камень изготавливают из специальных сортов кремниевых сланцев чёрного цвета, имеющих мелкозернистое строение. Пробирный камень твёрдый и обладает высокой химической стойкостью по отношению к кислотам и их смесям.

Определение пробы на пробирном камне осуществляют следующим образом. На поверхность камня наносят испытуемым металлом (сплавом) однородную полоску длиной 15-20 мм и шириной 2-3 мм. Если кусочки анализируемого материала мелкие черту натирают с помощью деревянной палочки, а если крупные – черту натирают разными частями этих кусочков. Рядом с этой чертой наносят такую же полоску пробирной иглой из различных сплавов золота, серебра, платины. Нанесённые полоски с помощью стеклянной палочки смачивают поперёк соответствующим реактивом, в результате чего через 15-20 секунд на черте появляется пятно. По интенсивности окраски этого пятна и пятна на полоске эталонной пробирной иглы судят о пробе испытуемого металла (сплава) /Приложение Б/.

Если реактив полностью растворяет полоску испытуемого металла (сплава), то считается, что он не является драгоценным.

Пробирные иглы готовят из самородного золота с заранее определённым содержанием серебра и металлов платиновой группы.

К числу применяемых реагентов относятся: хлорное золото (для опробования сплавов с содержанием золота до 600-й пробы) и кислотные реактивы (для опробования образцов от 375-й до 958-й пробы).

Для определения серебра применяют: раствор двуххромовокислого калия (для изделий и сплавов ниже 600-й пробы) и растворы азотнокислого серебра различных концентраций.

Для анализа высокопробной платины можно применять раствор йодистого калия и кислотный реактив. Для низкопробных изделий – раствор двуххромовокислого калия.

Концентрацию пробирных реактивов периодически проверяют с помощью пробирных игл.

При визуальных определениях благородных металлов в сплавах и ювелирных изделиях можно пользоваться методом капельных реакций, позволяющим по характерным цветовым оттенкам установить наличие благородных металлов.

На *платиновый сплав* выше 950-й пробы реактив «йодистый калий» не оказывает действия. При испытании платинового сплава на пробирном камне с помощью указанного реактива (1,0 н. КJ; 7,5 мл HCl; 2,5 мл HNO₃) пробирный камень нагревают до 70-80 ° С на электрической плитке или газовой горелке через асбестовую сетку. Затем на исследуемую полоску, оставленную сплавом

на пробирном камне, при помощи стеклянной палочки наносят несколько капель реактива “йодистый калий” так, чтобы капли соединялись между собой. Царская водка, входящая в состав реактива, растворяет платину на полоске, оставленной на пробирном камне с образованием платинохлористоводородной кислоты (H_2PtCl_6), которая с ионами калия образует хлороплатинат калия (K_2PtCl_6) жёлтого цвета, практически нерастворимый при больших концентрациях ионов калия. Избыток реактивов испаряется и на полоске образуется жёлтое пятно. Если в состав сплава входит иридий – образуются цветные пятна с коричневым оттенком, вследствие образования хлороиридата калия (K_2IrCl_6) чёрного цвета, изменяющего окраску хлороплатината калия. При содержании в платиновом сплаве родия на полосках образуются грязно-зелёные пятна (за счёт выделения гидрата двуокиси родия). Следует избегать перегрева пробирного камня во избежание изменения окраски цветного пятна. Наиболее интенсивно окрашенные пятна образуются на хорошо просушенных полосках, при этом следует помнить, что снимать реактив фильтровальной бумагой нельзя (во избежание нарушения окраски цветного пятна).

Палладиевые сплавы испытывают на пробирном камне реактивом, состоящим из царской водки и 10%-ного раствора КJ. Образуется красное пятно хлоропалладата калия. Но если в платиновом сплаве присутствуют другие металлы – красного пятна не образуется.

Список использованных источников

- 1 Маренков Е.А. Справочник пробирера. – М.: Госфиниздат, 1953. – 230с.
- 2 Плаксин И.Н. Опробование и пробирный анализ. – М.: Metallurgizdat, 1947. – 267с.
- 3 Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Справочник. – М.: Metallurgiya, 1978. – 431с.
- 4 Безсмертная М.С., Чвилёва Т.Н. и др. Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твёрдости. – М.: Недра, 1973. – 222с.
- 5 Мурзуванов В.Л., Муратов Э.М. К методике определения отражательной способности рудных минералов. / Минералогия и геохимия Казахстана и Рудного Алтая. – Алма-Ата: Наука Каз.ССР, 1971.
- 6 Косяк Е.А., Изюмский С.И. Интерпретация спектров отражения золотосеребряных сплавов. // Известия АН Каз.ССР. Серия геологическая, 1982, № 1.
- 7 Косяк Е.А., Ельцова В.И. Оптический метод определения пробности золота. Спектры отражения золотосеребряных сплавов. / Аналитические методы изучения вещественного состава пород и руд при геохимических исследованиях. – Алма-Ата, 1975, вып.1.
- 8 Муратов Э.М. Определение пробности золота по показателю отражения в фиолетовой части спектра. // Известия АН Каз.ССР. Серия геологическая, 1966, № 1, с.64-67.
- 9 Зайдель А.Н. и др. Таблицы спектральных линий. – М.: Наука, 1969.
- 10 Звягинцев О.Е. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. – М.: Metallurgizdat, 1945. – 295с.
- 11 Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. – М.: Наука, 1973. – 263с.
- 12 Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. – М.: Наука, 1975. – 260с.
- 13 Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. – 613с.
- 14 Обогащение, гидрометаллургия и методы анализа руд благородных и цветных металлов. – М.: Изд.ЦНИГРИ, 1972 (Труды ЦНИГРИ, 1972, вып.102).
- 15 Гейдон А. Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул. – М.: ИЛ, 1949.
- 16 Бодзяк П.Г. и др. Оптические электронные переходы в золоте. // Радиотехника и электроника, 1975, т.20, № 12.
- 17 Лабораторные весы и массоизмерительные установки. Каталог завода «Госмер». – Л.: Внешторгиздат, 1975. – 107с.
- 18 Бегби Э.Е. Пробирное искусство. – М.: ОНТИ НКТП СССР, 1937. – 291с.
- 19 Зайдель А.Н. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. – Л. – М.: Физматгиз, 1960. – 686с.

20 Прогрессивные методы отбора и анализа проб руд и технологических продуктов (Тезисы докладов к III Всесоюзному научно-техническому семинару работников пробирно-аналитических лабораторий). – М.: Цветметинформация, 1975.

21 Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. – М.: Мир, 1975. – 355с.

22 Плаксин И.Н. Metallургия благородных металлов. – М.: Metallургиздат, 1943. – 366с.

23 Приборы и автоматизированные системы управления производственными процессами в цветной металлургии. – М.: Изд. ВНИКИ ЦМА, 1971, с.84-92.

24 Общие вопросы химии и анализа благородных металлов. – М.: Цветметинформация, 1967.

25 Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. – М.: Metallургиздат, 1960.

26 Материалы третьего уральского совещания по спектроскопии. – Свердловск: Metallургиздат, 1962, с.91-92.

27 Сборник материалов по технической информации и обмену опытом. – М.: Изд. ОБТИ Главзолото, 1955, вып.44-45, с.32-60.

28 Девятое Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов. – Красноярск, 1973.

29 Хвостова В.П. Изучение состояния рутения и осмия в водных растворах и определение этих элементов в природных и промышленных объектах: Автореферат дисс. М., 1974.

30 Активационный анализ благородных металлов. Ташкент: ФАН, 1970.

32 Методы химического анализа минерального сырья. М.: Госгеолтехиздат, 1963. Вып. 7. -70с.

33 Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование: Перевод с немецкого. М.:Химия, 1970. -360с.

34 Анализ и технология благородных металлов. //Труды 8-го совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. –М.; Metallургия, 1971.

Приложение А (справочное)

Кривые изменения коэффициента отражения (R) серебра, золота и их сплавов в зависимости от длины волны света

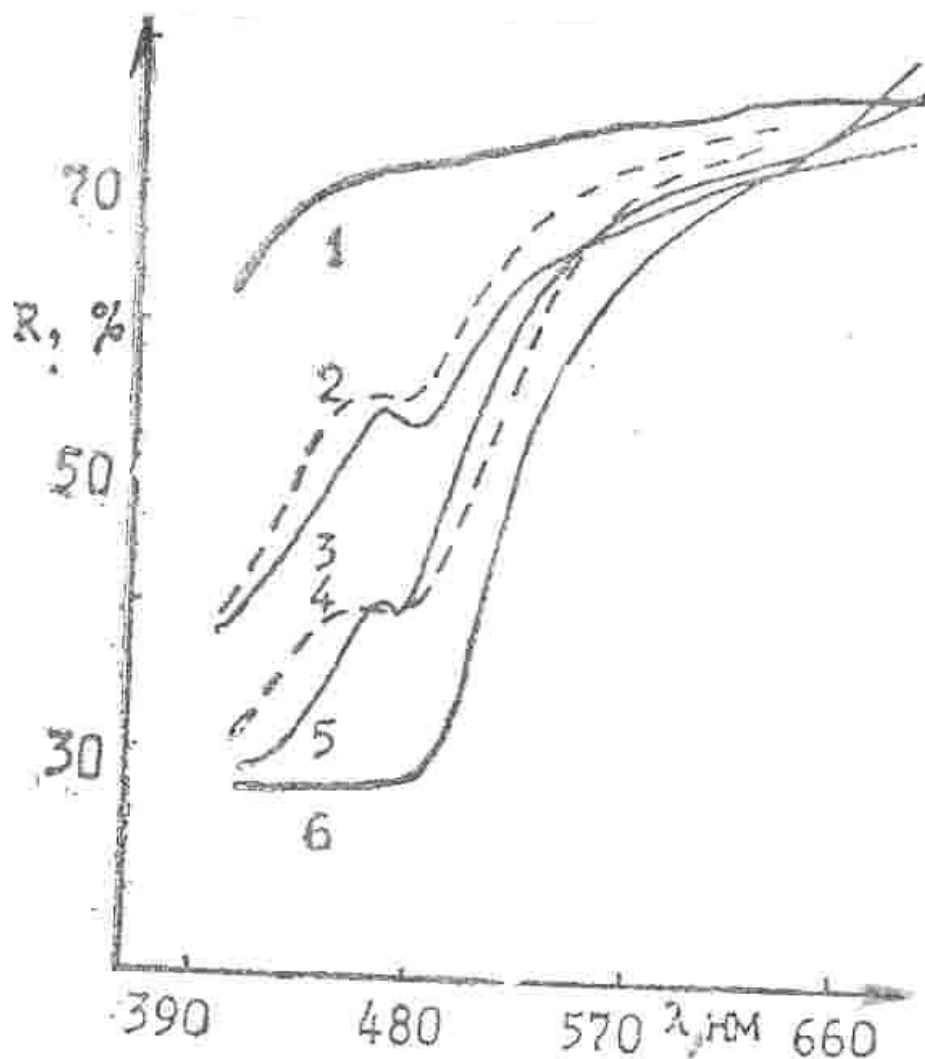


Рисунок А.1 - Кривые изменения R : 1 — чистого серебра; 2,3 — сплава с 50% содержанием серебра; 4, 5 — сплава с 20% содержанием серебра; 6 — чистого золота; 1, 3, 5, 6 — измеренные кривые; 2, 4 — рассчитанные кривые.

Приложение Б

(справочное)

Цветные оттенки металлов и сплавов, получающиеся на пробирном камне при действии раствора хлорного золота

Таблица Б.1

Анализируемый металл (сплав)	Цвет металла (сплава)	Цветное пятно, образующееся на пробирном камне от действия раствора хлорного золота	Время образования пятна
Чистое серебро и высокопробные серебряные сплавы	Белый	Густой тёмно-зелёный	Моментально
Алюминий	Белый	Жёлтый (с выделением пузырьков газов), постепенно чернеющий	Моментально
Олово	Белый	Жёлтый (с выделением пузырьков газов), постепенно чернеющий	Через 30-40 сек
Платина	Серовато-белый	Пятно не образуется	-
Цинк	Серовато-белый	Жёлтый (с выделением пузырьков газа), быстро чернеющий	Моментально
Свинец	Синевато-серый	Грязно-жёлтый	Моментально
Чистое золото и его высокопробные сплавы с серебром	Жёлтый	Пятно не образуется	-
Низкопробные (ниже 583-й пробы) сплавы золота с серебром	Бледно-жёлтый	Каштановый до тёмного (в зависимости от пробы золота)	Довольно быстро
Латунь	Жёлтый	Чёрный (чернильный)	Моментально
Низкопробный сплав серебра с медью	Беловато-жёлтый	Чёрный	Моментально
Высокопробный сплав (выше 583-й пробы) золота с медью	Красный	Пятно не образуется	-
Низкопробный сплав золота с медью	Красный	Золотистый до каштанового (в зависимости от пробы золота)	Довольно быстро
Медь	Красный	Чёрный (чернильный)	Моментально